

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5154932号  
(P5154932)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 25/24 (2006.01)

C O 3 C 25/02 B

G O 2 B 6/44 (2006.01)

G O 2 B 6/44 3 O 1 A

G O 2 B 6/44 3 O 1 B

請求項の数 4 (全 17 頁)

|               |                               |           |                          |
|---------------|-------------------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2007-530482 (P2007-530482)  | (73) 特許権者 | 397068274                |
| (86) (22) 出願日 | 平成17年9月8日 (2005.9.8)          |           | コーニング インコーポレイテッド         |
| (65) 公表番号     | 特表2008-512334 (P2008-512334A) |           | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148      |
| (43) 公表日      | 平成20年4月24日 (2008.4.24)        |           | 31 コーニング リヴァーフロント プ      |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2005/031854             |           | ラザ 1                     |
| (87) 国際公開番号   | W02006/029202                 | (74) 代理人  | 100079119                |
| (87) 国際公開日    | 平成18年3月16日 (2006.3.16)        |           | 弁理士 藤村 元彦                |
| 審査請求日         | 平成20年7月15日 (2008.7.15)        | (72) 発明者  | マッカーシー ケビン アール           |
| (31) 優先権主張番号  | 10/937,069                    |           | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148      |
| (32) 優先日      | 平成16年9月8日 (2004.9.8)          |           | 45 ホースヘッズ ティフトアヴェニュー 302 |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       | (72) 発明者  | ベーカー リンダ エス              |
|               |                               |           | アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148      |
|               |                               |           | 01 アディソン マトンヒルロード 330    |
|               |                               |           | 最終頁に続く                   |

(54) 【発明の名称】 ゲル化速度の早い一次コーティング材を含んだコーティングされた光ファイバ及び光ファイバコーティングシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コーティングされた光ファイバであって、コア及びクラッドを有する光ファイバと、前記光ファイバを包含する一次コーティング材と、からなり、

前記一次コーティング材は約 5 M P a 以下のヤング率を有し、

前記一次コーティング材は紫外線強度 3 . 4 m W / c m <sup>2</sup> においてゲル化時間が約 1 . 4 秒より短い一次硬化組成物の硬化反応品であり、

前記一次硬化組成物は、

3 0 0 0 ダルトンから 1 5 0 0 0 ダルトンの間の分子量を有するポリエーテル・ウレタン・アクリレート・オリゴマと、

エトキシ化されたアクリレート、エトキシ化されたアルキルフェノール・モノアクリレート、プロピレンオキサイドアクリレート、n - プロピレンオキサイドアクリレート、i s o - プロピレンオキサイドアクリレート、単官能基のアクリレート、多官能のアクリレート、及びそれらの組合せから選択されたモノマと、

光開始剤と、

5 乃至 4 0 重量 % の濃度の単官能基の脂肪族エポキシ・アクリレート・モノマ及び 2 乃至 4 0 重量 % の濃度の N - ビニルアミドモノマの少なくとも一方と、

を含むことを特徴とする光ファイバ。

【請求項 2】

前記一次硬化組成物は紫外線強度 3 . 4 m W / c m <sup>2</sup> においてゲル化時間が約 1 . 2 秒

より短いことを特徴とする請求項 1 に記載のコーティングされた光ファイバ。

【請求項 3】

前記一次コーティング材は約 1 . 5 M P a より低いヤング率を有することを特徴とする請求項 1 に記載のコーティングされた光ファイバ。

【請求項 4】

前記一次硬化組成物は少なくとも約 1 5 0 % / 秒の F T I R によって測定される分光学的硬化速度を有していることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティングされた光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は概して光ファイバに関し、特に光ファイバのコーティングシステム及びコーティングされた光ファイバに関する。

【背景技術】

【0002】

光ファイバは電気通信の分野において益々重要な役割を担ってきており、しばしば既存の銅線に置き換えられている。この傾向は電気通信の全ての分野に大きな影響を及ぼしており、送信されるデータ量が著しく増大している。特に主要都市及び家庭迄のファイバ (fiber-to-the-home) の用途において光ファイバの使用が更に増加することが予想される。なぜならば、ローカルなファイバネットワークは、増え続ける音声、映像、及びデータ信号量を居住用及び商業用顧客に送信するのに不足しているからである。更に、家庭や商業用のファイバの使用は内部データ、音声、及び映像通信用の回路網が開始していることを前提としており、それが増加することが期待されている。

20

【0003】

光ファイバは典型的にはガラスによって作成され、通常はポリマ一次コーティング材及びポリマ二次コーティング材を有している。一次コーティング材 (内側一次コーティング材としても知られている) は、典型的にはガラスファイバに直接塗布され、硬化されたときにガラスファイバを包含する柔軟な、弾性の、適合した材質を形成する。一次コーティング材は低ヤング率 (Young's modulus) を有し、衝撃バッファとして機能して曲げ、ケーブル布線又はスプール処理の際にガラスファイバを保護する。二次コーティング材 (外部一次コーティング材としても知られている) は一次コーティング材の上に塗布され、強靱な保護用外部層として機能し、これは加工、取り扱い及び使用の際にガラスファイバが損傷するのを防止する。

30

【0004】

光ファイバの需要が増大するにつれて、これを製造するプロセスを改善する要望が生じている。光ファイバ産業における一般的な傾向に光ファイバを早い速度で引き出す要望があり、これによって光ファイバ製造プラントの処理能力が増大する。しかしながら、引き出し速度はファイバの保護に使用される従来のポリマコーティングの硬化ステップによって速度律速となっている。光ファイバのコーティングが最大コーティング引き出し速度を超えて行なわれた場合、硬化したコーティング材に欠陥が存在することになる。標準の光ファイバコーティング硬化プロセスを用いて高い引き出し速度で完全に硬化可能な光ファイバコーティングに対する要望がある。

40

【発明の開示】

【0005】

本発明の一実施例によるコーティングされた光ファイバは、コア及びクラッドを有する光ファイバと、紫外線強度  $3.4\text{mW}/\text{cm}^2$  においてゲル化時間が約 1.4 秒より短い一次硬化組成物の硬化反応品であり、約 5MPa 以下のヤング率を有し、前記光ファイバを包含する一次コーティング材と、を有している。

【0006】

本発明の他の実施例は光ファイバのコーティング方法に関し、該方法は、裸の光ファイ

50

バを提供するステップと、前記光ファイバに $3.4\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度において約1.4秒より短いゲル化時間を有する一次硬化組成物をコーティングするステップと、前記一次硬化組成物を硬化して前記光ファイバを包含する約5MPaより低いヤング率を有する一次コーティング材を形成するステップと、からなる。

【0007】

本発明の他の実施例は紫外線強度 $3.4\text{mW}/\text{cm}^2$ においてゲル化時間が約1.4秒より短い硬化性組成物に関し、硬化性組成物の硬化反応品は実質的にヤング率が約5MPaより低い。

【0008】

本発明のコーティングされた光ファイバ、方法及び硬化性組成物は結果的に従来のコーティングされた光ファイバ、方法及び硬化性組成物に対して数多くの利点を有している。例えば、本発明の硬化性組成物は高速で硬化せしめることが可能であり、よって欠陥のないコーティングされた光ファイバが提供され、当業者であれば光ファイバ製造プロセスの処理能力を増加することが可能となる。

【0009】

本発明の更なる特徴や利点が以下の詳細な説明に記載されており、詳細な説明からある程度は等業者において明らかであるか、若しくは本発明に記載されている詳細な説明、その特許請求の範囲及び添付図面に従って実施することによって理解できるであろう。

