

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367698号
(P7367698)

(45)発行日 令和5年10月24日(2023.10.24)

(24)登録日 令和5年10月16日(2023.10.16)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 8 F 290/06

C 0 3 C 25/1065(2018.01)

C 0 3 C 25/1065

C 0 3 C 25/285(2018.01)

C 0 3 C 25/285

C 0 8 F 2/44 (2006.01)

C 0 8 F 2/44 A

C 0 8 F 292/00 (2006.01)

C 0 8 F 292/00

請求項の数 5 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-556199(P2020-556199)
 (86)(22)出願日 令和1年11月15日(2019.11.15)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2019/044951
 (87)国際公開番号 WO2020/101030
 (87)国際公開日 令和2年5月22日(2020.5.22)
 審査請求日 令和4年10月7日(2022.10.7)
 (31)優先権主張番号 特願2018-215711(P2018-215711)
 (32)優先日 平成30年11月16日(2018.11.16)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000002130
 住友電気工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 (74)代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74)代理人 100113435
 弁理士 黒木 義樹
 (74)代理人 100136722
 弁理士 高 木 邦夫
 (74)代理人 100174399
 弁理士 寺澤 正太郎
 (72)発明者 浜窪 勝史
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物及び光ファイバ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、モノマー、光重合開始剤及びシランカップリング剤を含有するベース樹脂と、紫外線硬化性の官能基を有する表面修飾シリカ粒子と、を含む樹脂組成物(但し、エチレン性不飽和フッ素化ウレタン成分を含む樹脂組成物を除く。)であり、

前記表面修飾シリカ粒子における表面修飾量が、 0.2 mg/m^2 以上 2.8 mg/m^2 以下であり、

前記官能基が、メタクリロイル基である、光ファイバ被覆用の樹脂組成物。

【請求項2】

前記表面修飾シリカ粒子の平均一次粒径が、 650 nm 以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記表面修飾シリカ粒子の含有量が、前記樹脂組成物の総量を基準として1質量%以上4.5質量%以下である、請求項1又は請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、光ファイバのプライマリ被覆材料。

【請求項5】

コア及びクラッドを含むガラスファイバと、

前記ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆するプライマリ樹脂層と、
前記プライマリ樹脂層を被覆するセカンダリ樹脂層と、を備え、
前記プライマリ樹脂層が、請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の
硬化物からなる、光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、樹脂組成物及び光ファイバに関する。

本出願は、2018年11月16日出願の日本出願第2018-215711号に基づ
く優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、光ファイバは、光伝送体であるガラスファイバを保護するための被覆樹脂層を
有している。光ファイバは、光ファイバに側圧が付与された際に発生する微小な曲げによ
り誘起される伝送損失の増加を小さくするために、側圧特性に優れることが求められてい
る。

【0003】

被覆樹脂層は、例えば、プライマリ樹脂層及びセカンダリ樹脂層を備えている。プライ
マリ樹脂層には、ヤング率が低く、柔軟性に優れることが求められる（例えば、特許文献
1参照。）。また、合成石英を原料とするフィラーを含有する紫外線硬化型樹脂組成物を
用いて樹脂層を形成することで、光ファイバの側圧特性を改善することが検討されている
（例えば、特許文献2参照。）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2013-197163号公報

特開2014-219550号公報

【発明の概要】

【0005】

本開示の一態様に係る樹脂組成物は、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、モノ
マー、光重合開始剤及びシランカップリング剤を含有するベース樹脂と、紫外線硬化性の
官能基を有する表面修飾無機酸化物粒子とを含み、表面修飾無機酸化物粒子における表面
修飾量が、 0.2 mg/m^2 以上である。

30

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】図1は本実施形態に係る光ファイバの一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

[本開示が解決しようとする課題]

