

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-149794

(P2009-149794A)

(43) 公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 290/06</b> (2006.01)	CO8F 290/06	2H150
<b>GO2B 6/44</b> (2006.01)	GO2B 6/44 301A	4J127

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-329784 (P2007-329784)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成19年12月21日 (2007.12.21)	(71) 出願人	503220392 ディーエスエム アイビー アセツ ビー・ブイ 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
		(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100068700 弁理士 有賀 三幸
		(74) 代理人	100077562 弁理士 高野 登志雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】高い耐温水浸漬特性の光ファイバ素線が得られるとともに、高速硬化性に優れた液状硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】組成物全量を100質量%として、

(A) ポリエーテルポリオール由来の構造を有するウレタン(メタ)アクリレート 35~85質量%、

(B) (A) 以外のエチレン性不飽和基含有化合物 1~60質量%、

(C) 炭素数3又は4のアルキル基を有するジアルキルアミン 0.01~1質量%、及び

(D) 光重合開始剤 0.01~10質量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

組成物全量を 100 質量%として、

(A) ポリエーテルポリオール由来の構造を有するウレタン(メタ)アクリレート 35 ~ 85 質量%、

(B) (A) 以外のエチレン性不飽和基含有化合物 1 ~ 60 質量%、

(C) 炭素数 3 又は 4 のアルキル基を有するジアルキルアミン 0.01 ~ 1 質量%、及び

(D) 光重合開始剤 0.01 ~ 10 質量%

を含有する液状硬化性樹脂組成物。

10

## 【請求項 2】

成分(C)が、ジブチルアミンである請求項 1 記載の液状硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

(A) 成分が、ポリプロピレングリコール由来の構造を有するウレタン(メタ)アクリレートである、請求項 1 又は 2 記載の液状硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の液状硬化性樹脂組成物を、放射線により硬化せしめることにより得られる光ファイバ被覆層。

## 【請求項 5】

請求項 4 記載の被覆層を有する光ファイバ。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐温水浸漬特性に優れ、機械的強度に優れた光ファイバ素線が得られるとともに、高速硬化が可能な液状硬化性樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

光ファイバは、ガラスを熱熔融紡糸して得たガラスファイバ素線に、保護補強を目的として樹脂を被覆して製造されている。この樹脂被覆としては、光ファイバの表面にまず柔軟な第一次の被覆層(以下、「一次被覆層」ともいう。)を設け、その外側に剛性の高い第二次の被覆層(以下、「二次被覆層」ともいう。)を設けた構造が知られている。これらの第一次、二次被覆層を有する光ファイバを光ファイバ素線という(以下、光ファイバ素線を単に「光ファイバ」ともいう。)。これらの樹脂被覆を施して得られる光ファイバ素線を平面上に複数並べて結束材料で固めた光ファイバテープもよく知られている。光ファイバ素線の第一次の被覆層を形成するための樹脂組成物をプライマリ材、第二次の被覆層を形成するための樹脂組成物をセカンダリ材、テープ状ファイバの結束材として用いられる樹脂組成物をテープ材と称している。これらの樹脂被覆方法としては、液状硬化性樹脂組成物を塗布し、熱または光、特に紫外線により硬化させる方法が広く用いられている。

30

## 【0003】

40

近年、このような液状硬化性樹脂組成物には、未硬化樹脂液の保存安定性に優れ、光ファイバの製造効率の観点から高速硬化性が求められると共に、耐光性の観点から高い耐温水浸漬特性が求められている。

硬化速度は、ラジカル重合性モノマーや光重合開始剤の選択等により、ある程度高くすることが可能であることが知られている。例えば、高速硬化性に有効な代表的なラジカル重合性モノマーである N - ビニルカプロラクタムや N - ビニルピロリドン等の環状構造を有する N - ビニル化合物を採用すると共に、光増感剤としてジエチルアミン等の塩基性化合物を併用する等の技術が用いられることがある(特許文献 1 ~ 3)。

