



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월03일
(11) 등록번호 10-2791365
(24) 등록일자 2025년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 25/1065 (2018.01) C03C 13/04 (2006.01)
C03C 3/06 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 25/1065 (2021.01)
C03C 13/045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7000613
(22) 출원일자(국제) 2020년04월30일
심사청구일자 2023년03월13일
(85) 번역문제출일자 2022년01월07일
(65) 공개번호 10-2022-0024446
(43) 공개일자 2022년03월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/018344
(87) 국제공개번호 WO 2020/255570
국제공개일자 2020년12월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-112621 2019년06월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000007717 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
스미토모 덴키 교교 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4-5-33
(72) 발명자
하마쿠보 가쓰시
일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4초메
5반 33고 스미토모 덴키 교교 가부시키키가이샤 내
소마 가즈유키
일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4초메
5반 33고 스미토모 덴키 교교 가부시키키가이샤 내
고니시 다쓰야
일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4초메
5반 33고 스미토모 덴키 교교 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 4 항

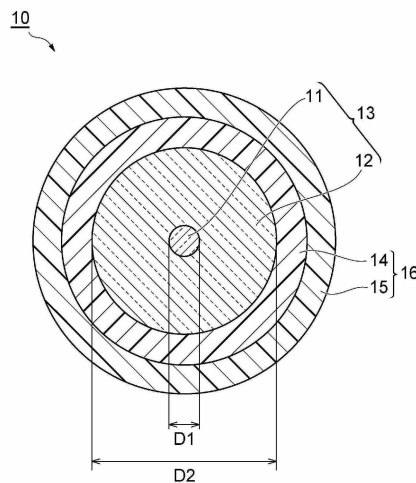
심사관 : 이영화

(54) 발명의 명칭 광파이버

(57) 요약

광파이버는, 코어 및 클래드를 포함하는 유리 파이버와, 유리 파이버의 외주를 피복하는 피복 수지층을 구비하고, 피복 수지층의 -50°C 이상 0°C 이하에서의 평균 선팽창 계수가, $3.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상 $9.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 미만이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C03C 3/06 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
C08F 290/067 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004204206 A*
US20120321265 A1
JP2020511770 A
JP02069706 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

코어 및 클래드를 포함하는 유리 파이버와, 상기 유리 파이버의 외주를 피복하는 피복 수지층을 구비하고,
상기 피복 수지층이, 상기 유리 파이버에 접해서 상기 유리 파이버를 피복하는 프라이머리 수지층과, 상기 프라이머리 수지층의 외주를 피복하는 세컨더리 수지층을 갖고,
상기 세컨더리 수지층이, 유레테인 (메트)아크릴레이트를 포함하는 올리고머, 모노머 및 광중합 개시제를 함유하는 베이스 수지와, 소수성의 무기 산화물 입자를 포함하는 수지 조성물의 경화물을 포함하고, 상기 무기 산화물 입자가 표면에 (메트)아크릴로일기를 갖고,
상기 무기 산화물 입자의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총량을 기준으로 해서 8질량% 이상 60질량% 이하이고,
상기 피복 수지층의 -50°C 이상 0°C 이하에서의 평균 선팽창 계수가, $3.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상 $8.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이하인, 광파이버.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 무기 산화물 입자의 함유량이, 상기 수지 조성물의 총량을 기준으로 해서 18질량% 이상 60질량% 이하인, 광파이버.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 세컨더리 수지층의 영률이, 23°C 에서 1600MPa 이상 2800MPa 이하인, 광파이버.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 무기 산화물 입자가, 이산화 규소, 이산화 지르코늄, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 타이타늄, 산화 주석 및 산화 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 광파이버.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 개시는, 광파이버에 관한 것이다.

본 출원은, 2019년 6월 18일에 출원된 일본 출원 제2019-112621호에 기초하는 우선권을 주장하고, 상기 일본 출원에 기재된 모든 기재 내용을 원용하는 것이다.

배경 기술

- [0003] 일반적으로, 광파이버는, 광전송체인 유리 파이버를 보호하기 위한 피복 수지층을 갖고 있다. 피복 수지층은, 예를 들면, 프라이머리 수지층 및 세컨더리 수지층으로 구성된다. 광파이버에 측압이 부여되었을 때에 발생하는 미소한 굽힘에 의해 유기되는 전송 손실의 증가를 작게 하기 위해서, 광파이버에는 측압 특성을 향상시킬 것이 요구되고 있다.
- [0004] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 세컨더리 수지층(제 2 코팅)의 영률을 높게 함으로써, 광파이버의 굽힘 손실을 저감하는 것이 검토되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공표 2009-510520호 공보

발명의 내용

- [0006] 본 개시의 일 태양에 따른 광파이버는, 코어 및 클래드를 포함하는 유리 파이버와, 유리 파이버의 외주를 피복하는 피복 수지층을 구비하고, 피복 수지층의 -50°C 이상 0°C 이하에서의 평균 선팽창 계수가, $3.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상 $9.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 미만이다.