光ファイバの耐ボイド特性を向上する観点から、フィラーを含有する樹脂組成物を用い
てプライマリ樹脂層を形成することで、プライマリ樹脂層の強度を高めることが考えられ
る。しかしながら、プライマリ樹脂層に用いられる樹脂組成物は、通常、シランカップリ
ング剤を含有していることから、フィラーを添加すると、樹脂組成物が増粘し易く、ポッ
トライフが短くなる傾向にある。

40

【0008】

本開示は、ポットライフが長い樹脂組成物、及び、当該樹脂組成物から形成されるプラ
イマリ樹脂層を備える光ファイバを提供することを目的とする。

【0009】

[本開示の効果]

本開示によれば、ポットライフが長い光ファイバ被覆用の樹脂組成物、及び、当該樹脂

50

組成物から形成されるプライマリ樹脂層を備える光ファイバを提供することができる。

【0010】

[本開示の実施形態の説明]

最初に、本開示の実施形態の内容を列記して説明する。本開示の一態様に係る樹脂組成物は、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、モノマー、光重合開始剤及びシランカップリング剤を含有するベース樹脂と、紫外線硬化性の官能基を有する表面修飾無機酸化物粒子とを含み、表面修飾無機酸化物粒子における表面修飾量が、 0.2 mg/m^2 以上である。

【0011】

樹脂組成物を調製する際に、シランカップリング剤を含有するベース樹脂と、未修飾の無機酸化物粒子を含むゾルを混合すると、シランカップリング剤が加水分解して、シランカップリング剤同士及び無機酸化物粒子の表面に存在する水酸基との縮合反応が起こり、樹脂組成物の安定性が損なわれることがある。これに対して、本実施形態の樹脂組成物は、特定の表面修飾無機酸化物粒子を用いることで、加水分解及び縮合反応が抑制され、樹脂組成物のポットライフを長く保つことができると、本発明者らは考えている。

10

【0012】

上記樹脂組成物から形成される樹脂層のヤング率を調整する観点から、表面修飾無機酸化物粒子における表面修飾量は、 0.2 mg/m^2 以上 2.8 mg/m^2 以下であってもよい。

【0013】

上記官能基は、アクリロイル基、メタクリロイル基及びビニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であってもよい。これにより、十分な強度を有する樹脂層を形成し易くなる。

20

【0014】

樹脂組成物中での分散性に優れ、ポットライフをより向上する観点から、無機酸化物粒子の平均一次粒径は、 650 nm 以下であってもよい。

【0015】

本開示の一態様に係る光ファイバのプライマリ被覆材料は、上記樹脂組成物を含む。本実施形態に係る樹脂組成物をプライマリ樹脂層に用いることで、耐ボイド特性に優れた光ファイバを作製することができる。

30

【0016】

本開示の一態様に係る光ファイバは、コア及びクラッドを含むガラスファイバと、ガラスファイバに接して該ガラスファイバを被覆するプライマリ樹脂層と、プライマリ樹脂層を被覆するセカンダリ樹脂層とを備え、プライマリ樹脂層が、上記樹脂組成物の硬化物からなる。本実施形態に係る樹脂組成物をプライマリ樹脂層に適用することで、光ファイバの耐ボイド特性を向上することができる。

【0017】

[本開示の実施形態の詳細]

本開示の実施形態に係る樹脂組成物及び光ファイバの具体例を、必要により図面を参照しつつ説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されず、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。以下の説明では、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

40

【0018】

<樹脂組成物>

本実施形態に係る樹脂組成物は、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、モノマー、光重合開始剤及びシランカップリング剤を含有するベース樹脂と、紫外線硬化性の官能基を有する表面修飾無機酸化物粒子とを含む。

【0019】

ここで、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はそれに対応するメタクリレート

50

を意味する。(メタ)アクリル酸についても同様である。

【0020】

(表面修飾無機酸化物粒子)