## 【0004】

しかし、ジエチルアミン等の塩基性化合物は、光ファイバを温水に長時間浸漬したとき

50

に透明性の低下を招く場合があり、光ファイバの伝送特性の長期安定性の観点からは必ずしも望ましくない。

このため、組成物中の垂鉛及びコバルト元素の含有量を一定値に制御することにより、耐温水浸漬特性が改善した光ファイバ素線が得られる液状硬化性樹脂組成物が提案されている（特許文献４）。しかしながら、この組成物においても、用いるアミン系増感剤によっては、十分な耐温水浸漬特性が得られず、にごりが生じる場合があった。また、光ファイバの被覆層として十分なヤング率が得られない場合もあった。

【特許文献１】特開平１０－０８１７０５号公報

【特許文献２】特開平０４－０１６５１９号公報

【特許文献３】特開平０２－０９２９１１号公報

【特許文献４】特開２００７－１１９７０４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明の目的は、高い耐温水浸漬特性の光ファイバ素線が得られるとともに、高速硬化性に優れた液状硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者は、この様な状況に鑑みて鋭意研究した結果、炭素数３又は４のアルキル基を有するジアルキルアミンを用いることにより、高い耐温水浸漬特性を有する光ファイバ素線が得られ、高速硬化が可能な液状硬化性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００７】

すなわち、本発明は、組成物全量を１００質量％として、

(A) ポリエーテルポリオール由来の構造を有するウレタン(メタ)アクリレート ３５～８５質量％、

(B) (A) 以外のエチレン性不飽和基含有化合物 １～６０質量％、

(C) 炭素数３又は４のアルキル基を有するジアルキルアミン ０．０１～１質量％、及び

(D) 光重合開始剤 ０．０１～１０質量％

を含有する液状硬化性樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、当該液状硬化性樹脂組成物を、放射線により硬化せしめることにより得られる光ファイバ被覆層及び当該被覆層を有する光ファイバを提供するものである。

【発明の効果】

【０００８】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、高い耐温水浸漬特性を有する光ファイバ素線が得られるとともに、高速硬化性に優れたものである。また、保存安定性も良好である。光ファイバ用の被覆材、特にプライマリ材や、種々の光学部材の表面コーティング材、光学接着剤等として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】

本発明の液状硬化性樹脂組成物に用いられる(A)ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリエーテルポリオール由来の構造を有していれば特に限定されないが、例えば、少なくとも、(a)ポリエーテルポリオール、(b)ポリイソシアネート、および(c)水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られる。

【００１０】

この(A)ウレタン(メタ)アクリレートを製造する具体的方法としては、例えば(a)ポリエーテルポリオール、(b)ポリイソシアネート、および(c)水酸基含有(メタ)アクリレートを一括して仕込んで反応させる方法；(a)ポリエーテルポリオールおよび(b)ポリイソシアネートを反応させ、次いで(c)水酸基含有(メタ)アクリレート

10

20

30

40

50

を反応させる方法；(b)ポリイソシアネート、および(c)水酸基含有(メタ)アクリレート反応させ、次いで(a)ポリエーテルポリオールを反応させる方法；(b)ポリイソシアネートおよび(c)水酸基含有(メタ)アクリレート反応させ、次いで(a)ポリエーテルポリオールを反応させ、最後に(d)イソシアネート基と反応しうる官能基を有するシラン化合物を反応させる方法等が挙げられる。

#### 【0011】

ここで用いる(a)ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコールのような一種のイオン重合性環状化合物を開環重合させて得られるポリエーテルジオール、または二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールが挙げられる。イオン重合性環状化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、オキセタン、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ビスクロロメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。上記二種以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、テトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブテン-1-オキシド、エチレンオキシドの3元重合体等を挙げることができる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。得られる硬化物に耐ジェリー性および耐水性を付与する点から、これらのポリエーテルジオールのうち、ポリプロピレングリコールがより好ましく、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC法)によるポリスチレン換算の数平均分子量で1000~7000のポリプロピレングリコールが特に好ましい。

#### 【0012】

これらのポリエーテルジオールは、例えばPTMG650、PTMG1000、PTMG2000(以上、三菱化学社製)、エクセノール1020、2020、3020、プレミノールPML-4002、PML-S-4102、PML-5005(以上、旭硝子ウレタン社製)、ユニセーフDC1100、DC1800、DCB1000(以上、日本油脂社製)、PPTG1000、PPTG2000、PPTG4000、PTG400、PTG650、PTG1000、PGT2000、PTG-L1000、PTG-L2000(以上、保土谷化学工業社製)、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000(以上、第一工業製薬社製)、Accclaim2200、2220、3201、3205、4200、4220、8200、12000(以上、住化バイエルウレタン社製)等の市販品として入手することができる。

