



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월17일

(11) 등록번호 10-2588712

(24) 등록일자 2023년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 25/1065 (2018.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C08G 18/22* (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) *C08G 18/76* (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01) *G02B 6/02* (2022.01)
G02B 6/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C03C 25/1065 (2021.01)
C08F 2/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7038152

(22) 출원일자(국제) 2018년06월04일

심사청구일자 2021년05월26일

(85) 번역문제출일자 2019년12월24일

(65) 공개번호 10-2020-0016882

(43) 공개일자 2020년02월17일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/053992

(87) 국제공개번호 WO 2018/220605

국제공개일자 2018년12월06일

(30) 우선권주장

62/514,504 2017년06월02일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W02003091781 A1

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 27 항

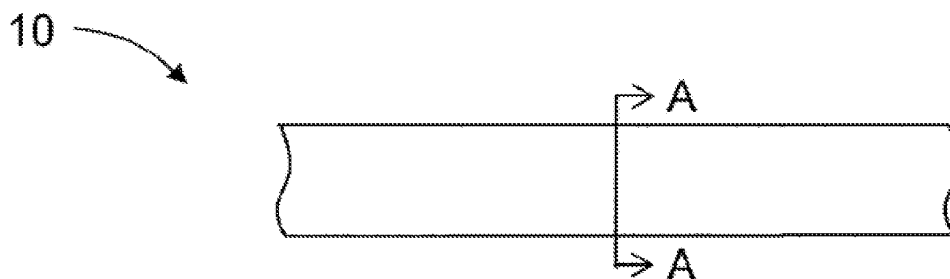
심사관 : 이영화

(54) 발명의 명칭 광섬유용의 내열성 방사선 경화성 코팅

(57) 요약

본원에서는, 광섬유 부분, 및 1차 및 2차 코팅을 포함하는 코팅 부분을 포함하는 코팅된 광섬유가 기술되며, 여기서 광섬유 부분은 유리 코어, 및 특정의 모드-필드 직경 및 유효 면적을 갖도록 이루어진 클래딩 섹션을 포함하며, 1차 코팅은 -82℃ 미만과 같은 특정 액체 유리 전이 온도, 및/또는 13.9 미만과 같은 25℃와 85℃사이의 점도 비를 갖는 조성물의 경화된 생성물이다. 감소된 열 민감도를 갖는 방사선 경화성 코팅 조성물, 이러한 방사선 경화성 코팅 조성물을 코팅하여 코팅된 광섬유를 형성하는 방법, 및 코팅된 광섬유 및/또는 다른 곳에 기재된 방사선 경화성 코팅 조성물을 포함하는 광섬유 케이블이 또한 기술된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 290/067 (2013.01)
C08G 18/227 (2013.01)
C08G 18/246 (2013.01)
C08G 18/4825 (2013.01)
C08G 18/4866 (2013.01)
C08G 18/755 (2013.01)
C08G 18/7621 (2013.01)
C09D 175/16 (2013.01)
G02B 6/02395 (2023.05)

(72) 발명자

보개르즈 아드리아누스 코넬리스 바스티안
네덜란드 6100 아아 에흐트 피오 박스 4
페펠스 마크 페트루스 프란시스쿠스
네덜란드 6100 아아 에흐트 피오 박스 4

(56) 선행기술조사문헌

W02014168739 A1
W02007040947 A1
W02014172143 A1
W02005010589 A1

명세서

청구범위

청구항 1

광섬유 부분 및 코팅 부분을 포함하는 코팅된 광섬유로서,

상기 광섬유 부분은, 유리 코어, 및 상기 유리 코어와 접촉하고 이를 둘러싸는 클래딩 층을 추가로 포함하고;

상기 코팅 부분은, 상기 클래딩 층과 접촉하고 이를 둘러싸는 1차 코팅 층; 및 상기 1차 코팅층과 접촉하고 이를 둘러싸는 2차 코팅층을 추가로 포함하며;

상기 1차 코팅층은, 이소시아네이트, 폴리올 및 아크릴레이트 단량체의 반응 생성물인 우레탄 아크릴레이트 올리고머; 반응성 희석제 단량체; 및 자유 라디칼 광 개시제를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물이고;

상기 방사선 경화성 조성물은 -82°C 미만의 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$)를 가지며;

상기 코팅된 광섬유는, 1310 nm의 파장에서 8 내지 10 μm 의 모드-필드 직경, 또는 1550 nm의 파장에서 9 내지 13 μm 의 모드-필드 직경을 갖고,

여기서 $T_{g,rheo}$ 는 방사선 경화성 조성물에 대한 실험 점도 대 온도 데이터에 식 (8)을 피팅함으로써 결정되는, 코팅된 광섬유:

$$\eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo}) * (T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$