本実施形態に係る表面修飾無機酸化物粒子は、無機酸化物粒子の表面が紫外線硬化性の官能基を有するシラン化合物により処理され、無機酸化物粒子の表面に紫外線硬化性の官能基が導入されている。すなわち、表面修飾無機酸化物粒子は、無機成分と有機成分とから構成されている。官能基は、アクリロイル基、メタクリロイル基又はビニル基であってもよい。このような官能基を有することで、耐ポイド特性の高い樹脂層を形成し易くなる。

【0021】

紫外線硬化性の官能基を有するシラン化合物としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、8-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン、8-アクリロキシオクチルトリメトキシシラン、7-オクテニルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランが挙げられる。

10

【0022】

本実施形態に係る表面修飾無機酸化物粒子は、分散媒に分散されている。分散媒に分散された表面修飾無機酸化物を用いることで、樹脂組成物中に表面修飾無機酸化物粒子を均一に分散でき、樹脂組成物の保存安定性を向上することができる。分散媒としては、樹脂組成物の硬化を阻害しなければ、特に限定されない。分散媒は、反応性であっても、非反応性であってもよい。

20

【0023】

反応性の分散媒として、(メタ)アクリロイル化合物、エポキシ化合物等のモノマーを用いてもよい。(メタ)アクリロイル化合物としては、例えば、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物及びグリセリンジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物が挙げられる。(メタ)アクリロイル化合物として、後述するモノマーで例示する化合物を用いてもよい。

30

【0024】

非反応性の分散媒として、メチルエチルケトン(MEK)等のケトン系溶媒、メタノール(MeOH)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)等のアルコール系溶媒、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等のエステル系溶媒を用いてもよい。非反応性の分散媒の場合、ベース樹脂と分散媒に分散された表面修飾無機酸化物粒子とを混合した後、分散媒の一部を除去して樹脂組成物を調製してもよい。表面修飾無機酸化物粒子が含まれる分散媒をX線小角散乱法で測定して、凝集した粒子が測定されない場合に、表面修飾無機酸化物粒子が一次粒子で分散されたといえる。

40

【0025】

樹脂組成物中での分散性に優れ、強靱な樹脂層を形成し易いことから、上記表面修飾無機酸化物粒子は、二酸化ケイ素(シリカ)、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化マグネシウム(マグネシア)、酸化チタン(チタニア)、酸化スズ及び酸化亜鉛からなる群より少なくとも1種を表面処理した粒子であることが好ましい。廉価性に優れる、表面処理がし易い、紫外線透過性を有する、樹脂層に適度な硬さを付与し易い等の観点から、本実施形態に係る表面修飾無機酸化物粒子として、表面修飾シリカ粒子を用いることがより好ましい。

【0026】

50

プライマリ樹脂層のヤング率を低減する観点から、表面修飾無機酸化物粒子の平均一次粒径は、650 nm以下であってもよく、600 nm以下が好ましく、500 nm以下がより好ましく、400 nm以下が更に好ましい。プライマリ樹脂層の強度を付与する観点から、表面修飾無機酸化物粒子の平均一次粒径は、5 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましい。平均一次粒径は、例えば、電子顕微鏡写真の画像解析、光散乱法、BET法等によって測定することができる。無機酸化物粒子の一次粒子が分散された分散媒は、一次粒子の粒径が小さい場合は目視で透明に見える。一次粒子の粒径が比較的大きい(40 nm以上)場合は、一次粒子が分散された分散媒は白濁して見えるが沈降物は観察されない。

【0027】

表面修飾無機酸化物粒子の含有量は、樹脂組成物の総量(ベース樹脂及び表面修飾無機酸化物粒子の総量)を基準として1質量%以上45質量%以下が好ましく、2質量%以上40質量%以下がより好ましく、3質量%以上35質量%以下が更に好ましく、5質量%以上30質量%以下が特に好ましい。表面修飾無機酸化物粒子の含有量が1質量%以上であると、強靱な樹脂層を形成し易くなる。表面修飾無機酸化物粒子の含有量が45質量%以下であると、ヤング率の低い樹脂層を形成することができる。なお、樹脂組成物の総量と樹脂組成物の硬化物の総量は同じと考えてよい。表面修飾無機酸化物粒子の含有量は、プライマリ樹脂層の総量(プライマリ樹脂層を構成する樹脂組成物の硬化物の総量)を基準として1質量%以上45質量%以下が好ましく、2質量%以上40質量%以下がより好ましく、3質量%以上35質量%以下が更に好ましく、5質量%以上30質量%以下が特に好ましい。