#### 【0013】

(a)ポリエーテルポリオールとしては、上記ポリエーテルジオールが好ましいが、この他にポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等も併用することができる。これらの構造単位の重合様式は特に制限されず、ランダム重合、ブロック重合、グラフト重合のいずれであってもよい。

#### 【0014】

10

20

30

40

50

(A) ウレタン(メタ)アクリレートの合成に用いられる(b)ポリイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体的化合物として、好ましい例としては、芳香族ジイソシアネートおよび脂環式ジイソシアネート、より好ましくは、2,4-トリレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネートは単独で用いても、2種以上併用しても良い。

【0015】

(A) ウレタン(メタ)アクリレートの合成に用いられる(c)水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、ポリイソシアネートのイソシアネート基との反応性の点から、水酸基が第一級炭素原子に結合した水酸基含有(メタ)アクリレート(第一水酸基含有(メタ)アクリレートという)および水酸基が第二級炭素原子に結合した水酸基含有(メタ)アクリレート(第二水酸基含有(メタ)アクリレートという)が好ましい。

10

【0016】

第一水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0017】

第二水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシプロピル(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、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、さらに、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有化合物と、(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物が挙げられる。

20

これらの水酸基含有(メタ)アクリレート化合物は1種単独で、あるいは2種以上組み合わせ使用できる。

【0018】

(A) ウレタン(メタ)アクリレートの合成に用いる(a)ポリエーテルポリオール、(b)ポリイソシアネート、および(c)水酸基含有(メタ)アクリレートの使用割合は、ポリエーテルポリオールに含まれる水酸基1当量に対してポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基が1.1~2当量、水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基が0.1~1当量となるようにするのが好ましい。

30

【0019】

また、(A)ウレタン(メタ)アクリレートの合成において、ポリエーテルポリオールとともにジアミンを併用することも可能であり、このようなジアミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等のジアミンや、ヘテロ原子を含むジアミン、ポリエーテルジアミン等が挙げられる。

40

【0020】

水酸基含有(メタ)アクリレートの一部をアルコール類に置き換えて用いることもできる。アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等が挙げられる。これらの化合物を使用することにより、樹脂のヤング率を調節することができる。

【0021】

(A)ウレタン(メタ)アクリレートの合成においては、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、テトラブトキシチタン、ジルコニウムテトラアセチルアセテート、オクテン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、

50

2, 6, 7 - トリメチル - 1, 4 - ジアザピシクロ〔2.2.2〕オクタン等のウレタン化触媒を、反応物の総量に対して0.01～1質量%用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常5～90、特に10～80が好ましい。

【0022】

(A)ウレタン(メタ)アクリレートの好ましい分子量は、硬化物の良好な破断伸びおよび液状硬化性樹脂組成物の適度な粘度を得る観点から、GPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量で、通常500～40,000であり、特に700～30,000が好ましい。

また、(A)ウレタン(メタ)アクリレートとしては、ポリプロピレングリコールに由来する構造を有するウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0023】

(A)ウレタン(メタ)アクリレートは、硬化物のヤング率、破断伸び等の良好な力学特性および液状硬化性樹脂組成物の適度な粘度を得る観点から、本発明の液状硬化性樹脂組成物中に、35～85質量%、さらに55～85質量%、特に70～85質量%配合するのが好ましい。85質量%を超えると硬化物のヤング率が2.0MPaを超えてしまうため、光ファイバ被覆用樹脂としては好ましくなく、また液状硬化性樹脂組成物の粘度が6.0Pa・sを超えてしまうため作業性も低下し、また硬化物の耐水性も悪化する。35質量%未満では破断強度が悪化してしまう。

【0024】

本発明の液状硬化性樹脂組成物に使用される(B)成分は、(A)成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物であり、典型的には、反応性希釈剤である。(B)成分としては、例えば(B1)エチレン性不飽和基を1個有する化合物(以下、「重合性単官能性化合物」という。)、(B2)エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(以下、「重合性多官能性化合物」という。)が挙げられる。