【0010】

前述の一般的な記載及び以下の詳細な説明は共に本発明の単なる例示であって、クレームされている本発明の性質及び特徴を理解するための概説すなわち構想を提供することが企図されていることに留意すべきである。

【0011】

添付している図面は本発明の更なる理解の提供のために包含されており、本明細書に組み入れられてその一部を構成している。図面は縮尺比に従って縮小される必要がなく、明瞭化のため種々の構成要素のサイズは変形されていることがある。図面は本発明の1以上の実施例を示しており、詳細な説明と共に本発明の原理及び働きの説明がなされている。

【実施例】

【0012】

本発明の一実施例はコーティングされた光ファイバに関する。コーティングされた光ファイバの例が図1に略断面図で示されている。コーティングされた光ファイバ20はコア24及びクラッド26からなる光ファイバ22と、該光ファイバを包含する一次コーティング材30とを含んでいる。コーティングされた光ファイバ20は更に一次コーティング材30を包含する二次コーティング材32を含んでいる。図1のコーティングされた光ファイバにおいては、一次コーティング材30は光ファイバの表面に直接塗布され、二次コーティング材32は一次コーティング材の表面に直接塗布される。当業者であれば理解するように、本発明の代替例においては、他の薄い（例えば、厚みが $10\mu\text{m}$ より薄い）コーティング層が光ファイバと一次コーティング材との間、及び/又は一次コーティング材と二次コーティング材との間に形成されても良い。

【0013】

当業者において良く知られているように、光ファイバ22はコーティングされていない光ファイバであって、コアとクラッドとを有している。コーティングされていない光ファイバはシングルモードファイバ若しくはマルチモードファイバである。光ファイバはデータ伝送ファイバとして使用される（例えば、SMF-28（登録商標）、LEAF（登録商標）、及びMETROCOR（登録商標）であって、各々ニューヨーク州コーニングのコーニング社（Corning Incorporated）によって市販されている）。あるいは、光ファイバは増幅、分散補償、若しくは偏光維持機能を行ったり、光デバイスの結合に短い距離で使用されたりしている。当業者であればここに記載するコーティングは、環境からの保護を要望する実質的に任意の光ファイバの使用に適していることを理解するであろう。

【0014】

コーティングされた光ファイバ20において、光ファイバ22は一次コーティング材24に囲

10

20

30

40

50

まれている。光ファイバに適切な衝撃保護及び曲げに対する保護を提供するために、一次コーティング材24は約5MPa以下のヤング率を有している。望ましくは、一次コーティング材は約2MPa以下のヤング率を有している。本発明の特に望ましい実施例においては、一次コーティング材は約1.5MPa以下、約1MPa以下、若しくは更に約0.8MPa以下のヤング率を有している。ここにおいて使用している一次コーティング材のヤング率は、約0.003" (76  $\mu$ m) と0.004" (102  $\mu$ m) との間の厚みで約1.3 cmの幅のフィルム形状の材質サンプルに引張試験器具を用いて測定され(例えば、シンテック社(Sintech)のMTS引張試験機、若しくはインストロン・ユニバーサルマテリアル社(Instron Universal Material)の試験システム)、ゲージ長さは5.1cmであり、試験速度は2.5 cm/minである。望ましくは、一次コーティング材はガラス転移温度が約-10より更にマイナス側である。

10

## 【0015】

一次コーティング材24は短いゲル化時間を有する一次硬化組成物の硬化反応品である。例えば、本発明の一実施例においては、一次コーティング材は、325nmと425nmとの間での紫外線強度3.4mW/cm<sup>2</sup>においてゲル化時間が約1.4秒より短い一次硬化組成物の硬化反応品である(図2に示すスペクトル出力を有する水銀ランプを365 nm近傍で操作して使用する)。一次硬化組成物は325 nmと425 nmとの間での紫外線強度3.4mW/cm<sup>2</sup>においてゲル化時間が約1.2秒より短いのが好ましい。本発明の他の実施例においては、一次コーティング材は325 nmと425 nmとの間での紫外線強度8.5mW/cm<sup>2</sup>においてゲル化時間が約0.6 秒より短い一次硬化組成物の硬化反応品である。一次硬化組成物は325nmと425 nmとの間での紫外線強度8.5mW/cm<sup>2</sup>においてゲル化時間が約0.45秒より短いのが好ましい。

20

## 【0016】

ここで使用する硬化性組成物のゲル化時間は、所与の強度の紫外光源に晒された場合において厚み25  $\mu$ mで形成された硬化性組成物サンプルにおいて粘性係数とその弾性係数と等しくなる時間で定義される。これが図3に図示されている。時間がたつにつれて、硬化性組成物は紫外線の露光によって硬化され、粘性係数G'が増大し、更に弾性係数G''が増大する。ゲル化時間(図3の $t_{ge}$ )において、G'及びG''は等しくなる。ゲル化時間は、硬化性組成物が物理的に安定なポリマネットワークを如何に早く形成するかによって測定され、よって硬化性組成物の加工性に大きく関係している。

## 【0017】

硬化性組成物のゲル化時間は動的光レオメータ(dynamic photo-rheometry)を使用して決定され、これはリーら(Lee et al)の2000年度版の「有機コーティングの進歩(Progress in Organic Coatings 38)」の193-97の「高速な紫外線硬化システムの流動学的評価技法(A rheological characterization technique for fast UV-curable systems)」に記載されており、これは本願の開示に組み入れられる。好適な光レオメータ装置40の斜視図が図4に示されている。レオメータ本体41は開口部44及び通路46を有しており、ここを経て紫外光源56がミラー48に結合しており(液体光ガイド57を介して)、該ミラー48は傾斜しており、よって紫外光源56からの光をレオメータ本体41の軸50の下に結合する。水晶シリンダ52がレオメータ本体41の近接端部58に取り付けられており、レオメータ本体40の先端部60が変換器62に結合している。好適なレオメータ本体41は、ニュージャージー州ピスカタウェイのレオメトリック社(Rheometric)によって市販されているレオメトリックRDA-IIである。水晶シリンダ52の端部64がアクチュエータ66の上部に取り付けられており、その間にギャップ68が形成されている。硬化性組成物のサンプル70がギャップ68に充填される。紫外光源56からの紫外線を用いてサンプル70が硬化される際、アクチュエータ66は回転して振動して水晶シリンダ52の端部64とアクチュエータ66のプレート74との間でサンプル70を動的にせん断する。変換器62は硬化の際のアクチュエータ64の振動に対してサンプルによって示されるトルクを時間の関数として測定する。変換器62は、少なくとも約10Hzの速さでトルク及び角度位置の獲得が可能で、サンプル70の硬化の際に連続して動弾性係数、弾性係数、及び粘性係数の測定値の提供が可能なデータ取得システム72に操作自在に結合されている。