【0028】

表面修飾無機酸化物粒子における表面修飾量は、 0.2 mg/m^2 以上であり、 0.2 mg/m^2 以上 2.8 mg/m^2 以下であることが好ましく、 0.3 mg/m^2 以上 2.6 mg/m^2 以下であることがより好ましく、 0.4 mg/m^2 以上 2.4 mg/m^2 以下であることが更に好ましく、 0.6 mg/m^2 以上 2.2 mg/m^2 以下であることが特に好ましい。表面修飾量が上記範囲にあることで、樹脂組成物の粘度を調整し易くなる。

【0029】

本明細書における「表面修飾量」は、表面修飾無機酸化物粒子の比表面積と、有機成分の割合から算出することができる。上記有機成分は、表面修飾前の無機酸化物粒子に導入された紫外線硬化性の官能基に由来する成分である。例えば、表面修飾無機酸化物粒子が、シリカ粒子から構成される場合、 SiO_2 以外の成分が有機成分となる。比表面積は、窒素吸着BET法により測定することができ、有機成分の割合は、示唆熱・熱重量分析(TG/DTA)により測定することができる。表面修飾無機酸化物粒子における表面修飾量は、樹脂組成物を調製する前に、分散媒から粒子を単離して測定してもよく、樹脂組成物を調製した後に、樹脂組成物から粒子を単離して測定してもよい。

【0030】

(ベース樹脂)

本実施形態に係るベース樹脂は、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、モノマー、光重合開始剤及びシランカップリング剤を含有する。

【0031】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られるオリゴマーを用いることができる。

【0032】

ポリオール化合物としては、例えば、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びビスフェノールA・エチレンオキサイド付加ジオールが挙げられる。ポリオール化合物の数平均分子量(Mn)は、1000以上10000以下が好ましく、1500以上8000以下がより好ましく、2000以上6000以下が更に好ましい。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-

10

20

30

40

50

トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びジシクロヘキシルメタン 4, 4'-ジイソシアネートが挙げられる。水酸基含有(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート及びトリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0033】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを合成する際の触媒として、一般に有機スズ化合物が使用される。有機スズ化合物としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズビス(メルカプト酢酸 2-エチルヘキシル)、ジブチルスズビス(メルカプト酢酸イソオクチル)及びジブチルスズオキシドが挙げられる。易入手性又は触媒性能の点から、触媒としてジブチルスズジラウレート又はジブチルスズジアセテートを使用することが好ましい。

10

【0034】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー合成時に炭素数5以下の低級アルコールを使用してもよい。低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール及び2, 2-ジメチル-1-プロパノールが挙げられる。

20

【0035】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの末端には、シランカップリング剤(例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)を付加させてもよい。シランカップリング剤の付加は、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを合成する際、又は、ベース樹脂を調製する際に行ってもよい。

【0036】

本実施形態に係るベース樹脂は、オリゴマーとして、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーを更に含有してもよい。エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、グリシジル基を2以上有するエポキシ樹脂に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を反応させて得られるオリゴマーを用いることができる。