도면의 간단한 설명

- [0007] 도 1은 본 실시형태에 따른 광파이버의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] [본 개시가 해결하려고 하는 과제]
- [0009] 광파이버는, 다양한 환경에서 사용되고 있고, 여러 가지 환경 내성이 필요시된다. 특히, 저온 환경하에서 전송 손실이 적은 광파이버, 즉, 저온 특성이 우수한 광파이버가 요구되고 있다. 측압 특성을 향상시키기 위해서는, 세컨더리 수지층의 영률을 크게 하는 것이 중요해지지만, 세컨더리 수지층의 영률을 크게 하는 것만으로는, 저온 환경하에서의 전송 손실을 저감하는 것은 어렵다.
- [0010] 본 개시는, 저온 특성이 우수한 광파이버를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] [본 개시의 효과]
- [0012] 본 개시에 의하면, 저온 특성이 우수한 광파이버를 제공할 수 있다.
- [0013] [본 개시의 실시형태의 설명]
- [0014] 최초로, 본 개시의 실시형태의 내용을 열거하여 설명한다. 본 개시의 일 태양에 따른 광파이버는, 코어 및 클래드를 포함하는 유리 파이버와, 유리 파이버의 외주를 피복하는 피복 수지층을 구비하고, 피복 수지층의 -50°C 이상 0°C 이하에서의 평균 선팽창 계수가, $3.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상 $9.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 미만이다.
- [0015] 피복 수지층의 평균 선팽창 계수를 조정함으로써, 광파이버의 저온 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0016] 상기 피복 수지층은, 유리 파이버에 접해서 해당 유리 파이버를 피복하는 프라이머리 수지층과, 프라이머리 수지층의 외주를 피복하는 세컨더리 수지층을 갖고, 세컨더리 수지층은, 유레테인 (메트)아크릴레이트를 포함하는 올리고머, 모노머 및 광중합 개시제를 함유하는 베이스 수지와, 소수성의 무기 산화물 입자를 포함하는 수지 조성물의 경화물을 포함해도 된다. 이와 같은 세컨더리 수지를 가짐으로써, 피복 수지층의 선팽창 계수를 저감하여, 광파이버의 저온 특성을 향상시키기 쉬워진다.
- [0017] 영률과 선팽창 계수의 균형이 우수한 세컨더리 수지층을 형성하기 쉬워지기 때문에, 무기 산화물 입자의 함유량은, 수지 조성물의 총량을 기준으로 해서 1.5질량% 이상 65질량% 미만이어도 된다.