30

40

## 【0018】

50

本発明のゲル化時間測定において、レオメータは室温の10Hzの周波数において約30%の振動せん断歪みで操作される。紫外光源はカリフォルニア州トーランスのUV光源社 (UV source Inc.) によって市販されているグリーンスポット (GREEN SPOT) 紫外線スポット硬化源であり、これは紫外線をサンプルに送る液体光ガイドに結合されている。本発明の硬化性組成物の試験に使用するゲル化時間の測定は $3.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 及び $8.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度で行なわれた。かかる強度は、サンプル位置における紫外線強度をソラスコープ (SOLASCOP E) 2000 (英国コーンウォール州レッドルースの4Dコントロール社 (4D Controls Ltd.) によって提供されている) を用いて最初に測定することによって定められる。かかる測定は0.3減光フィルタ (neutral density filter) を介して行なわれ、ソラスコープ (SOLAS COPE) の読みは $17\text{mW}/\text{cm}^2$ であり、これはサンプル位置における実際のフィルタされていない強度が $34\text{mW}/\text{cm}^2$ であることを意味している。ゲル化時間の測定は所定位置で1.0減光フイルタにおいて実施され、 $3.4\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度が付与された。あるいは、所定位置で0.6減光フィルタにおいて実施され、 $8.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度が付与された。ギャップ68の厚み、従ってサンプル70の厚みは、約 $25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

10

## 【0019】

一次コーティング材24は、一次硬化組成物の硬化反応品であり、FTIRによって測定される分光学的硬化速度が少なくとも約150%/秒であることが望ましい。更に望ましくは、一次硬化組成物はFTIRによって測定される分光学的硬化速度が少なくとも約170%/秒であることが望ましい。

20

## 【0020】

硬化性組成物の分光学的硬化速度は、リアルタイムFTIRを使用して時間の関数としてのアクリレート結合変換 (conversion) をモニタすることによって測定される。アクリレート結合変換は、積分されて理論的な非変換参照バンドに対して比例される $1410\text{cm}^{-1}$ におけるアクリレートバンドの消滅をモニタすることによって測定される。ここにおける実験においては、オリゴマの骨格のメチル基に対応する、 $1380\text{cm}^{-1}$ におけるバンドが参照バンドとして使用された。当業者であれば他の組成物を測定する場合は適切な参照バンドを選択するであろう。 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚みのフィルムがアシ・デュラサンプルリル (ASI DURASAMPLIR) アクセサリの3バウンス (bounce) のダイヤモンドコーティングされたZnSe結晶において直接引き出され、窒素で1分間パージされる。紫外線暴露前に、ブルカ社 (Bruker) のIFS66S スペクトロメータを0.9秒間用いて $4000\text{cm}^{-1}$ から $650\text{cm}^{-1}$ の中赤外スペクトルが6msの間隔で集められる。レスコマーク (Lesco Mark) IIのスポット硬化装置 (カリフォルニア州トーランスのライトウェーブシステム社 (Lightwave Energy Systems)) からの紫外線が液体光ガイドを介してサンプルに導かれる。ソラスコープ (SOLASCOPE) 2000を用いて250nmと425nmとの間での紫外線強度が $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ と測定された。レスコマークIIのスポット硬化装置のスペクトル出力が図5に示されている。サンプルにおける線量のコントロールにはシャッタが使用されている。ここに説明した分光学的硬化速度の測定において、露光前のバンド比を決定するデータを供給するために、シャッタは最初の0.9秒間は閉じられている。シャッタは開けられてサンプルが1秒間照射され、その後シャッタは7秒間閉じられる。最後に、シャッタが開けられてサンプルが10秒間照射される。図6は、典型的な分光学的硬化速度の測定での%変換対時間のプロットである。%変換は以下の如く計算される。

30

40

## 【0021】

%変換 = (時間tにおけるバンド比 - 露光前のバンド比) / (完全硬化バンド比 - 露光前のバンド比)  $\times 100\%$

完全硬化バンド比は最後の10秒の露光の後のバンド比である。硬化速度は10%変換から40%変換までのリニア領域の%変換の変化率として計算される。

## 【0022】

当業者であれば異なる種類の硬化性組成物の間では、ゲル化時間と分光学的硬化速度との間の関係が大きく変化するのを理解するであろう。例えば、化学的構造の異なる硬化性組成物は、それらの分光学的硬化速度が同様であっても著しく異なるゲル化時間を有している。更に、本願の開示内容に含まれるガスパ・エス・エムら (Gasper, S.M. et al.)

50

の2003年度版「ポリマ・プレプリント (Polymer Preprints)」の44(1)、27の「ウレタン・アクリレートコーティングの進歩及び最終網目特性の研究の統合的アプローチ (Integrated Approach to Studying the Development and Final Network Properties of Urethane Acrylate Coatings)」に記載されているように、関連するコーティングの一続きのゲル化時間はそれらの硬化速度には厳密に関連していない。例えば、硬化速度が増加している一続きの類似するコーティング材はゲル化時間が減少することもあるし、ゲル化時間が増加することもある。

#### 【0023】

一次コーティング材24はコーティングされた光ファイバの最低突出使用温度よりも低いガラス転移温度を有していることが望ましい。例えば、一次コーティング材は約-10より低いガラス転移温度を有していることが望ましい。本発明の特に望ましい実施例においては、一次コーティング材は約-20より低いガラス転移温度を有していることが望ましい。一次コーティング材24は、誤った光信号を光ファイバ22のコアから取り除くことを可能にするために光ファイバのクラッドよりも高い屈折率を有していることが望ましい。光信号の長距離送信に使用する典型的な光ファイバにおいては、1550nmの波長におけるコア及びクラッドの屈折率の値は各々1.447及び1.436であり、これによって、典型的なシリカベースの光ファイバにおいては、1550nmにおいて一次コーティング材の屈折率は1.44より大きいのが望ましい。一次コーティング材は熱的及び加水分解 (hydrolytic) のエイジングの際にガラスファイバに対して適切に密着が維持されているべきであり、更に接合目的によりそこから剥離可能であるべきである。一次コーティング材部は典型的には厚みが25乃至50  $\mu\text{m}$  (例えば、約32.5  $\mu\text{m}$ ) の範囲にある。一次コーティング材は典型的には光ファイバに液体状で塗布されて硬化され、これについては以下に詳細に説明する。

#### 【0024】

本発明の一次コーティング材として使用するポリマの材質は、オリゴマ及び少なくとも1つのモノマを含む一次硬化組成物の硬化品である。従来と同じように、一次コーティング材の形成に使用する一次硬化組成物は光開始剤、抗酸化物質、及び当業者において周知の他の添加物を含んでも良い。本発明の好適な実施例においては、一次硬化組成物のオリゴマ及び1以上のモノマはエチレン基として不飽和である。特に望ましい本発明の実施例においては、一次硬化組成物のオリゴマ及び1以上のモノマは(メタ)アクリレートベースである。オリゴマは、例えば、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマである。しかしながら、当業者であれば、他の硬化する化学的性質に適合したオリゴマ及びモノマ、例えばエポキシ、ビニルエーテル、及びチオールエネ (thiol-ene) が、本発明において使用され得ることを理解するであろう。

#### 【0025】

当業者であれば減少したゲル化時間及び低ヤング率を提供するモノマ及びオリゴマを選択するであろう。例えば、減少したゲル化時間及び低い係数を有する硬化性組成物の提供に使用する特に望ましいタイプのオリゴマは、3000と15000ダルトンとの間の分子量を有するポリエーテル・ウレタン・アクリレート・オリゴマである。減少したゲル化時間及び低い係数を有する硬化性組成物の提供に使用する特に望ましいタイプのモノマは単官能基の脂肪族エポキシ・アクリレート・モノマであり、これには例えばラウリルオキシグリシジル・アクリレート (例えば、サートマー社 (Sartomer Company) によって市販されているCN130) や、フェノキシグリシジル・アクリレート (例えば、サートマー社によって市販されているCN131) がある。5乃至40重量%の濃度の単官能基の脂肪族エポキシ・アクリレート・モノマを使用することが望ましい。特に望ましい本発明の実施例においては、単官能基の脂肪族エポキシ・アクリレート・モノマが一次硬化組成物に10乃至30重量%の濃度で存在している。減少したゲル化時間及び低い係数を有する硬化性組成物の提供に使用する他の特に望ましいタイプのモノマは多官能の(メタ)アクリレートである。ここで使用しているように、多官能の(メタ)アクリレートは1分子当たり2以上の重合可能な(メタ)アクリレート構成成分を有している。本発明の好適な実施例においては、多官能の(メタ)アクリレートは1分子当たり3以上の重合可能な(メタ)アクリレート構成成分