30

【0037】

モノマーとしては、重合性基を1つ有する単官能モノマー、重合性基を2つ以上有する多官能モノマーを用いることができる。モノマーは、2種以上を混合して用いてもよい。

【0038】

強靱な樹脂層を形成し易いことから、モノマーとして、フェノキシ基を有するモノマーを用いてもよい。

【0039】

フェノキシ基を有するモノマーとしては、フェノキシ基を有する(メタ)アクリレート化合物を用いることができる。フェノキシ基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、フェノールEO変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノールEO変性(メタ)アクリレート、フェノールPO変性(メタ)アクリレート、ノニルフェノールPO変性(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、及び3-フェノキシベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。ここで、EO変性とは、 $(C_2H_4O)_n$ で表されるエチレンオキシド基を有することを意味し、PO変性とは、 $(C_3H_6O)_n$ で表されるプロピレンオキシド基を有することを意味する。nは1以上の整数である。

40

【0040】

硬化物のヤング率を調整する観点から、フェノキシ基を有するモノマーは、フェノールEO変性アクリレート、ノニルフェノールEO変性アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、及び3-フェノキシ

50

ベンジルアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。フェノキシ基を有するモノマーは、2種以上を混合して用いてもよい。

【0041】

フェノキシ基を有するモノマーの含有量は、ベース樹脂の総量を基準として1質量%以上60質量%以下であることが好ましく、5質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上40質量%以下であることが更に好ましい。樹脂組成物が、このような範囲でフェノキシ基を有するモノマーを含むことで、光ファイバのプライマリ被覆材料として適切なヤング率を有する樹脂層を形成することができる。

【0042】

モノマーとして、フェノキシ基を有しないモノマーを用いてもよい。フェノキシ基を有しないモノマーは、単官能モノマーであっても重合性基を2つ以上有する多官能モノマーであってもよい。

10

【0043】

フェノキシ基を有しない単官能モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*s*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、4-*tert*-ブチルシクロヘキサノール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ノニルフェノールポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート系モノマー；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ダイマー、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、 γ -カルボキシ-ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート等のカルボキシル基含有モノマー；*N*-アクリロイルモルホリン、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカプロラクタム、*N*-アクリロイルピペリジン、*N*-メタクリロイルピペリジン、*N*-アクリロイルピロリジン、3-(3-ピリジン)プロピル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート等の複素環含有(メタ)アクリレート；マレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド等のマレイミド系モノマー；(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロールプロパン(メタ)アクリルアミド等の*N*-置換アミド系モノマー；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、(メタ)アクリル酸*N,N*-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸*tert*-ブチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸アミノアルキル系モノマー；*N*-(メタ)アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、*N*-(メタ)アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、*N*-(メタ)アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミド等のスクシンイミド系モノマーが挙げられる。

20

30

40

【0044】

フェノキシ基を有しない多官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタ

50

ンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,14-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,16-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,20-エイコサンジオールジ(メタ)アクリレート、イソペンチルジオールジ(メタ)アクリレート、3-エチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート及びカプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレートが挙げられる。

10

【0045】

光重合開始剤としては、公知のラジカル光重合開始剤の中から適宜選択して使用することができる。光重合開始剤として、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Omnirad 184、IGM Resins社製)、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、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オキサイド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オン(Omnirad 907、IGM Resins社製)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(Omnirad TPO、IGM Resins社製)及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(Omnirad 819、IGM Resins社製)が挙げられる。

20

【0046】

シランカップリング剤としては、樹脂組成物の硬化の妨げにならなければ、特に限定されない。シランカップリング剤として、例えば、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシ-エトキシ)シラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(α -アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- β -アミノプロピルトリメチルジメトキシシラン、N-フェニル- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド、ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド、-トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド及び-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドが挙げられる。また、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー又は(メタ)アクリルモノマーの末端にシランカップリング剤が付加した化合物を、シランカップリング剤として用いてもよい。

30

40

【0047】

樹脂組成物は、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤等を更に含有してもよい。

【0048】

50

光ファイバにボイドが発生することを抑制することから、上記樹脂組成物の硬化物のヤング率は、 23 ± 2 で 4 MPa 以下であることが好ましく、 0.05 MPa 以上 4.0 MPa 以下がより好ましく、 0.1 MPa 以上 3.5 MPa 以下が更に好ましく、 0.3 MPa 以上 3.0 MPa 以下が特に好ましい。