- [0018] 수지 조성물 중에서의 분산성이 우수하고, 영률을 조정하기 쉽기 때문에, 무기 산화물 입자는, 이산화 규소, 이산화 지르코늄, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 타이타늄, 산화 주석 및 산화 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 입자여도 된다. 피복 수지층의 선팅창 계수를 저감하기 쉽기 때문에, 무기 산화물 입자는, 자외선 경화성의 작용기를 갖고 있어도 된다. 영률이 높은 수지층을 형성하기 쉽기 때문에, 자외선 경화성의 작용기는, (메트)아크릴로일기여도 된다.
- [0019] [본 개시의 실시형태의 상세]
- [0020] 본 실시형태에 따른 수지 조성물 및 광파이버의 구체예를, 필요에 따라 도면을 참조하면서 설명한다. 한편, 본 발명은 이들 예시로 한정되지 않고, 청구범위에 의해 나타나고, 청구범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다. 이하의 설명에서는, 도면의 설명에 있어서 동일한 요소에는 동일한 부호를 붙이고, 중복되는 설명을 생략한다.
- [0021] <광파이버>
- [0022] 도 1은, 본 실시형태에 따른 광파이버의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 광파이버(10)는, 코어(11) 및 클래드(12)를 포함하는 유리 파이버(13)와, 유리 파이버(13)의 외주에 마련된 프라이머리 수지층(14) 및 세컨더리 수지층(15)을 포함하는 피복 수지층(16)을 구비하고 있다.
- [0023] 클래드(12)는 코어(11)를 둘러싸고 있다. 코어(11) 및 클래드(12)는 석영 유리 등의 유리를 주로 포함하고, 예를 들면, 코어(11)에는 저마늄을 첨가한 석영 유리, 또는 순석영 유리를 이용할 수 있고, 클래드(12)에는 순석영 유리, 또는 불소가 첨가된 석영 유리를 이용할 수 있다.
- [0024] 도 1에 있어서, 예를 들면, 유리 파이버(13)의 외경(D2)은 100 μm 내지 125 μm 정도이고, 유리 파이버(13)를 구성하는 코어(11)의 직경(D1)은, 7 μm 내지 15 μm 정도이다. 피복 수지층(16)의 두께는, 통상 22 μm 내지 70 μm 정도이다. 프라이머리 수지층(14) 및 세컨더리 수지층(15)의 각 층의 두께는, 5 μm 내지 50 μm 정도여도 된다.
- [0025] 유리 파이버(13)의 외경(D2)이 125 μm 정도이고, 피복 수지층(16)의 두께가 60 μm 이상 70 μm 이하인 경우, 프라이머리 수지층(14) 및 세컨더리 수지층(15)의 각 층의 두께는, 10 μm 내지 50 μm 정도이면 되고, 예를 들면, 프라이머리 수지층(14)의 두께가 35 μm 이고, 세컨더리 수지층(15)의 두께가 25 μm 여도 된다. 광파이버(10)의 외경은, 245 μm 내지 265 μm 정도여도 된다.
- [0026] 유리 파이버(13)의 외경(D2)이 125 μm 정도이고, 피복 수지층(16)의 두께가 27 μm 이상 48 μm 이하인 경우, 프라이머리 수지층(14) 및 세컨더리 수지층(15)의 각 층의 두께는, 10 μm 내지 38 μm 정도이면 되고, 예를 들면, 프라이머리 수지층(14)의 두께가 25 μm 이고, 세컨더리 수지층(15)의 두께가 10 μm 여도 된다. 광파이버(10)의 외경은, 179 μm 내지 221 μm 정도여도 된다.
- [0027] 유리 파이버(13)의 외경(D2)이 100 μm 정도이고, 피복 수지층(16)의 두께가 22 μm 이상 37 μm 이하인 경우, 프라이머리 수지층(14) 및 세컨더리 수지층(15)의 각 층의 두께는, 5 μm 내지 32 μm 정도이면 되고, 예를 들면, 프라이머리 수지층(14)의 두께가 25 μm 이고, 세컨더리 수지층(15)의 두께가 10 μm 여도 된다. 광파이버(10)의 외경은, 144 μm 내지 174 μm 정도여도 된다.
- [0028] 광파이버의 저온 특성을 향상시키기 때문에, 피복 수지층(16)의 -50°C 이상 0°C 이하에서의 평균 선팅창 계수는, $3.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상 $9.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 미만이며, $3.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상 $8.9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이하가 바람직하고, $3.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상 $8.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이하가 보다 바람직하며, $3.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이상 $8.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 이하가 더 바람직하다.
- [0029] (세컨더리 수지층)
- [0030] 피복 수지층의 선팅창 계수를 저감하여, 광파이버의 저온 특성을 향상시키는 관점에서, 세컨더리 수지층(15)은, 유레테인 (메트)아크릴레이트를 포함하는 올리고머, 모노머 및 광중합 개시제를 함유하는 베이스 수지와, 소수성의 무기 산화물 입자를 포함하는 수지 조성물을 경화시켜 형성할 수 있다. 즉, 세컨더리 수지층(15)은, 유레테인 (메트)아크릴레이트를 포함하는 올리고머, 모노머 및 광중합 개시제를 함유하는 베이스 수지와, 소수성의 무기 산화물 입자를 포함하는 수지 조성물의 경화물을 포함해도 된다.
- [0031] 여기에서, (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 또는 그에 대응하는 메타크릴레이트를 의미한다. (메트)아크릴산 등에 대해서도 마찬가지이다.
- [0032] (무기 산화물 입자)