여기서, $\eta(T)$ 는 온도 $T(^{\circ}\text{C})$ 에서의 조성물의 점도($\text{Pa} \cdot \text{s}$)이고, η_{25} 는 제 1 점도($\text{Pa} \cdot \text{s}$)이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방사선 경화성 조성물은 25°C 에서 제 1 점도, 55°C 에서 제 2 점도 및 85°C 에서 제 3 점도를 가지고,

상기 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도 각각에서 액체이며,

제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 13.9 미만인, 코팅된 광섬유.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 폴리올은 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는, 코팅된 광섬유.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 6.4 내지 13.9 미만, 또는 7 내지 13인, 코팅된 광섬유.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

제 1 점도 대 제 2 점도의 비는 4.6 미만, 또는 2.9 내지 4.6, 또는 3 내지 4.6인, 코팅된 광섬유.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

제 3 점도는 0.10 파스칼 초(Pa · s) 초과, 또는 2 Pa · s 미만, 또는 0.01 Pa · s 내지 1 Pa · s인, 코팅된 광섬유.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 방사선 경화성 조성물의 총 중량에 대하여 40 내지 90 중량%, 또는 50 내지 70 중량%로 존재하는, 코팅된 광섬유.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 방사선 경화성 조성물의 $T_{g,rheo}$ 는 -120 내지 -82℃ 미만인, 코팅된 광섬유.

청구항 9

하나 이상의 중합성 기, 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 디올로부터 유도된 골격(backbone)을 포함하는 반응성 올리고머;

반응성 희석제 단량체;

광 개시제; 및

선택적으로, 하나 이상의 첨가제

를 포함하는 광섬유 코팅용 방사선 경화성 조성물로서,

상기 방사선 경화성 조성물은 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$), 25℃에서 제 1 점도(η_{25}), 55℃에서 제 2 점도(η_{55}), 및 85℃에서 제 3 점도(η_{85}) 가지고;

(1) 방사선 경화성 조성물의 $T_{g,rheo}$ 는 -80℃ 미만, 또는 -120 내지 -81.5℃, 또는 -113 내지 -82℃, 또는 -113 내지 -85℃, 또는 -113 내지 -90℃이고, 여기서 $T_{g,rheo}$ 는 방사선 경화성 조성물에 대한 실험 점도 대 온도 데이터에 식 (8)을 피팅함으로써 결정되거나:

$$\eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo}) * (T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$

[여기서, $\eta(T)$ 는 온도 T(℃)에서의 조성물의 점도(Pa · s)이고, η_{25} 는 제 1 점도(Pa · s)이다]; 또는

(2) 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 13.9 미만, 13 미만, 또는 12.1 미만, 또는 11.5 미만인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 방사선 경화성 조성물의 $T_{g,rheo}$ 는 -115 내지 -82℃이고, 폴리프로필렌 글리콜은 반응성 올리고머의 총 중량에 대해 80 중량% 내지 96 중량%, 또는 80 중량% 내지 95.36 중량%, 또는 85 중량% 내지 96 중량%, 또는 85 중량% 내지 95.36 중량%로 존재하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 반응성 올리고머는 방사선 경화성 조성물의 전체 중량에 대해 50 중량% 내지 90 중량%로 존재하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 반응성 올리고머는 수 평균으로 1.5 내지 2.5 개, 또는 1.9 내지 2.1 개의 중합성 기를 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

제 3 점도는 $0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 초과, 또는 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 내지 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 또는 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 내지 $0.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 방사선 경화성 조성물은 2 이상의 상이한 반응성 희석제 단량체를 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 방사선 경화성 조성물은 알킬 또는 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 16

제 9 항에 있어서,

상기 방사선 경화성 조성물의 $T_g, rheo$ 는 -115 내지 -82°C 이고, 폴리프로필렌 글리콜은 반응성 올리고머의 총 중량에 대해 80 중량% 내지 96 중량%, 또는 80 중량% 내지 95.36 중량%, 또는 85 중량% 내지 96 중량%, 또는 85 중량% 내지 95.36 중량%로 존재하고;

상기 반응성 올리고머는 방사선 경화성 조성물의 전체 중량에 대해 50 중량% 내지 90 중량%로 존재하고;

제 3 점도는 $0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 초과, 또는 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 내지 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 또는 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 내지 $0.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 17

제 9 항에 있어서,

상기 반응성 희석제 단량체는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐을 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 18

제 9 항에 있어서,

상기 반응성 올리고머는 하나 이상의 폴리에터 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함하는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 반응성 올리고머는 모노 블록 구조, 이중 블록 구조 또는 삼중 블록 구조를 가지며,

모노 블록 구조는 미반응된 올리고머 당 0.9 이상 1.5 미만의 폴리에터 블록의 평균 수로 정의되고,

이중 블록 구조는 미반응된 올리고머 당 1.5 이상 2.5 미만의 폴리에터 블록의 평균 수로 정의되며,

삼중 블록 구조는 미반응된 올리고머 당 2.5 이상 3.5 미만의 폴리에터 블록의 평균 수로 정의되는, 방사선 경화성 조성물.