【0049】

本実施形態に係る樹脂組成物は、光ファイバのプライマリ被覆材料として好適に用いることができる。本実施形態に係る樹脂組成物をプライマリ樹脂層に用いることで、耐ボイド特性及び側圧特性に優れる光ファイバを作製することができる。

【0050】

<光ファイバ>

図1は、本実施形態に係る光ファイバの一例を示す概略断面図である。光ファイバ10は、コア11及びクラッド12を含むガラスファイバ13と、ガラスファイバ13の外周に設けられたプライマリ樹脂層14及びセカンダリ樹脂層15を含む被覆樹脂層16とを備えている。

【0051】

クラッド12はコア11を取り囲んでいる。コア11及びクラッド12は石英ガラス等のガラスを主に含み、例えば、コア11にはゲルマニウムを添加した石英ガラスを用いることができ、クラッド12には純石英ガラス、又は、フッ素が添加された石英ガラスを用いることができる。

【0052】

図1において、例えば、ガラスファイバ13の外径(D2)は $125 \mu\text{m}$ 程度であり、ガラスファイバ13を構成するコア11の直径(D1)は、 $7 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度である。

【0053】

被覆樹脂層16の厚さは、通常、 $60 \sim 70 \mu\text{m}$ 程度である。プライマリ樹脂層14及びセカンダリ樹脂層15の各層の厚さは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であってもよく、例えば、プライマリ樹脂層14の厚さが $35 \mu\text{m}$ で、セカンダリ樹脂層15の厚さが $25 \mu\text{m}$ であってもよい。光ファイバ10の外径は、 $245 \sim 265 \mu\text{m}$ 程度であってもよい。

【0054】

また、被覆樹脂層16の厚さは、 $27 \sim 48 \mu\text{m}$ 程度であってよい。プライマリ樹脂層14及びセカンダリ樹脂層15の各層の厚さは、 $10 \sim 38 \mu\text{m}$ 程度であってよく、例えば、プライマリ樹脂層14の厚さが $25 \mu\text{m}$ で、セカンダリ樹脂層15の厚さが $10 \mu\text{m}$ であってよい。光ファイバ10の外径は、 $179 \sim 221 \mu\text{m}$ 程度であってよい。

【0055】

さらに、ガラスファイバ13の外径(D2)が $100 \mu\text{m}$ 程度で、被覆樹脂層16の厚さが $22 \sim 37 \mu\text{m}$ 程度であってもよい。プライマリ樹脂層14及びセカンダリ樹脂層15の各層の厚さは、 $5 \sim 32 \mu\text{m}$ 程度であってよく、例えば、プライマリ樹脂層14の厚さが $25 \mu\text{m}$ で、セカンダリ樹脂層15の厚さが $10 \mu\text{m}$ であってよい。光ファイバ10の外径は、 $144 \sim 174 \mu\text{m}$ 程度であってよい。

【0056】

セカンダリ樹脂層のヤング率は、 23 で 1300 MPa 以上が好ましく、 1300 MPa 以上 2600 MPa 以下がより好ましく、 1300 MPa 以上 2500 MPa 以下が更に好ましい。セカンダリ樹脂層のヤング率が 1300 MPa 以上であると、側圧特性を向上し易く、 2600 MPa 以下であると、セカンダリ樹脂層に適度な靱性を付与できるため、セカンダリ樹脂層に割れ等が発生し難くなる。

【0057】

セカンダリ層は、例えば、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、モノマー及び光重合開始剤を含む樹脂組成物を硬化させて形成することができる。セカンダリ樹脂層用の樹脂組成物は、従来公知の技術を用いることができる。ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、モノマー及び光重合開始剤としては、上記ベース樹脂で例示した化合物から適宜、選択してもよい。また、セカンダリ樹脂層用の樹脂組成物は、疎水性の無機酸化物粒