20

【0025】

(B1)重合性単官能性化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等の脂環式構造含有(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等が挙げられる。さらに、2-ヒドロキシエチル(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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、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、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(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、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(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、プトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソプトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)ア

30

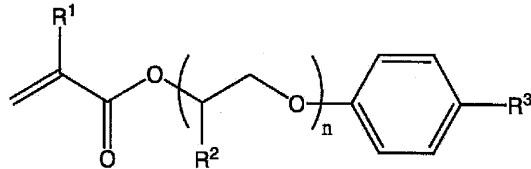
40

50

クリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、下記一般式で表される化合物等が挙げられる。

【0026】

【化1】



10

【0027】

[式中、R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基である。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基又はフェニル基である。nは、0~10である。]

【0028】

これら(B1)重合性単官能性化合物のうち、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物、および炭素数10以上の脂肪族炭化水素基を有する単官能性(メタ)アクリレートが好ましい。ここで炭素数10以上の脂肪族炭化水素基としては、直鎖、分岐鎖および脂環式のいずれも含まれ、炭素数は10~24のものが好ましい。これらのうち、イソボルニル(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)アクリレートが好ましく、イソボルニル(メタ)アクリレートおよび/またはイソデシル(メタ)アクリレートが特に好ましい。これら(B1)重合性単官能性化合物の市販品としては、IBXA(大阪有機化学工業社製)、アロニックスM-110、M-111、M-113、M114、M-117、TO-1210(以上、東亜合成社製)、エポキシエステルM-600A(共栄社化学社製)等を使用することができる。

20

【0029】

(B2)重合性多官能性化合物としては、光ファイバ用樹脂組成物として使用できるものであれば特に制限はないが、好ましい例としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイドを付加させたビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イアオシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)等が挙げられる。これら(B2)重合性多官能性化合物の市販品としては、例えば、ライトアクリレート9EG-A、4EG-A(以上、共栄社化学社製)、ユピマーUV、SA1002(以上、三菱化学社製)、アロニックスM-215、M-315、M-325(以上、東亜合成社製)等が挙げられる。

30

【0030】

これらの(B1)重合性単官能性化合物と(B2)重合性多官能性化合物を併用して用いることもできる。

40

【0031】

これらの(B)成分は、本発明の液状硬化性樹脂組成物中に1~60質量%、特に2~45質量%配合することが好ましい。1質量%未満であると硬化性を損ねる可能性があり、60質量%を超えると低粘度による塗布形状の変化が起き、塗布が安定しない。

【0032】

本発明の(C)成分であるジアルキルアミンとしては、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等が挙げられ、特に、ジブチルアミンが好ましい。

【0033】

50

(C)成分は、本発明の液状硬化性樹脂組成物中に0.01~10質量%、特に0.05~5質量%配合することが好ましい。0.01質量%未満であると、硬化速度が低下する場合があります、1質量%を超えると、光ファイバの機械的強度が低下する場合があります。

#### 【0034】

本発明の(D)成分は、光重合開始剤である。(D)光重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、4,4-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、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、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、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、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、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シド等が挙げられる。これらの市販品としては、イルガキュア184、369、651、500、907、819、Irgacure1700、Irgacure1850、CGI1870、CG2461、ダロキュア1116、1173(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、LUCIRIN TPO(BASF社製)、ユベクリルP36(UCB社製)等が挙げられる。

10

20

#### 【0035】

(D)重合開始剤は、本発明の液状硬化性樹脂組成物中に0.01~10質量%、特に0.05~5質量%配合することが好ましい。

#### 【0036】

また、本発明の液状硬化性樹脂組成物には、上記成分以外に各種添加剤、例えば着色剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、塗面改良剤等を必要に応じて配合することができる。ここでシランカップリング剤としては、例えば-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-メ

30

#### 【0037】

本発明の液状硬化性樹脂組成物の25における粘度は、1.0~6.0Pa・sが好ましい。また、光ファイバプライマリ層として用いる場合、硬化物のヤング率(紫外線の照射条件:1J/cm<sup>2</sup>)は0.5~2.0MPaが好ましい。