청구항 20

제 9 항에 있어서,

폴리프로필렌 글리콜로부터 유도된 화합물 대 이소시아네이트의 몰 비는 1:4 내지 1:1, 또는 1:2 내지 3:4인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 21

제 9 항에 있어서,

상기 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도 각각에서 액체이고,

제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 6.4 내지 13.9, 또는 7.2 내지 13, 또는 7.2 내지 12.1인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

제 1 점도 대 제 2 점도의 비는 2.9 내지 4.98, 2.9 내지 4.6, 3 내지 4.6, 또는 3 내지 4인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 23

제 9 항에 있어서,

제 3 점도는 $0.10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 초과, $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 미만, 또는 $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 내지 $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 인, 방사선 경화성 조성물.

청구항 24

(a) 유리 광섬유를 드로우 타워(draw tower)를 통해 드로잉하는 단계;

(b) 상기 유리 광섬유의 표면에 1차 코팅 조성물을 적용하는 단계;

(c) 선택적으로, 상기 1차 코팅 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키기에 충분한 UV 광량(dose of UV light)을 부여하는 단계;

(d) 상기 1차 코팅 조성물에 2차 코팅 조성물을 적용하는 단계;

(e) 자외선을 방출하여 상기 1차 코팅 조성물 및 상기 2차 코팅 조성물의 경화에 영향을 줄 수 있는 하나 이상의 방사선원(radiation source)에 상기 1차 코팅 조성물 및 상기 2차 코팅 조성물을 노출시켜, 상기 광섬유의 표면 상의 경화된 1차 코팅, 및 상기 경화된 1차 코팅의 표면 상의 경화된 2차 코팅을 형성하는 단계

를 포함하는 코팅된 광섬유의 제조 방법으로서,

상기 1차 코팅 조성물은,

하나 이상의 중합성 기, 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 디올로부터 유도된 골격을 포함하는 반응성 올리고머;

반응성 희석제 단량체; 및

하나 이상의 광 개시제

를 포함하고;

상기 1차 코팅 조성물은 방사선 경화성 조성물이고, 상기 방사선 경화성 조성물은 액체 유리 전이 온도($T_g, rheo$), 25°C 에서 제 1 점도, 55°C 에서 제 2 점도 및 85°C 에서 제 3 점도를 가지며;

상기 방사선 경화성 조성물의 $T_g, rheo$ 는 -81.5°C 미만, 또는 -120 내지 -82°C , 또는 -120 내지 -85°C , 또는 -115 내지 -90°C 이고, 여기서 $T_g, rheo$ 는 방사선 경화성 조성물에 대한 실험 점도 대 온도 데이터에 식 (8)을 피팅함으로써 결정되며;

$$\eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo}) * (T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$

[여기서, $\eta(T)$ 는 온도 T(℃)에서의 조성물의 점도(Pa · s)이고, η_{25} 는 제 1 점도(Pa · s)이다];

제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 13.9 미만인, 제조 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 드로잉이

1500 m/분 초과, 또는 1700 m/분 초과, 또는 2000 m/분 초과, 또는 2500 m/분 초과, 또는 3000 m/분 초과, 및 5000 m/분 미만, 또는 4000 m/분 미만, 또는 3100 m/분 미만의 드로우 속도의 조건; 또는

헬륨의 적용이 없거나 20 표준 리터/분(SLM) 미만, 또는 10 SLM 미만, 또는 5 SLM 미만, 또는 1 내지 20 SLM, 또는 1 내지 10 SLM, 또는 1 내지 5 SLM, 또는 5 내지 20 SLM, 또는 5 내지 10 SLM의 유량으로 헬륨을 적용하는 조건

중 하나 하에서 발생하는, 제조 방법.

청구항 26

케이블의 적어도 일부 내에 배치된 복수의 코팅된 광섬유를 포함하는 광섬유 케이블로서,

상기 복수의 코팅된 광섬유 중 적어도 하나가,

이소시아네이트, 폴리올 및 아크릴레이트 단량체의 반응 생성물인 우레탄 아크릴레이트 올리고머;

반응성 희석제 단량체; 및

자유 라디칼 광 개시제

를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물인 1차 코팅을 포함하고;

상기 방사선 경화성 조성물은 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지고, 상기 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도 각각에서 액체이며, 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 13.9 미만이며;

상기 코팅된 광섬유는 1310 nm의 파장에서 8 내지 10 μm 의 모드-필드 직경 또는 1550 nm의 파장에서 9 내지 13 μm 의 모드-필드 직경을 갖는, 광섬유 케이블.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 방사선 경화성 조성물은 제 9 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 따른 방사선 경화성 조성물인, 광섬유 케이블.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 광섬유의 코팅 방법, 고속, 저 헬륨 및/또는 고온 드로잉(drawing)을 사용하여 제조되는 광섬유에 사용하기 적합한 방사선 경화성 코팅, 및 그로부터 제조된 광섬유에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0003] 본 출원은 2017년 6월 2일자로 출원된 미국 가출원 제 62/514504 호의 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용은 본 명세서에 완전히 기재된 것처럼 참고로 인용된다.