10

20

30

40

50

子を含んでもよい。疎水性の無機酸化物粒子は、上述した表面修飾無機酸化物粒子であってもよい。ただし、セカンダリ樹脂層を形成する樹脂組成物は、プライマリ樹脂層を形成する樹脂組成物とは異なる組成を有している。セカンダリ樹脂層のヤング率を高める観点から、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを合成する際に用いるポリオール化合物のMnは、400以上2000以下であってもよい。

【実施例】

【0058】

以下、本開示に係る実施例及び比較例を用いた評価試験の結果を示し、本開示を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0059】

[樹脂組成物の作製]

(オリゴマー)

オリゴマーとして、Mn4000のポリプロピレングリコール、イソホロンジイソシアネート、ヒドロキシエチルアクリレート及びメタノールを反応させることにより得られたウレタンアクリレートオリゴマーを準備した。

【0060】

(モノマー)

モノマーとして、ノニルフェノールEO変性アクリレート(東亜合成株式会社の商品名「アロニックスM-113」、n=4)、N-ビニルカプロラクタム及び1,6-ヘキサジオールジアクリレートを準備した。

【0061】

(光重合開始剤)

光重合開始剤として、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドを準備した。

【0062】

(シランカップリング剤)

シランカップリング剤として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを準備した。

【0063】

(ベース樹脂)

ウレタンアクリレートオリゴマー60質量部、ノニルフェノールEO変性アクリレート22.8質量部、N-ビニルカプロラクタム4.8質量部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート1.6質量部、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド2.7質量部及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.8質量部を混合して、ベース樹脂を調製した。

【0064】

(表面修飾無機酸化物粒子)

表面修飾無機酸化物粒子として、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面処理されているシリカ粒子(以下、単に「シリカ粒子」という。)を含むシリカゾル(MEK分散液)を準備した。

【0065】

(未修飾のシリカ粒子)

未修飾のシリカ粒子を含むシリカゾル(MEK分散液)を準備した。

【0066】

(実施例1~9、比較例1及び2)

ベース樹脂と、シリカゾルとを混合した後、MEKの大部分を除去して、樹脂組成物中のシリカ粒子の含有量が10質量%となるように、樹脂組成物を調製した。

【0067】

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を用いて、以下の評価を行った。結果を表1に示す。

【0068】

10

20

30

40

50

(表面修飾量の測定)

樹脂組成物にクロロホルムを加えて遠心分離を行い、沈殿物を回収した。沈殿物にアセトンを加えて遠心分離を行い、上澄みを除去した後、沈殿物に再度アセトンを加えて遠心分離、上澄み除去を行う操作を4回を行い、シリカ粒子を取り出した。乳鉢ですりつぶしたシリカ粒子を室温で12時間減圧乾燥して揮発分を除去した。遠心分離は、3000rpmで120分間の条件で行った。乾燥後のシリカ粒子を80℃で12時間減圧処理し、細孔分布測定装置(マイクロメリティクス製の「ASAP-2020」)を用いて、窒素吸着BET法によりシリカ粒子の比表面積(m^2/g)を測定した。

【0069】

シリカ粒子に含まれる有機成分の割合(質量%)を、示差熱重量同時分析装置(日立ハイテクサイエンス社製の「TG/DTA6300」)を用いて測定した。測定は、重量を測定したシリカ粒子を、窒素下(300mL/分)で室温から850℃まで加熱した後、850℃から200℃まで冷却し、空気下(100mL/分)で200℃から1000℃まで加熱して重量変化を測定した。有機成分の割合は、シリカ粒子の重量変化から算出した。

【0070】

シリカ粒子の比表面積及び有機成分の割合から下記式により、シリカ粒子の表面修飾量を算出した。

$$\text{表面修飾量}(\text{mg}/\text{m}^2) = \text{有機成分の割合} / \text{比表面積}$$

【0071】

(ヤング率)