- [0033] 본 실시형태에 따른 무기 산화물 입자는, 구상의 입자이며, 그 표면이 소수 처리되어 있다. 본 실시형태에 따른 소수 처리란, 무기 산화물 입자의 표면에 소수성의 기가 도입되어 있는 것을 말한다. 소수성의 기가 도입된 무기 산화물 입자는, 수지 조성물 중의 분산성이 우수하다. 소수성의 기는, (메트)아크릴로일기 등의 반응성기(자외선 경화성의 작용기), 또는 지방족 탄화수소기(예를 들면, 알킬기), 방향족 탄화수소기(예를 들면, 페닐기) 등의 비반응성기여도 된다. 무기 산화물 입자가 반응성기를 갖는 경우, 영률이 높은 수지층을 형성하기 쉬워진다.
- [0034] 선풍창 계수를 저감한 수지층을 형성하기 쉽기 때문에, 본 실시형태에 따른 무기 산화물 입자는, 자외선 경화성의 작용기를 가져도 된다. 자외선 경화성의 작용기를 갖는 실레인 화합물로 무기 산화물 입자를 처리함으로써, 무기 산화물 입자의 표면에 자외선 경화성의 작용기를 도입할 수 있다.
- [0035] 자외선 경화성의 작용기를 갖는 실레인 화합물로서는, 예를 들면, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, 8-메타크릴옥시옥틸트라이메톡시실레인, 8-아크릴옥시옥틸트라이메톡시실레인, 7-옥텐일트라이메톡시실레인, 바이닐트라이메톡시실레인 및 바이닐트라이에톡시실레인을 들 수 있다.
- [0036] 본 실시형태에 따른 무기 산화물 입자는, 분산매에 분산되어 있다. 분산매에 분산된 무기 산화물 입자를 이용함으로써, 수지 조성물 중에 무기 산화물 입자를 균일하게 분산시킬 수 있고, 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다. 분산매로서는, 수지 조성물의 경화를 저해하지 않으면, 특별히 한정되지 않는다. 분산매는, 반응성이어도, 비반응성이어도 된다.
- [0037] 반응성의 분산매로서, (메트)아크릴로일 화합물, 에폭시 화합물 등의 모노머를 이용해도 된다. (메트)아크릴로일 화합물로서는, 예를 들면, 1,6-헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, EO 변성 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, PO 변성 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에테트라메틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필 아크릴레이트, 프로필렌 글라이콜 다이글라이시딜 에터의 (메트)아크릴산 부가물, 트라이프로필렌 글라이콜 다이글라이시딜 에터의 (메트)아크릴산 부가물, 및 글리세린 다이글라이시딜 에터의 (메트)아크릴산 부가물을 들 수 있다. 분산매로서, 후술하는 모노머로 예시하는 (메트)아크릴로일 화합물을 이용해도 된다.
- [0038] 비반응성의 분산매로서, 메틸 에틸 케톤(MEK) 등의 케톤계 용매, 메탄올(MeOH) 등의 알코올계 용매, 또는 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터 아세테이트(PGMEA) 등의 에스테르계 용매를 이용해도 된다. 비반응성의 분산매의 경우, 베이스 수지와 분산매에 분산된 무기 산화물 입자를 혼합한 후, 분산매의 일부를 제거하여 수지 조성물을 조제해도 된다.
- [0039] 분산매에 분산된 무기 산화물 입자는, 수지 조성물의 경화 후도 수지층 중에 분산된 상태로 존재한다. 반응성의 분산매를 사용한 경우, 무기 산화물 입자는 수지 조성물에 분산매재 혼합되고, 분산 상태가 유지된 그대로 수지층 중에 도입된다. 비반응성의 분산매를 사용한 경우, 분산매는 적어도 그 일부가 수지 조성물로부터 휘발되어 없어지지만, 무기 산화물 입자는 분산 상태인 그대로 수지 조성물 중에 남고, 경화 후의 수지층에도 분산된 상태로 존재한다. 수지층 중에 존재하는 무기 산화물 입자는, 전자 현미경으로 관찰한 경우에, 일차 입자가 분산된 상태로 관찰된다.
- [0040] 수지 조성물 중에서의 분산성이 우수하고, 평활한 수지층을 형성하기 쉽기 때문에, 상기 무기 산화물 입자는, 이산화 규소(실리카), 이산화 지르코늄(지르코니아), 산화 알루미늄(알루미나), 산화 마그네슘(마그네시아), 산화 타이타늄(타이타니아), 산화 주석 및 산화 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 염가성이 우수하고, 표면 처리가 하기 쉽고, 자외선 투과성을 갖고, 수지층에 적당한 경도를 부여하기 쉬운 등의 관점에서, 본 실시형태에 따른 무기 산화물 입자로서, 소수성의 실리카 입자를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 자외선 경화성의 작용기를 갖는 실리카 입자를 이용하는 것이 더 바람직하다.
- [0041] 세컨더리 수지층에 적당한 인성을 부여하는 관점에서, 무기 산화물 입자의 평균 일차 입경은, 500nm 이하여도 되고, 200nm 이하가 바람직하고, 100nm 이하가 보다 바람직하며, 50nm 이하가 더 바람직하다. 세컨더리 수지층의 영률을 높게 하는 관점에서, 무기 산화물 입자의 평균 일차 입경은, 5nm 이상이 바람직하고, 10nm 이상이 보다 바람직하다. 평균 일차 입경은, 예를 들면, 전자 현미경 사진의 화상 해석, 광산란법, BET법 등에 의해 측정할 수 있다. 무기 산화물의 일차 입자가 분산된 분산매는, 일차 입자의 입경이 작은 경우는 육안으로 투명하게 보인다. 일차 입자의 입경이 비교적 큰(40nm 이상) 경우는, 일차 입자가 분산된 분산매는 백탁되어 보이지만 침강물은 관찰되지 않는다.