を有している。多官能の（メタ）アクリレートの例は、ジペンタエリスリトール・モノヒドロキシ・ペンタアクリレート（例えば、コグニス社（Cognis Corp.）によって市販されているPHOTOMER4399）、トリメチロールプロパン・トリアクリレート、ジトリメチロールプロパン・テトラアクリレート（例えば、コグニス社のPHOTOMER4355）などのアルコキシル化された若しくはアルコキシル化されていないメチロールプロパン・ポリアクリレート、プロポキシ基が3以上であるプロポキシ化されたグリセリル・トリアクリレート（例えば、コグニス社のPHOTOMER 4096）等のアルコキシル化されたグリセリル・トリアクリレート、並びにペンタエリスリトール・テトラアクリレート（例えば、ペンシルベニア州ウエストチェスタのサートマー・カンパニー社（Sartomer Company, Inc.）によって市販されているSR295）、エトキシル化されたペンタエリスリトール・テトラアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社のSR494）、及びジペンタエリスリトール・ペンタアクリレート（例えば、コグニス社のPHOTOMER4399、及びサートマー・カンパニー社のSR399）等のアルコキシル化された若しくはアルコキシル化されていないエリスリトール・ポリアクリレートが含まれる。多官能のアクリレートは望ましくは一次硬化組成物に0.05乃至15重量%の濃度で存在している。特に望ましい本発明の実施例においては、多官能の（メタ）アクリレート・モノマは一次硬化組成物に0.1乃至10重量%の濃度で存在している。減少したゲル化時間及び低い係数を有する硬化性組成物の提供に使用する他の望ましいタイプのモノマは、N-ビニルラクタム等のN-ビニルアミドである。N-ビニルアミドの例にはN-ビニルピロリジノン及びN-ビニルカプロラクタムが含まれる。2乃至40重量%の濃度のN-ビニルアミドモノマを使用することが望ましい。特に望ましい本発明の実施例においては、N-ビニルアミドモノマは一次硬化組成物に4乃至25重量%の濃度で存在している。

#### 【0026】

一次硬化組成物に使用する望ましいアクリレート終端オリゴマには、ボマール・スペシャリティ社（Bomar Specialty Co.）のBR3731、BR3741、BR582及びKWS4131、ポリエーテル・ウレタン・アクリレート・オリゴマ（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているCN986）、ポリエステル・ウレタン・アクリレート・オリゴマ（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているCN966及びCN973、並びにボマール・スペシャリティ社によって市販されているBR7432）、ポリエーテル・アクリレート・オリゴマ（例えば、ラーン社（Rahn AG）によって市販されているGENOMER3456）、ポリエステル・アクリレート・オリゴマ（例えば、UCBレッドキュア社（UCB Radcure）によって市販されているEBECRYL 80、584及び657）、及びエポキシ・アクリレート・オリゴマ（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているCN120、並びにUCBレッドキュア社によって市販されているEBECRYL3201及び3604）が含まれる。他のオリゴマが米国特許第4,609,718号、第4,629,287号及び第4,798,852号に記載されており、それらは各々本願の開示に組み入れられる。前述のオリゴマは単一又は組み合わせて使用されても良く、これは当業者であれば容易に理解できるであろう。一次硬化組成物のオリゴマは望ましくは所望のガラス転移温度及び引張特性を有する一次コーティング材を提供するように選択される。一次硬化組成物に使用される所望のオリゴマのタイプには約4000 ダルトン以上のMnを有する柔軟なブロックを有するオリゴマがある。かかるオリゴマの例が米国特許出願シリアル番号第09/916,536に記載されており、それは本願の開示に組み入れられる。本発明の一次コーティング材の組成物への使用に特に望ましいオリゴマは可撓性のある骨格構造、低い多分散性、及び低い架橋密度を有している。

#### 【0027】

一次硬化組成物の全オリゴマ含有量は約5重量%と約95重量%との間にある。望ましくは、一次硬化組成物の全オリゴマ含有量は約25重量%と約75重量%との間にある。本発明の実施例においては、一次硬化組成物のオリゴマ含有量は約40重量%と約60重量%との間にある。

#### 【0028】

一次硬化組成物のモノマ成分はオリゴマに適合し、低粘度構造を提供し、及び一次コーティング材の屈折率を増大するように一般的に選択される。モノマ成分に使用される好適

なモノマのグループにはエトキシ化されたアクリレート、エトキシ化されたアルキルフェノール・モノアクリレート、プロピレンオキサジアクリレート、*n*-プロピレンオキサジアクリレート、*iso*-プロピレンオキサジアクリレート、単官能基のアクリレート、多官能のアクリレート、及びそれらの組合せが含まれる。特に好適なモノマには $R_2-R_1-O-(CH_2CH_2CH-O)_n-COCH=CH_2$ が含まれ、ここにおいて $R_1$ 及び $R_2$ は脂肪族、芳香族、又はその両方の混合物であって $n$ は1乃至10であり、更に $R_1-O-(CH_2CH_2CH-O)_n-COCH=CH_2$ であり、ここで $R_1$ は脂肪族若しくは芳香族化合物であって $n$ は1乃至10である。具体的な例にはエチレン化において不飽和のモノマが含まれ、これにはラウリルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR335、ニュージャージー州オールドブリッジのCPSケミカル社（CPS Chemical Co.）によって市販されているAGEFLEX FA12、及びペンシルベニア州アンブラーのコグニス社（Cognis）によって市販されているPHOTOMER 4812）、エトキシ化されたノニルフェノールアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR504及びコグニス社によって市販されているPHOTOMER 4003）、カプロラクトンアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR495、及びダウケミカル社（Dow Chemical）によって市販されているTONE M-100）、フェノキシエチルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR339、CPSケミカル社によって市販されているAGEFLEX PEA、及びコグニス社によって市販されているPHOTOMER 4035）、イソオクチルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR440及びCPSケミカル社によって市販されているAGEFLEX FA8）、トリデシルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR489）、イソボルニルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR506及びCPSケミカル社によって市販されているAGEFLEX IBOA）、テトラヒドロフルフリルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR285）、ステアリルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR257）、イソデシルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR395及びCPSケミカル社によって市販されているAgeflex FA10）、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート（例えば、サートマー・カンパニー社によって市販されているSR256）、及びそれらの組合せが含まれる。