#### 【0038】

本発明の液状硬化性樹脂組成物は、放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、線、線、線、電子線等であるが、特に紫外線が好ましい。

40

#### 【0039】

本発明の別の態様は、以上述べた液状硬化性樹脂組成物を、ガラスファイバ素線または他の光ファイバ被覆層の上に塗布して、放射線により硬化せしめることに得られる光ファイバ被覆層である。放射線として紫外線を用いる場合における、好ましい照射条件は、50~300J/cm<sup>2</sup>である。本発明の光ファイバ被覆層は、光ファイバの被覆層の任意の一部の層又は全部の層を成すものであるが、好ましくは、光ファイバの一次被覆層を成す。

50

## 【0040】

本発明のさらに別の態様は、上記の光ファイバ被覆層を有する光ファイバである。本発明の光ファイバは、上記光ファイバ被覆層を有していれば、その被覆層がいずれの層であるかによって限定されるものではないが、好ましくは、上記光ファイバ被覆層が一次被覆層であって、さらに二次被覆層を有する光ファイバ、又は、複数本の光ファイバをテープ材で結束した光ファイバテープを挙げることができる。本発明の光ファイバは、石英母材を溶融して得られるガラスファイバ素線に、例えば、一次被覆材を塗布し放射線を照射して硬化させた後に、さらに、二次被覆材を塗布し放射線を照射して硬化させることによって得られる。本発明の光ファイバは、高い耐温水浸漬特性を有している。

## 【実施例】

10

## 【0041】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0042】

合成例1（ウレタン（メタ）アクリレートの合成）

攪拌機を備えた反応容器に、垂鉛及びコバルト化合物を6～8ppm含んだ数平均分子量が2000のポリプロピレングリコール50.968部、イソホロンジイソシアネート7.920部、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.015部、フェノチアジン0.005部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が15℃となるまで冷却した。ジブチル錫ジラウレート0.49部を添加した後、攪拌しながら液温度を1時間かけて35℃まで徐々に上げた。その後、液温度を50℃に上げて反応させた。残留イソシアネート基濃度が1.45質量%（仕込量に対する割合）以下となった後、2-ヒドロキシエチルアクリレート2.365部を添加し、液温度約60℃にて攪拌し、反応させた。残留イソシアネート基濃度が0.1質量%以下になった時を反応終了とした。得られたウレタンアクリレートオリゴマーをオリゴマーAとする。

20

## 【0043】

合成例2（二次被覆材の調製）

攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート15.4部、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.013部、ジブチル錫ジラウレート0.047部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10℃以下になるまで氷冷した。ヒドロキシエチルアクリレートを液温度が20℃以下になるように制御しながら11.32g滴下した後、さらに、1時間攪拌し、反応させた。次に数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール25.4gおよび数平均分子量400のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール9.36gを加え、液温度70～75℃にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1質量%以下になった時を反応終了とした。液温度50～60℃に冷却し、イソボニルアクリレート9.7g、SA-1002（三菱化学社製）14.55g、N-ビニルカプロラクタム9.7g、Irgacure184（チバスペシャリティーケミカルズ社製）2.91gおよびスミライザーGA-80（住友化学社製）0.3gを加え、均一になるまで攪拌して、液状硬化性樹脂組成物を得た。

30

## 【0044】

実施例1～2、比較例1～3（一次被覆材の調製）

攪拌機を備えた反応容器に表1に示す配合比（質量部）で化合物を仕込み、均一な溶液になるまで液温度50℃で攪拌し、実施例及び比較例の液状硬化性樹脂組成物を得た。

40

## 【0045】

製造例1（光ファイバ素線の製造）

光ファイバ線引き装置（吉田工業製）を使用して、石英ガラスファイバ上に一次被覆材として、実施例又は比較例の組成物を塗布硬化させた後、二次被覆材を塗布し硬化させた。光ファイバの製造条件は以下のように行った。

光ファイバの線径は、ガラスファイバは直径125μmであったが、これに実施例又は比較例で得られた一次被覆材を塗布硬化させ、直径が200μmになるように調整した。

50

さらに形成された一次被覆層の上に、合成例3で得られた二次被覆材を塗布し、硬化した時点で245 μmになるように調節して塗布した。紫外線照射装置はORC社製UVランプ(SMX3.5kw)を使用した。光ファイバの線引き速度は200m/minとした。