- [0042] 무기 산화물 입자의 함유량은, 수지 조성물의 총량(베이스 수지 및 무기 산화물 입자의 총량)을 기준으로 해서 1.5질량% 이상 65질량% 미만인 바람직하고, 3질량% 이상 63질량% 이하가 보다 바람직하며, 8질량% 이상 60질량% 이하가 더 바람직하다. 무기 산화물 입자의 함유량이 1.5질량% 이상이면, 피복 수지층의 선풍창 계수를 저감하기 쉬워진다. 무기 산화물 입자의 함유량이 65질량% 미만이면, 수지 조성물의 도포성을 향상시키기 쉬워지고, 강인한 수지층을 형성할 수 있다. 한편, 수지 조성물의 총량은 경화에 의해 거의 변화하지 않기 때문에, 수지 조성물의 총량은 수지 조성물의 경화물의 총량이라고 생각해도 된다.
- [0043] (베이스 수지)
- [0044] 본 실시형태에 따른 베이스 수지는, 유레테인 (메트)아크릴레이트를 포함하는 올리고머, 모노머 및 광중합 개시제를 함유한다.
- [0045] 유레테인 (메트)아크릴레이트로서는, 폴리에올 화합물, 폴리아이소사이아네이트 화합물 및 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 올리고머를 이용할 수 있다.
- [0046] 폴리에올 화합물로서는, 예를 들면, 폴리테트라메틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜 및 비스페놀 A·에틸렌 옥사이드 부가 다이올을 들 수 있다. 폴리에올 화합물의 수 평균 분자량은, 400 이상 1000 이하여도 된다. 폴리아이소사이아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 2,4-톨릴렌 다이아이소사이아네이트, 2,6-톨릴렌 다이아이소사이아네이트, 아이소포론 다이아이소사이아네이트 및 다이사이클로헥실메테인 4,4'-다이아이소사이아네이트를 들 수 있다. 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 모노(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 트라이프로필렌 글라이콜 모노(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0047] 유레테인 (메트)아크릴레이트를 합성할 때의 촉매로서, 일반적으로 유기 주석 화합물이 사용된다. 유기 주석 화합물로서는, 예를 들면, 다이뷰틸주석 디라우레이트, 다이뷰틸주석 다이아세테이트, 다이뷰틸주석 말레에이트, 다이뷰틸주석 비스(머캅토아세트산 2-에틸헥실), 다이뷰틸주석 비스(머캅토아세트산 아이소옥틸) 및 다이뷰틸주석 옥사이드를 들 수 있다. 용이입수성 또는 촉매 성능의 점에서, 촉매로서 다이뷰틸주석 디라우레이트 또는 다이뷰틸주석 다이아세테이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0048] 유레테인 (메트)아크릴레이트의 합성 시에 탄소수 5 이하의 저급 알코올을 사용해도 된다. 저급 알코올로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 3-메틸-2-부탄올 및 2,2-다이메틸-1-프로판올을 들 수 있다.
- [0049] 베이스 수지는, 올리고머로서, 에폭시 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함해도 된다. 에폭시 (메트)아크릴레이트로서는, 글라이시딜기를 2 이상 갖는 에폭시 수지에 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 올리고머를 이용할 수 있다.
- [0050] 모노머로서는, 중합성기를 1개 갖는 단작용 모노머, 및 중합성기를 2개 이상 갖는 다작용 모노머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용할 수 있다. 모노머는, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0051] 단작용 모노머로서는, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, n-뷰틸 (메트)아크릴레이트, s-뷰틸 (메트)아크릴레이트, tert-뷰틸 (메트)아크릴레이트, 아이소뷰틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 아이소펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 아이소아밀 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 아이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-페녹시벤질 아크릴레이트, 페녹시다이에틸렌 글라이콜 아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌 글라이콜 아크릴레이트, 4-tert-뷰틸사이클로헥산을 아크릴레이트, 테트라하이드로피루릴 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜텐일 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜텐일옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜탄일 (메트)아크릴레이트, 노닐페놀 폴리에틸렌 글라이콜 (메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌 글라이콜 (메트)아크릴레이트, 아이소보닐 (메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴레이트계 모노머; (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 다이머, 카복시에틸 (메트)아크릴레이트, 카복시헵틸 (메트)아크릴레이트, ω -카복시-폴리카프로락톤 (메트)아크릴레이트 등의 카복실기 함유 모노머; N-(메트)아크릴로일 모폴린, N-바이닐 피롤리돈, N-바이닐 카프로락탐, N-아크릴로일피페리딘, N-메타크릴로일피페리딘, N-(메트)아크릴로일 피롤리딘, 3-(3-피리딘)프로필 (메트)아크릴레이트, 환상 트라이메틸올프로페인 폼알 아크릴레이트 등의 헤테로

환 함유 모노머; 말레이미드, N-사이클로헥실 말레이미드, N-페닐 말레이미드 등의 말레이미드계 모노머; (메트)아크릴아마이드, N,N-다이메틸 (메트)아크릴아마이드, N,N-다이에틸 (메트)아크릴아마이드, N-헥실 (메트)아크릴아마이드, N-메틸 (메트)아크릴아마이드, N-뷰틸 (메트)아크릴아마이드, N-뷰틸 (메트)아크릴아마이드, N-메틸올 (메트)아크릴아마이드, N-메틸올프로페인 (메트)아크릴아마이드 등의 아마이드계 모노머; (메트)아크릴산 아미노에틸, (메트)아크릴산 아미노프로필, (메트)아크릴산 N,N-다이메틸아미노에틸, (메트)아크릴산 tert-뷰틸아미노에틸 등의 (메트)아크릴산 아미노알킬계 모노머; N-(메트)아크릴로일옥시메틸렌 석신이미드, N-(메트)아크릴로일-6-옥시헥사메틸렌 석신이미드, N-(메트)아크릴로일-8-옥시옥타메틸렌 석신이미드 등의 석신이미드계 모노머를 들 수 있다.