#### 【0029】

本発明のある実施例においては、一次硬化組成物にヒドロキシル基の官能基を有するモノマを使用するのが望ましい。ヒドロキシル基の官能基を有するモノマは、オリゴマ反応性官能基（例えば、アクリレート）に加えて付属（pendant）のヒドロキシル基部分を有するモノマである。付属のヒドロキシル基を含むヒドロキシル基の官能基を有するモノマの例には、カプロラクトンアクリレート（TONE M-100としてダウケミカルによって市販されている）、ポリ（エチレングリコール）モノアクリレート、ポリ（プロピレングリコール）モノアクリレート、及びポリ（テトラメチレングリコール）モノアクリレート（モノマ、ポリマ&ダジャック・ラボラトリーズ社（Monomer, Polymer & Dajac Labs）によって各々市販されている）等のポリ（アルキレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、並びに4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート（アルドリッチ社（Aldrich）によって各々市販されている）が含まれる。ヒドロキシル基の官能基を有するモノマには一次コーティング材の光ファイバへの密着性が向上する充分な量が存在しているのが望ましい。例えば、ヒドロキシル基の官能基を有するモノマは一次硬化組成物の約0.1重量%と約25重量%との間の量で存在し得る。望ましくは、ヒドロキシル基の官能基を有するモノマは一次硬化組成物の約0.5重量%と約8重量%との間の量で存在し得る。ヒドロキシル基の官能基を有するモノマの使用は、一次コーティング材の光ファイバへの適切な密着に必要な接着促進剤の量を低減し得る。ヒドロキシル基の官能基を有するモノマの使用は一次コーティング材の親水性を増加せしめる傾向もある。ヒドロキシル基の官能基を有するモノマは米国特許出願シリアル番号第09/712,565号に更に詳しく記載されており、これは本願の開示に組み入れられる。

10

20

30

40

50



## 【0030】

一次硬化組成物の全モノマ含有量は約5重量%と約95重量%との間にある。望ましくは、一次硬化組成物の全モノマ含有量は約25重量%と約65重量%との間にある。本発明の一実施例においては、一次硬化組成物のモノマ含有量は約35重量%と約55重量%との間にある。

## 【0031】

ベースとなっているオリゴマ、及びポリオールの変更によって、所望の特性（例えば、Tg、係数、延伸）を有するコーティング材が本開示によって調製可能となる。これらコーティング材の機械的性質はオリゴマ及びモノマ成分の選択によって調整可能である。加工に好適な範囲の粘度を備えた硬化性組成物を提供するため、粘性のオリゴマは、該オリゴマに適合可能な低粘度の照射硬化性モノマに希釈される。本発明のある実施例においては、親水性の一次コーティング材を提供するオリゴマ及びモノマが選択されるのが望ましく、これは「親水性の一次コーティング材を含むコーティングされた光ファイバ及び光ファイバコーティングシステム（Coated optical fiber and optical fiber coating system including a hydrophilic primary coating）」と題する米国特許出願シリアル番号第10/675,720号に示唆されており、これは本願の開示に組み入れられる。

## 【0032】

更に、フォックスの式（Fox equation）によれば、硬化したコーティング材の究極のガラス転移温度は、それが生成されるコーティング材組成物の成分のガラス転移温度の関数である。従って、光ファイバコーティング材の所望のモノマは低ホモポリマガラス転移温度の低粘度材質であり、これは容易にオリゴマを溶解することが可能であって、硬化したコーティング材の機械的性質に悪影響を及ぼすことはない。低Tg及び好適な粘度に加えて、オリゴマ及びモノマの組合せの選択は光ファイバの他の望ましい性質の影響を受ける。これらの他の性質には適度に高い屈折率、良好な光学的透明度、低油感度（oil sensitivity）、高い耐熱性及び耐光性、低含有量の抽出可能物質、並びに早い硬化性が含まれる。

## 【0033】

一次硬化組成物は、光ファイバに塗布された後に組成物の重合（すなわち、硬化）を生じるのに好適な重合開始剤を含んでも良い。本発明の一次硬化組成物への使用に好適な重合開始剤には熱的開始剤、化学的開始剤、電子ビーム開始剤、及び光開始剤が含まれる。特に好ましい開始剤は光開始剤である。ほとんどのアクリレートベースのコーティング組成物に対して、ケトン化合物の光開始及び／又はホスフィン酸化物添加剤等の従来の光開始剤が好ましい。本発明の組成物に使用する場合は、迅速な紫外線硬化を提供すべく十分な量の光開始剤が存在している。

## 【0034】

好適な光開始剤には1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（例えば、ニューヨーク州ホーソンのチバ・スペシャリティ・ケミカル社（Ciba Specialty Chemical）によって市販されているIRGACURE184、ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィン酸化物（例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカル社によって市販されている市販混合物のIRGACURE1800、1850、及び1700）、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（例えば、チバ・スペシャリティ・ケミカル社によって市販されているIRGACURE 651）、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィン酸化物（IRGACURE 819）、（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ジフェニル・ホスフィン酸化物（独国ミュンヘンのBASF社によって市販されているLUCERIN TPO）、エトキシ（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィン酸化物（BASF社のLUCERIN TPO-L）、及びそれらの混合物が含まれる。

## 【0035】

一次硬化組成物における光開始剤の全含有量は約10重量%までが良い。一次硬化組成物における光開始剤の全含有量は約0.5重量%と約6重量%との間が望ましい。一次硬化組成物の光開始剤成分は単一の光開始剤からなり、代替案としては、2以上の光開始剤が組み合わされて一次硬化組成物に所望の硬化特性を提供する。例えばIRGACURE819とIRGACURE184

との組合せが使用されて適切な表面硬化及びバルク一次コーティング材の材質の完全な硬化が確実に行なわれる。

【 0 0 3 6 】

少量であるが照射硬化の促進にとって効果的な量の光開始剤が使用された場合は、コーティング材組成物の早過ぎるゲル化を生じることなく適度な硬化速度が得られる。厚み約25乃至35  $\mu\text{m}$ のコーティング材用の好適な線量は、例えば、約 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ より低く、より好適には約 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ より低い。

【 0 0 3 7 】

ここで使用しているように、硬化性組成物における特定の成分の重量パーセントとは、追加の接着促進剤や他の添加剤を除外したバルク硬化性組成物内に導入された量を意味している。本発明の組成物を生成すべく硬化性組成物に導入された追加の接着促進剤及び種々の他の添加剤の量は百分率で表示されている。例えば、モノマ、オリゴマ、及び光開始剤は組み合わせて、これら成分の総重量パーセントが100パーセントに等しくなるように硬化性組成物を形成している。このバルク硬化性組成物に対して、例えば百分率で1.0の追加の接着促進剤の量が使用されて、バルク組成物の100重量パーセントが超過することになる。

【 0 0 3 8 】

一次硬化組成物に接着促進剤が含まれるのが望ましい。本発明の一実施例においては、接着促進剤は一次硬化組成物に百分率で約0.02と約10との間の量で存在しており、より好ましくは百分率で約0.05と約4との間であり、最も好ましくは百分率で約0.1と約2との間である。本発明のある実施例においては、接着促進剤は約0.1乃至約1 pphの量で存在している。好適な接着促進剤にはアルコキシシラン、有機チタン酸塩、及びジルコン酸塩が含まれる。好適な接着促進剤には3-メルカプトプロピルトリアルコキシシラン（例えば、ペンシルベニア州ブリストルのユナイテッドケミカルテクノロジー社（United Chemical Technologies）によって市販されている3-MPTMS）、ビス（トリアルコキシシリルエチル）ベンゼン、アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン（例えば、ゲレスト社（Gelest）によって市販されている（3-アクリロキシプロピル）-トリメトキシシラン）、メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、ビス（トリアルコキシシリルエチル）ヘキサン、アリルトリアルコキシシラン、スチリルエチルトリアルコキシシラン、及びペンシルベニア州トゥリータウンのゲレスト社によって市販されているビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンが含まれ、これについては本願の開示に組み入れられる2001年11月12日に発行された米国特許第6,316,516号を参照されたい。当業者であれば本発明に使用する一次硬化組成物に他の従来の接着促進剤を使用するであろう。