【0046】

#### 試験例1

前記実施例及び比較例で得た液状硬化性樹脂組成物を、以下のような方法で硬化させて試験片を作製し、下記の各評価を行った。結果を表1に併せて示す。

【0047】

##### 1. ヤング率：

250 μm厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に液状硬化性樹脂組成物を塗布し、これを窒素下で1 J/cm<sup>2</sup>又は20 mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーの紫外線で照射して硬化させ、ヤング率測定用フィルムを得た。このフィルムから、延伸部が幅6mm、長さ25mmとなるよう短冊状サンプルを作成し、温度23℃、湿度50%で引っ張り試験を行った。引っ張り速度は1mm/minで2.5%歪みでの抗張力からヤング率を求めた。

10

【0048】

##### 2. 硬化速度：

紫外線照射が20 mJ/cm<sup>2</sup>である場合のヤング率の値を、紫外線照射が1 J/cm<sup>2</sup>である場合のヤング率の値で除した値を硬化速度とした。ただし、小数点以下2桁目を四捨五入した。

【0049】

##### 3. 耐温水浸漬特性：

実施例および比較例で得られた液状硬化性樹脂組成物の温水浸漬試験を行った。70 μm厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に合成例2で調製した二次被覆材を塗布し、これを空气中で100 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し硬化させた。次に、作製した硬化フィルム上に130 μm厚のアプリケーターバーを用いて実施例及び比較例で調製した一次被覆材を塗布し、これを窒素中で500 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して硬化させた。さらに、200 μm厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に合成例2で調製した二次被覆材を塗布し、これを窒素中で500 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して硬化させ、試験用フィルムを得た。この硬化フィルムからそれぞれ幅10mm、長さ30mmとなるよう、短冊状サンプルを作成した。短冊サンプルを温度60℃の温水に浸漬させ、光学顕微鏡で観察した。720時間温水に浸漬した後に、10 μm以上の発泡が認められない場合を「○」、10 μm以上の発泡が認められる場合を「×」と評価した。

20

30

【0050】

【表 1】

成分 (質量部)	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
オリゴマーA	80	80	80	80	80
2-エチルヘキシルアクリレート	10	10	10	10	10
N-ビニルカプロラクタム	9	9	9	9	9
イソボニルアクリレート	2	2	2	2	2
SR306H	1	1	1	1	1
ルシリン-TPO	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
SH6062	1	1	1	1	1
ジブチルアミン	0.1				
ジプロピルアミン		0.1			
ジエチルアミン			0.1		
トリエチルアミン				0.1	
ヤング率 (1 J/cm <sup>2</sup> )	1.4	1.4	1.4	1.2	1.2
(20mJ/cm <sup>2</sup> )	1.1	1.1	1.1	0.4	0.4
硬化速度	0.8	0.8	0.8	0.3	0.3
耐温水浸漬特性	○	○	×	○	○

10

## 【0051】

20

表 1 中、

SR306H；トリプロピレングリコールジアクリレート（サートマー社製）

ルシリン-TPO；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド（BASF社製）。

SH6062；-メルカプトキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング社製）

## フロントページの続き

- (74)代理人 100096736  
弁理士 中嶋 俊夫
- (74)代理人 100117156  
弁理士 村田 正樹
- (74)代理人 100111028  
弁理士 山本 博人
- (72)発明者 石井 寛之  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 宮沢 浩史  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 加茂 理  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 今井 博和  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 黒澤 孝彦  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H150 BB07 BB14 BB33

4J127 AA03 AA04 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD441 BD471 BE24Y  
BE241 BF19X BF191 BF20Y BF201 BF24X BF241 BF27X BF271 BF62X  
BF62Y BF621 BG04X BG04Y BG041 BG05X BG051 BG13X BG131 BG14X  
BG14Y BG141 BG17Y BG171 BG27Y BG271 BG28X BG28Y BG281 CB141  
CB153 CB202 CB284 CC023 CC134 CC292 DA24 DA59 FA23