[0052] 다작용 모노머로서는, 예를 들면, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A의 알킬렌 옥사이드 부가물의 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 하이드록시피발산 네오펜틸 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,4-뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,9-노네인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,12-도데케인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,14-테트라데케인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,16-헥사데케인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 1,20-에이코세인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 아이소펜틸다이올 다이(메트)아크릴레이트, 3-에틸-1,8-옥테인 다이올 다이(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A의 EO 부가물 다이(메트)아크릴레이트 등의 중합성기를 2개 갖는 모노머; 및 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올옥테인 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 폴리에톡시 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 폴리프로폭시 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 폴리에톡시 폴리프로폭시 트라이(메트)아크릴레이트, 트리스[(메트)아크릴로일옥시에틸] 아이소사이아누레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 폴리에톡시 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 폴리프로폭시 테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리스[(메트)아크릴로일옥시에틸] 아이소사이아누레이트 등의 중합성기를 3개 이상 갖는 모노머를 들 수 있다.

[0053] 수지층의 영률을 높이는 관점에서, 모노머는, 다작용 모노머를 포함하는 것이 바람직하고, 중합성기를 2개 갖는 모노머를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0054] 광중합 개시제로서는, 공지된 라디칼 광중합 개시제 중에서 적절히 선택해서 사용할 수 있다. 광중합 개시제로서, 예를 들면, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(Omnirad 184, IGM Resins사제), 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논, 1-(4-아이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸포스핀 옥사이드, 2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-프로판-1-온(Omnirad 907, IGM Resins사제), 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드(Omnirad TPO, IGM Resins사제) 및 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드(Omnirad 819, IGM Resins사제)를 들 수 있다.

[0055] 수지 조성물은, 실레인 커플링제, 레벨링제, 소포제, 산화 방지제, 증감제 등을 추가로 함유해도 된다.

[0056] 실레인 커플링제로서는, 수지 조성물의 경화의 방해가 되지 않으면, 특별히 한정되지 않는다. 실레인 커플링제로서, 예를 들면, 테트라메틸 실리케이트, 테트라에틸 실리케이트, 머캅토프로필트라이메톡시실레인, 바이닐트라이클로로실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 바이닐트리스(β -메톡시-에톡시)실레인, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸트라이메톡시실레인, 다이메톡시다이메틸실레인, 다이메톡시다이메틸실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, γ -글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, γ -글라이시독시프로필메틸다이메톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필트라이메틸다이메톡시실레인, N-페닐- γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, γ -클로로프로필트라이메톡시실레인, γ -머캅토프로필트라이메톡시실레인, γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, 비스-[3-(트라이에톡시실릴)프로필] 테트라설파이드, 비스-[3-(트라이에톡시실릴)프로필] 다이설파이드, γ -트라이메톡시실릴프로필다이메틸싸이오카바미드 테트라설파이드 및 γ -트라이메톡시실릴프로필벤조싸이아질 테트라설파이드를 들 수 있다.

[0057] 세컨더리 수지층의 영률은, 23℃에서 1200MPa 이상 2800MPa 이하인 것이 바람직하고, 1250MPa 이상 2750MPa 이하가 보다 바람직하며, 1300MPa 이상 2700MPa 이하가 더 바람직하다. 세컨더리 수지층의 영률이 1200MPa 이상

이면, 측압 특성을 향상시키기 쉽고, 2800MPa 이하이면, 세컨더리 수지층에 적당한 인성을 부여할 수 있기 때문에, 저온 특성을 향상시키기 쉬워진다.

[0058] (프라이머리 수지층)

[0059] 프라이머리 수지층(14)은, 예를 들면, 유레테인 (메트)아크릴레이트를 포함하는 올리고머, 모노머, 광중합 개시제 및 실레인 커플링제를 포함하는 수지 조성물을 경화시켜 형성할 수 있다. 프라이머리 수지층용의 수지 조성물은, 종래 공지된 기술을 이용할 수 있다. 유레테인 (메트)아크릴레이트, 모노머, 광중합 개시제 및 실레인 커플링제로서는, 상기 베이스 수지로 예시한 화합물로부터 적절히 선택해도 된다. 단, 프라이머리 수지층을 형성하는 수지 조성물은, 세컨더리 수지층을 형성하는 베이스 수지와는 상이한 조성을 갖고 있다.