【 0 0 3 9 】

前述の成分に加えて、本発明の一次硬化組成物はオプションとして、反応性希釈剤、抗酸化物質、触媒、並びに他の安定剤及び特性促進添加剤等の任意の数量の添加剤を含んでも良い。いくつかの添加剤は重合工程をコントロールすべく操作され、よって一次硬化組成物から形成される重合製品の物理的性質（例えば、係数、ガラス転移温度）に影響を及ぼす。他の添加剤は一次硬化組成物の重合製品の品質（例えば、脱重合若しくは酸化分解反応に対する保護）に影響を及ぼし得る。例えば、一次硬化組成物は各々本願の開示に組み入れられる米国特許第6,326,416号及び第6,539,152号に記載されるようなキャリアを含んでも良い。

【 0 0 4 0 】

一次コーティング材の組成物はまた本願の開示に組み入れられる米国特許出願シリアル番号第10/077,166号に記載されているような強度添加剤を含んでも良い。望ましい強度添加剤には、N-（tert-ブトキシカルボニル）-L-システイン・メチルエステル、ペンタエリスリトール・テトラキス（3-メルカプトプロピオン酸塩）、（3-メルカプトプロピル）-トリメトキシシラン、（3-メルカプトプロピル）トリメトキシシラン、及びドデシルメルカプタン等のメルカプト官能基の化合物が含まれる。強度添加剤は一次硬化組成物に約1p phより少ない量で存在しているのが望ましい。より望ましくは、強度添加剤は一次硬化組

成物に約0.5pphより少ない量で存在している。本発明のある実施例においては、強度添加剤は一次硬化組成物に約0.01pphと約0.1pphとの間の量で存在している。

【0041】

好適な抗酸化物質はチオジエチレン・ビス(3,5-ジ-tert-ブチル)-4-ヒドロキシルヒドロ桂皮酸である(例えば、チバ・スペシャリティー・ケミカル社によって市販されているIRGANOX 1035)。

【0042】

組成物は更に追加の添加剤を含んで良く、これには例えばワックス、潤滑油、スリッパ剤、及び当業者に知られた他の添加剤がある。

【0043】

ある種の添加剤は減少されたゲル化時間及び低係数を有する一次硬化組成物を提供するには有益である。例えば、一次硬化組成物に、チバ社によって市販されているUVITEX OB、バイエル社によって市販されているブランコフォル(Blankophor) KLA、ビスベンゾオキサゾール化合物、フェニルクマリン化合物、及びビス(スチリル)ピフェニル化合物等の蛍光増白剤を含ませるのが当業者にとって望ましい。蛍光増白剤は一次硬化組成物に0.005乃至0.3pphの濃度で存在しているのが望ましい。一次硬化組成物にトリエタノールアミン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、メチルジエタノールアミン、及びトリエチルアミン等のアミン共力剤(synergist)が含まれているのが更に望ましい。アミン共力剤は望ましくは一次硬化組成物に0.02pph乃至0.5pphの濃度で存在している。

【0044】

図1のコーティングされた光ファイバ20においては、一次コーティング材24は二次コーティング材26に囲まれている。図1においては、二次コーティング材は一次コーティング材に直接塗布されるように示されているが、当業者であれば本発明の代替例においては、1以上の中間コーティング層が一次コーティング材と二次コーティング材との間に堆積されても良いことを理解するであろう。二次コーティング材26は硬化せしめられたポリマの材質から形成され、典型的には厚みは20乃至35 $\mu\text{m}$ (例えば、約27.5 $\mu\text{m}$ )の範囲にある。二次コーティング材は光ファイバを保護すべく望ましくは十分な硬さを有し、取り扱い、曲げ、巻き取りが行なわれるべく十分に可撓性を有し、取り扱い可能であってスプール上の隣接する巻き線が互いに接着するのを回避すべく低粘性性を有し、耐湿性及び光ファイバケーブルの充填化合物等の化学品に対する耐性を有し、塗布されるコーティング材(例えば、一次コーティング材)に対して適切な付着性を有している。図1のコーティングされた光ファイバ20は二次コーティング材を含んでいるが、当業者であれば本発明のコーティングされた光ファイバは二次コーティング材を有しなくても良く、それらは光ファイバと一次コーティング材とを有して二次コーティング材を欠いていても良いことを理解するであろう。好適な二次コーティング材は、例えば各々本願の開示に組み入れられる「光ファイバコーティングシステム及びコーティングされた光ファイバ(Optical Fiber Coating System and Coated Optical Fiber)」と題する米国特許出願シリアル番号第10/840,454号、及び「コーティングされた光ファイバ、コーティングされた光ファイバの製造方法、及びコーティング光ファイバ用の硬化性組成物(Coated Optical Fiber, Method for Making Coated Optical Fiber, and Curable Compositions for Coating Optical Fiber)」と題する米国特許出願シリアル番号第10/454,984号に記載されている。低オリゴマ含有量を有する二次硬化性組成物が米国特許出願シリアル番号第09/722,895号に詳細に記載されており、これは本願の開示に組み入れられる。二次コーティング材の材質に使用する他の好適な材質、及びこれらの材質の選択に関する考慮は当業者に公知であり、チュービン(Chapin)の米国特許第4,962,992号及び第5,104,433号に記載されており、これは本願の開示に組み入れられる。

【0045】

本発明の他の実施例は前述した一次コーティング材を含む光ファイバの製造方法に関する。かかる方法は本発明のコーティングシステムを使用して標準の方法によって概ね実施可能となる。例えば、本発明の一実施例による方法は裸の光ファイバ(例えば、当業

10

20

30

40

50

者に周知の方法を用いて作成される)を提供するステップと、光ファイバに $3.4\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度において約1.4秒より短いゲル化時間を有する一次硬化組成物をコーティングするステップと、一次硬化組成物を硬化して光ファイバを包含する一次コーティング材を形成するステップと、からなり、一次コーティング材は約5MPaより少ないヤング率を有している。一次及び二次コーティング材の両方を含む光ファイバを提供するためには、コーティングされたガラスファイバに二次硬化性組成物を塗布し、二次硬化性組成物を重合して光ファイバの二次コーティング材を形成するのが望ましい。オプションとして、二次硬化性組成物は一次硬化組成物の重合前にコーティングされたファイバに塗布しても良く、この場合は単一の重合ステップのみが採用される。

【0046】

一次及び二次硬化性組成物は例えば引き出しタワー(draw tower)等の従来のプロセスを用いて光ファイバにコーティングされる。例えば約2000 の温度に局所的且つ対称的に加熱される特別に準備された円筒形プリフォームからガラス光ファイバが引き出されることが知られている。例えばプリフォームを加熱炉の中を通るように供給することによってプリフォームが加熱されると、ガラス光ファイバが溶解した材質から引き出される。ガラスファイバがプリフォームから引き出された後、好適には冷却直後に1以上の硬化性組成物がガラスファイバに塗布される。硬化性組成物はその後硬化せしめられてコーティングされた光ファイバが生成される。硬化方法は熱的、化学的、若しくは照射を誘発することにより、これには例えばガラスファイバ上の塗布された(及び硬化されていない)硬化性組成物に1以上のコーティング材の組成及び採用した重合開始剤の種類に応じて紫外線、化学線、マイクロ波放射、若しくは電気ビームがさらされる。引き出しプロセスに続いて、一次硬化組成物及び任意の二次硬化性組成物を両方とも塗布するのがしばしば有利である。移動しているガラスファイバに2つの硬化性組成物層を塗布する1方法がテイラー(Taylor)の米国特許第4,474,830号に開示されており、これは本願の開示に組み入れられる。ガラスファイバ上に2つの硬化性組成物層を塗布する他の方法がランネルら(Rannell et al.)の米国特許第4,585,165号に開示されており、これは本願の開示に組み入れられる。もちろん、一次硬化組成物が塗布及び硬化せしめられて一次コーティング材材質を形成され、その後二次硬化性組成物が塗布及び硬化せしめられて硬化せしめられた二次コーティング材のポリマ材質が形成されても良い。