スピコータを用いて、樹脂組成物をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの上に塗布した後、無電極UVランプシステム(Dバルブ)(ヘレウス製)を用いて、 $1000 \pm 100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件で硬化させ、PETフィルム上に厚み $200 \pm 20 \mu\text{m}$ の樹脂層を形成した。樹脂層をPETフィルムから剥がし、樹脂フィルムを得た。

【0072】

樹脂フィルムをJIS K 7127 タイプ5のダンベル形状に打ち抜き、 23 ± 2 、 $50 \pm 10\% \text{RH}$ の条件下で、引張試験機を用いて1mm/分の引張速度、標線間25mmの条件で引張り、応力-歪み曲線を得た。接線によりヤング率を求めた。

【0073】

(ポットライフ)

樹脂組成物を容器に入れて60℃で保管し、樹脂組成物が増粘して塗布できなくなる時期を調べた。

【0074】

【表1】

	平均一次粒径 (nm)	表面修飾量 (mg/m^2)	有機成分の割合 (質量%)	シリカ粒子含有量 (質量%)	ヤング率 (MPa)	増粘時期
実施例1	10~15	0.55	9	10	0.66	3ヶ月後
実施例2	10~15	0.89	15	10	0.9	6ヶ月後
実施例3	10~15	1.19	20	10	1.05	6ヶ月後
実施例4	30~60	1.70	16	10	1.5	6ヶ月後
実施例5	30~60	2.55	24	10	2.4	6ヶ月後
実施例6	30~60	2.77	26	10	3.6	6ヶ月後
実施例7	70~100	0.67	2	10	0.6	6ヶ月後
実施例8	250~350	0.67	1	10	0.6	6ヶ月後
実施例9	450~640	0.60	0.3	10	0.6	6ヶ月後
比較例1	10~15	0.17	3	10	—	—
比較例2	10~15	—	—	10	—	—

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

実施例の樹脂組成物は、ポットライフが長く、プライマリ樹脂層に求められるヤング率を有する樹脂層を形成できることが確認できた。一方、比較例 1 の樹脂組成物は、初期の粘度が高すぎて評価することができなかった。また、比較例 2 では、樹脂組成物を調製する際に、未修飾のシリカ粒子が凝集してしまい評価することができなかった。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 6 】

1 0 ... 光ファイバ、 1 1 ... コア、 1 2 ... クラッド、 1 3 ... ガラスファイバ、 1 4 ... プライマリ樹脂層、 1 5 ... セカンダリ樹脂層、 1 6 ... 被覆樹脂層。

10

20

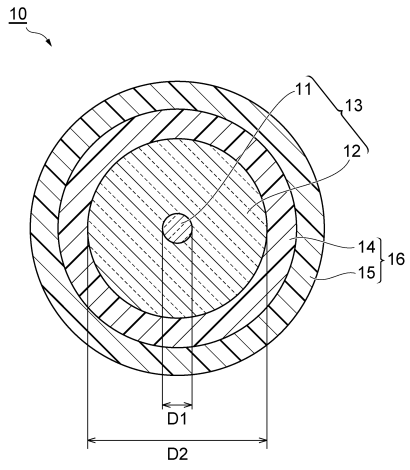
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

G 0 2 B 6/44 (2006.01)

F I

G 0 2 B 6/44 3 0 1 A
G 0 2 B 6/44 3 3 1

審査官 藤原 研司

(56)参考文献 中国特許出願公開第107083159(CN, A)

特開平08-134156(JP, A)

特表2007-533816(JP, A)

特開2007-131698(JP, A)

特開2005-213453(JP, A)

特開2006-188659(JP, A)

特開2004-217836(JP, A)

国際公開第2009/142237(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 3 C 2 5 / 0 0 - 2 5 / 7 0

C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0

C 0 8 F 2 8 3 / 0 1 ; 2 9 0 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8

G 0 2 B 6 / 0 2 - 6 / 1 0 ; 6 / 4 4