[0060] 광파이버에 보이드가 발생하는 것을 억제하는 관점에서, 프라이머리 수지층의 영률은, 23℃에서 0.04MPa 이상 1.0MPa 이하인 것이 바람직하고, 0.05MPa 이상 0.9MPa 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.05MPa 이상 0.8MPa 이하인 것이 더 바람직하다.

[0061] 실시예

[0062] 이하, 본 개시에 따른 실시예 및 비교예를 이용한 평가 시험의 결과를 나타내어, 본 개시를 더 상세하게 설명한다. 한편, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다.

[0063] [세컨더리 수지층용의 수지 조성물]

[0064] (올리고머)

[0065] 올리고머로서, 분자량 600의 폴리프로필렌 글라이콜, 2,4-톨릴렌 다이아이소사이아네이트 및 하이드록시에틸 아크릴레이트를 반응시키는 것에 의해 얻어진 유레테인 아크릴레이트(UA)와, 에폭시 아크릴레이트(EA)를 준비했다.

[0066] (모노머)

[0067] 모노머로서, 아이소보닐 아크릴레이트(오사카 유기화학공업 주식회사의 상품명 「IBXA」), 트라이프로필렌 글라이콜 다이아크릴레이트(다이셀 올렉스 주식회사의 상품명 「TPGDA」) 및 2-페녹시에틸 아크릴레이트(교에이사 화학 주식회사의 상품명 「라이트 아크릴레이트 PO-A」)를 준비했다.

[0068] (광중합 개시제)

[0069] 광중합 개시제로서, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤(Omnirad 184) 및 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드(Omnirad TPO)를 준비했다.

[0070] (무기 산화물 입자)

[0071] 무기 산화물 입자로서, 메타크릴로일기를 갖고, 평균 일차 입경이 10~15nm인 소수성 실리카 입자가 MEK에 분산된 실리카 졸을 준비했다.

[0072] (수지 조성물)

[0073] 우선, 상기 올리고머, 모노머 및 광중합 개시제를 혼합하여, 베이스 수지를 조제했다. 이어서, 표 1 또는 표 2에 나타내는 실리카 입자의 함유량이 되도록, 실리카 졸을 베이스 수지와 혼합한 후, 분산매인 MEK의 대부분을 감압 제거하여, 세컨더리 수지층용의 수지 조성물을 각각 제작했다. 한편, 수지 조성물 중에 잔존하고 있는 MEK의 함유량은, 5질량% 이하였다.

[0074] 표 1 및 2에 있어서, 올리고머 및 모노머의 수치는, 올리고머 및 모노머의 총량을 기준으로 하는 함유량이며, 실리카 입자의 수치는, 수지 조성물의 총량을 기준으로 하는 함유량이다.

[0075] [프라이머리 수지층용의 수지 조성물]

[0076] 분자량 4000의 폴리프로필렌 글라이콜, 아이소포론 다이아이소사이아네이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트 및 메탄올을 반응시키는 것에 의해 얻어지는 유레테인 아크릴레이트를 준비했다. 이 유레테인 아크릴레이트 75질량부, 노닐페놀 EO 변성 아크릴레이트 12질량부, N-바이닐 카프로락탐 6질량부, 1,6-헥세인다이올 다이아크릴레이트 2질량부, 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드 1질량부, 및 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인 1질량부를 혼합하여, 프라이머리 수지층용의 수지 조성물을 얻었다.