【0047】

本発明のコーティングされた光ファイバは光ファイバリボン及びケーブルに使用されるのが好ましい。そのようなものとして、本発明の他の実施例は少なくとも1つの前述のコーティングされた光ファイバを含む光ファイバリボンに関する。本発明の他の実施例は、少なくとも1つの前述のコーティングされた光ファイバを含む光ファイバケーブルに関する。

【0048】

本発明の他の実施例は $3.4\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度においてゲル化時間が約1.4秒より短い硬化性組成物に関する。ここにおいて実質的に硬化反応品の硬化性組成物はヤング率が約5MPaより低い。本発明のかかる実施例の硬化性組成物は実質的に本発明のコーティングされた光ファイバの生成に使用される上述の一次硬化組成物に関する。本発明の特に望ましい実施例においては、硬化性組成物はポリエーテル若しくはポリエステル、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマと、及び単官能基のエポキシアクリレートと、からなり、望ましくは前述の濃度を有している。硬化性組成物はまた蛍光増白剤及び/又はアミン共力剤(synergist)を含んでも良く、更に望ましくは前述の濃度を有している。

実験例

本発明が更に以下の限定されない例によって説明される。

実験例1

一次硬化組成物1乃至8、及び比較の一次硬化組成物C1が加熱バンド又は加熱マントルによって70 に加熱された適切な容器内で高速ミキサを用いて作成された。各々のケースにおいて、秤を用いて成分の重さが量られて容器に入れられ、固体成分が完全に溶けるまで

混合されて混合物は均一となる。硬化性組成物はオリゴマ、モノマ、及び光開始剤の量が合計100重量%となるように構成され、他の添加剤はpphの単位で全混合物に添加された。BR3731、BR3741及びBR 582はボマール・スペシャリティ社によって市販されているオリゴマである。PHOTOMER 4003はコグニス社によって市販されているエトキシ化されたノニルフェノールアクリレートモノマである。N-ビニルピロリジノン及びN-ビニルカプロラクタムはアルドリッチ社によって市販されている。CN130はサートマー社によって市販されているラウリルオキシグリシジル・アクリレートモノマである。IRGACURE819及びJRG ACURE 1850はチバ・スペシャリティ・ケミカル社によって市販されている光開始剤である。IRGANOX 1035はチバ・スペシャリティ・ケミカル社によって市販されている抗酸化物質である。ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン及び3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシランはゲレスト社によって市販されている接着促進剤である。PHOTOMER 4399はコグニス社によって市販されているジベンタエリスリトール・モノヒドロキシ・ペンタアクリレートモノマである。UVITEX OBはチバ・スペシャリティ・ケミカル社によって市販されている蛍光増白剤である。トリエタノールアミンはフィッシャー・サイエンティフィック社(Fisher Scientific)によって市販されている。オリゴマ及び1以上のモノマが70で少なくとも1時間混合された。1以上の光開始剤及び添加剤がその後添加され、1時間混合が継続された。最後に、室温まで冷却した後、接着促進剤が添加され、30分間混合が継続された。一次硬化組成物1乃至8及び比較の一次硬化組成物C1を構成する成分が以下の表1に詳細に示されている。

【 0 0 4 9 】

【 表 1 】

| 成分                          | 一次硬化性組成物 |      |    |     |     |     |     |     |    |
|-----------------------------|----------|------|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
|                             | 1        | 2    | 3  | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | C1 |
| BR 3731 (wt%)               | 52       | 52   | 52 | 52  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0  |
| BR 3741 (wt%)               | 0        | 0    | 0  | 0   | 52  | 52  | 52  | 52  | 0  |
| BR 582 (wt%)                | 0        | 0    | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 55 |
| PHOTOMER 4003 (wt%)         | 26       | 26   | 26 | 26  | 25  | 40  | 25  | 40  | 0  |
| CN130 (wt%)                 | 20       | 20   | 20 | 20  | 0   | 0   | 0   | 0   | 42 |
| N-ビニル・ピロリジノン(wt%)           | 0        | 0    | 0  | 0   | 20  | 5   | 0   | 0   | 0  |
| N-ビニル・カプロラクタム(wt%)          | 0        | 0    | 0  | 0   | 0   | 0   | 20  | 5   | 0  |
| IRGACURE 1850 (wt%)         | 0        | 0    | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 3  |
| IRGACURE 819 (wt%)          | 2        | 2    | 2  | 2   | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 0  |
| IRGACURE 184 (wt%)          | 0        | 0    | 0  | 0   | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 0  |
| IRGANOX 1035 (pph)          | 0        | 0    | 0  | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1  |
| ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン(pph)   | 0        | 0    | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 1  |
| 3-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(pph) | 0        | 0    | 0  | 0   | 1   | 1   | 1   | 1   | 0  |
| PHOTOMER 4399 (pph)         | 0        | 0    | 5  | 5   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0  |
| UVITEX OB (pph)             | 0        | 0.05 | 0  | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0  |
| トリエタノールアミン(pph)             | 0        | 0    | 0  | 0.1 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0  |

【 0 0 5 0 】

一次硬化組成物1乃至8及び比較の一次硬化組成物C1が機械的特性の試験用にフィルム形状に硬化せしめられた。濡れたフィルムが約0.127mm(0.005")のギャップ厚みを有する引き下げ箱(draw-down box)の補助を伴ってシリコン剥離紙上で成形された。フィルムがフュージョン・システムズ社(Fusion Systems)の紫外線硬化装置を用いてDバルブ当たり600W(50%出力、3,048mm(10ft)/minベルト速度、窒素パージ)で硬化せしめられ、フィルム形状の一次コーティング材1乃至8及び比較の一次コーティング材C1が得られ

た。硬化後のフィルム厚みは約0.0762mm (0.003") と0.1016mm (0.004") との間であった。

【0051】

試験前に少なくとも16時間に亘ってフィルムはエージングされた(23℃、50%相対湿度)。フィルムサンプルは所定の長さ及び幅(約15cm×約1.3cm)に切断された。ヤング率、切断時の引張り強度、及び切断時の延伸がシンテック社(Sintech)の引張試験機を用いて測定された。フィルムは5.1 cmの初期顎分離部(jaw separation)から開始して2.5cm/minの延伸速度で試験された。硬化せしめられたフィルムのガラス転移温度が、1Hzの周波数における引張りでセイコー社(Seiko)の5600DMSにて表示されるtan δカーブのピークを測定することによって測定された。硬化せしめられたフィルムの熱的及び機械的特性(10 ASTM 82-997に準拠した試験)が以下の表2に報告されている。

【0052】

【表2】

| 一次コーティング | ヤング率(MPa) | 引張り強度(MPa) | 切断時の延伸(%) | T <sub>g</sub> (°C) |
|----------|-----------|------------|-----------|---------------------|
| 1        | 1.68      | 0.66       | 76        | -27.1               |
| 2        | 1.68      | 0.69       | 79        | -28.7               |
| 3        | 4.80      | 4.39       | 78        | -11.7               |
| 4        | ND        | ND         | ND        | -13.8               |
| 5        | 0.77      | 0.58       | ND        | ND                  |
| 6        | 0.65      | 0.62       | ND        | -26                 |
| 7        | 0.64      | 0.49       | ND        | -15                 |
| 8        | 0.67      | 0.53       | ND        | -26                 |
| C1       | 5.42      | 1.50       | 43        | -7.0                |

ND=測定せず

【0053】

一次硬化組成物1乃至8及び比較の一次硬化組成物C1のゲル化時間及び分光学的硬化速度が前述の試験法を用いて測定された。3.4mW/cm<sup>2</sup>及び8.5W/cm<sup>2</sup>の紫外線強度におけるゲル化時間が以下の表3に示されている。ゲル化時間は2つの試験の平均であり、分光学的硬化速度は2つの試験の平均である。

【0054】

10

20

30

【表 3】

| 一次硬化性<br>組成物 | 3.4 mW/cm <sup>2</sup> |               | 8.5 mW/cm <sup>2</sup> |               | 分光学的硬化速度        |                 |
|--------------|------------------------|---------------|------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
|              | ゲル化<br>(sec)時間         | 標準偏差<br>(sec) | ゲル化<br>(sec)時間         | 標準偏差<br>(sec) | 硬化速度<br>(%/sec) | 標準偏差<br>(%/sec) |
| 1            | 1.27                   | 0.05          | 0.52                   | 0.05          | 177             | 2               |
| 2            | 1.02                   | 0.05          | 0.43                   | 0.05          | 188             | 2               |
| 3            | 1.17                   | 0.08          | 0.55                   | 0.13          | 223             | 10              |
| 4            | 1.04                   | 0.05          | 0.45                   | 0.07          | 223             | 15              |
| 5            | ND                     | ND            | 0.20                   | 0.05          | ND              | ND              |
| 6            | ND                     | ND            | 0.31                   | 0.05          | ND              | ND              |
| 7            | ND                     | ND            | 0.24                   | 0.05          | ND              | ND              |
| 8            | ND                     | ND            | 0.42                   | 0.05          | ND              | ND              |
| C1           | 2.28                   | 0.08          | 0.96                   | 0.04          | 207             | 4               |

10

## 【0055】

20

比較の一次コーティング材の組成物C1の硬化速度は一次硬化組成物1乃至8の硬化速度と同程度であるが、一次硬化組成物1乃至8のゲル化時間は比較の一次コーティング材の組成物C1のゲル化時間より短い。蛍光増白剤及びトリエタノールアミン添加剤がゲル化時間を短くするのに効果的であることが判る。

## 【0056】

本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、本発明に種々の変更及び変形が可能であることは当業者において明らかである。従って、本発明は添付する特許請求の範囲及びその均等の範囲内に存在する当該本発明の変更及び変形を包含していることを企図している。

## 【図面の簡単な説明】

30

## 【0057】

【図1】本発明の一実施例によるコーティングされた光ファイバの斜視図である。

【図2】ゲル化時間の測定に使用する紫外光源のスペクトル出力を示すプロットである。

【図3】硬化性組成物のゲル化時間の測定に使用するG'及びG"対時間の代表的なプロットである

【図4】動的光レオメトリ装置の略断面図である。

【図5】分光学的硬化速度の測定に使用する紫外光源のスペクトル出力を示すプロットである。

【図6】硬化性組成物の分光学的硬化速度の測定に使用する%変換対時間の代表的なプロットである。

40

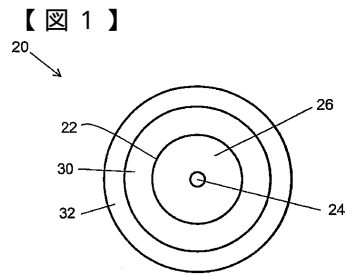
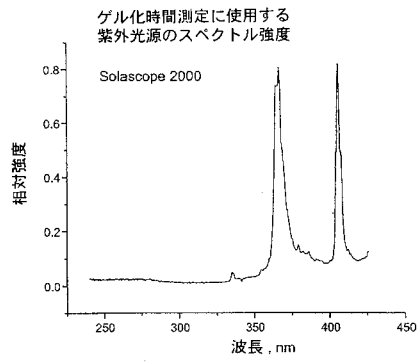
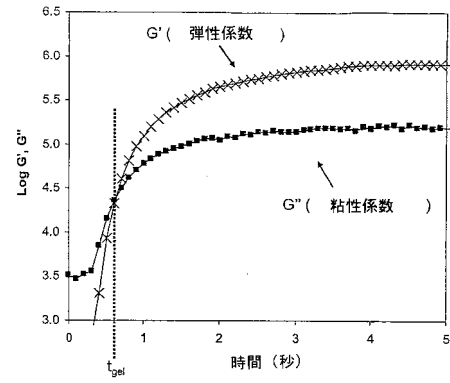


FIG. 1

【図 2】



【図 3】



【図 4】

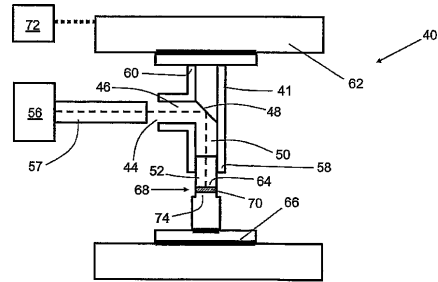
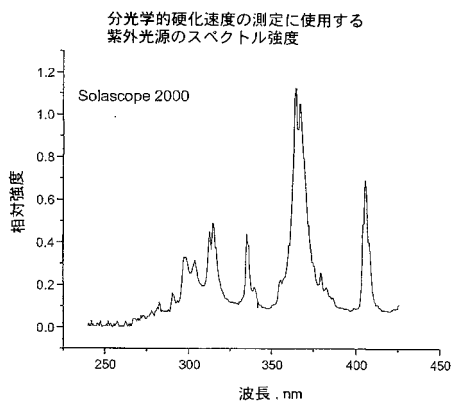
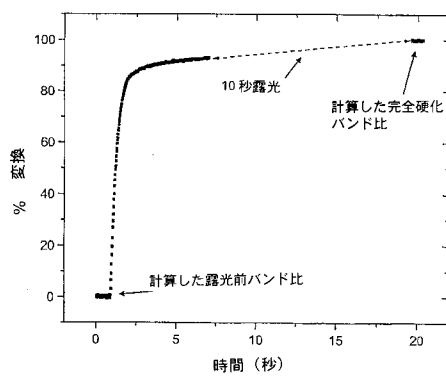


FIG. 4

【図 5】



【図 6】





---

フロントページの続き

(72)発明者 ウィニンガム マイケル ジェイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 1 4 ビッグフラッツ ダウニングストリート 2 8 7  
1

(72)発明者 ウー ロン - ミン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ オーバールックドライブ 1 6 2

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 0 4 9 5 9 ( J P , A )  
特表平 1 1 - 5 0 1 8 9 7 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 2 / 0 5 1 7 6 8 ( W O , A 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C03C 25/00-25/70  
CA/REGISTRY(STN)