- [0077] [광파이버의 제작]
- [0078] 코어 및 클래드로 구성되는 직경 125 μm 의 유리 파이버의 외주에, 프라이머리 수지층용의 수지 조성물을 이용하여 두께 35 μm 의 프라이머리 수지층을 형성하고, 추가로 그 외주에 실시예 또는 비교예의 수지 조성물을 이용하여 두께 25 μm 의 세컨더리 수지층을 형성하여, 광파이버를 제작했다. 선속은 1500m/분으로 했다.
- [0079] (프라이머리 수지층의 영률)
- [0080] 프라이머리 수지층의 영률은, 23℃에서의 Pullout Modulus(POM)법에 의해 측정했다. 광파이버의 2개소를 2개의 척 장치로 고정하고, 2개의 척 장치 사이의 피복 수지층(프라이머리 수지층 및 세컨더리 수지층) 부분을 제거하고, 이어서, 한쪽의 척 장치를 고정하고, 다른 쪽의 척 장치를 고정한 척 장치의 반대 방향으로 완만하게 이동시켰다. 광파이버에 있어서의 이동시키는 척 장치에 끼워져 있는 부분의 길이를 L, 척의 이동량을 Z, 프라이머리 수지층의 외경을 Dp, 유리 파이버의 외경을 Df, 프라이머리 수지층의 푸아송비를 n, 척 장치의 이동 시의 하중을 W로 한 경우, 하기 식으로부터 프라이머리 수지층의 영률을 구했다. 프라이머리 수지층의 영률은, 0.2MPa 이었다.
- [0081] $\text{영률(MPa)} = ((1+n)W / \pi LZ) \times \ln(Dp/Df)$
- [0082] (세컨더리 수지층의 영률)
- [0083] 세컨더리 수지층의 영률은, 광파이버로부터 유리 파이버를 발취하여 얻어지는 파이프상의 피복 수지층(길이: 50mm 이상)을 이용하여, 23±2℃, 50±10% RH의 환경하에서 인장 시험(표선간 거리: 25mm)을 행하고, 2.5% 항선치로부터 구했다.
- [0084] (선팅창 계수)
- [0085] 광파이버로부터 유리 파이버를 발취하여 얻어지는 파이프상의 피복 수지층을, 선팅창 계수 측정용의 시료로 했다. 열기계 분석 장치(브루커 AXS사제의 「TMA4000S」)를 이용하여, 피복 수지층의 선팅창 계수를 하기 조건에서 측정했다. 온도 T(℃)의 데이터는 T℃부터 T℃+10℃까지 1℃씩 측정하여 평균화하고, 10℃의 간격으로 데이터로서 산출하고, 하기 온도 범위에서 3사이클 측정을 행하여, 3사이클분의 온도 범위의 평균치로부터 -50℃~0℃의 평균 선팅창 계수를 산출했다.
- [0086] 온도 범위 : -50℃~0℃
- [0087] 승온 속도 : 5℃/분
- [0088] 분위기 : 공기
- [0089] 측정 길이 : 약 15mm
- [0090] 측정 모드 : 인장법
- [0091] 장력 : 0.015N
- [0092] (보이드의 발생)
- [0093] 10m의 광파이버를 85℃에서 습도 85%의 조건하에서 120일간 보관한 후, -40℃에 16시간 두고, 직경 10 μm 이상의 보이드의 유무를 현미경으로 관찰했다. 광파이버 1m당의 보이드의 수가 1개 미만인 경우를 「A」, 보이드의 수가 1~2개인 경우를 「B」, 보이드의 수가 2개를 초과하는 경우를 「C」라고 평가했다.
- [0094] (측압 특성)
- [0095] 샌드 페이퍼로 표면을 닦은 280mm 직경의 보빈에, 광파이버를 단층상으로 휘감았을 때의 1550nm의 파장의 광의 전송 손실을, OTDR(Optical Time Domain Reflectometer)법에 의해 측정했다. 또한, 샌드 페이퍼가 없는 280mm 직경의 보빈에, 광파이버를 단층상으로 휘감았을 때의 1550nm의 파장의 광의 전송 손실을, OTDR법에 의해 측정했다. 측정한 전송 손실의 차를 구하여, 전송 손실차가 0.6dB/km 이하인 경우를 측압 특성 「A」, 전송 손실차가 0.6dB/km 초과인 경우를 측압 특성 「B」라고 평가했다.
- [0096] (저온 특성)
- [0097] 유리 보빈에 장력 50g으로 일층 감기로 광파이버를 휘감고, 23℃ 및 -40℃의 각각의 온도 조건하에서, 파장 1550nm의 신호광의 전송 특성을 측정하고, 23℃와 -40℃에서의 전송 손실을 구했다. -40℃에서의 전송 손실로

부터 23℃에서의 전송 손실을 뺀 전송 손실차가 0dB 미만을 「A」, 0dB 이상 0.01dB/km 미만인 경우를 「B」, 0.01dB/km 이상인 경우를 「C」 라고 평가했다.

표 1

실시예		1	2	3	4	5
올리고머 (질량%)	UA	50	50	50	50	50
	EA	10	10	10	10	10
모노머 (질량%)	IBXA	10	10	10	10	10
	TPGDA	13	13	13	13	13
	POA	17	17	17	17	17
실리카 입자(질량%)		5	18	30	40	60
영률 (MPa)		1300	1600	1900	1600	2700
보이드의 발생		A	A	A	A	A
축압 특성		A	A	A	A	A
선팅창 계수($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)		8.8	7.6	6.6	5.7	4.0
저온 특성		B	A	A	A	A

[0098]

표 2

비교예		1	2	3
올리고머 (질량%)	UA	50	30	50
	EA	10	35	10
모노머 (질량%)	IBXA	10	8	10
	TPGDA	13	12	13
	POA	17	15	17
실리카 입자(질량%)		1	-	65
영률 (MPa)		1150	1600	3000
보이드의 발생		A	C	B
축압 특성		A	A	A
선팅창 계수($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)		9.2	9.0	3.0
저온 특성		C	C	C

[0099]

부호의 설명

[0100]

- 10 광파이버
- 11 코어
- 12 클래드
- 13 유리 파이버
- 14 프라이머리 수지층
- 15 세컨더리 수지층
- 16 피복 수지층

도면

도면1