배경 기술

- [0004] 광섬유는 다양한 용도로 사용되어 왔으며 다른 매체에 비해 여러 이점을 갖는다. 예를 들어, 와이어(wire)보다 높은 데이터 속도로 데이터가 광섬유를 통해 전송될 수 있다. 광섬유는 와이어보다 가볍고 유연하다. 따라서, 광섬유, 특히 유리로 제조된 광섬유는 데이터 전송을 위해 통신 산업에서 자주 사용된다. 그러나, 보호되지 않은 채로 두면, 광섬유는 광 신호가 가로질러 전송되는 얇은 유리 스트랜드의 취성(fragility) 때문에 현장 사용에 적합하지 않다. 물리적 손상에 대한 민감성 외에도, 코팅되지 않은 광섬유는 또한 수분 접촉에 의해 부정적인 영향을 받는다. 결과적으로, 표면 코팅은 보호를 위해 그리고 높은 수준의 성능을 보장하기 위해 광섬유에 오랫동안 적용되어 왔다.
- [0005] 예를 들어 약 2000℃의 온도로 국부적으로 그리고 대칭적으로 가열된 특별히 제조된 원통형 프리폼(preform)으로부터 유리 섬유를 드로잉하는 것은 잘 알려져 있다. 프리폼을 예컨대 노(furnace) 내로 그리고 이를 통해 공급하는 것에 의해 프리폼을 가열함에 따라, 유리 섬유가 용융된 재료로부터 드로잉된다. 유리 섬유가 프리폼으로부터 드로잉된 후, 바람직하게는 냉각 직후에 표면 코팅 조성물이 유리 섬유에 적용된다. 이어서, 코팅 조성물이 경화되어 코팅된 광섬유를 생성시킨다. 코팅 조성물의 이중 층을 이동하는 유리 섬유에 적용하는 일반적인 방법은 당업계에 잘 공지되어 있으며, US 4474830(Taylor) 및 US 4851165(Rennell et al.)에 개시되어 있다. 더 새로운 섬유 설계 개념은 US 8837892, US 2014/0294355 및 US 2015/0071595에서 찾을 수 있다.
- [0006] 이들을 보호하기 위해, 광섬유는 드로잉에 의해 제조된 직후에 2 이상의 중첩된 방사선-경화성 코팅으로 자주 코팅된다. 광섬유와 직접 접촉하는 코팅은 "내부 1차 코팅"으로 불리고 오버레이(overlaying) 코팅은 "외부 1차 코팅"으로 불린다. 일부 참고 문헌에서, 내부 1차 코팅은 단순히 "1차 코팅"으로 불리기도 하고, 외부 1차 코팅은 "2차 코팅"으로 불린다. 내부 1차 코팅은 전형적으로 2차 코팅보다 훨씬 낮은 모듈러스를 갖도록 형성된다.
- [0007] 비교적 연질의 내부 1차 코팅은, 코팅된 광섬유의 신호 전송의 추가 감소(즉, 신호 손실)를 초래하므로 바람직하지 않은 마이크로 벤딩(microbending)에 대한 내성을 제공한다. 마이크로 벤딩은 수 마이크로미터의 국소적 축 방향 변위 및 수 밀리미터의 공간 파장을 포함하는 광섬유에서의 미세한 굴곡이다. 마이크로 벤딩은 열 응력 및/또는 기계적 횡적(lateral) 힘에 의해 유도될 수 있다. 코팅은 광섬유를 마이크로 벤딩으로부터 보호하는 횡적 힘 보호를 제공할 수 있지만, 코팅 두께가 감소함에 따라 제공되는 보호 양은 감소한다. 마이크로 벤딩으로 이어지는 코팅과 횡적 응력으로부터의 보호 사이의 관계는 예를 들어 문헌[D. Gloge, "Optical-fiber packaging and its influence on fiber straightness and loss", *Bell System Technical Journal*, Vol. 54, 2, 245 (1975)]; 문헌[W. B. Gardner, "Microbending Loss in Optical Fibers", *Bell System Technical Journal*, Vol. 54, No. 2, p. 457 (1975)]; 문헌[J. Baldauf, "Relationship of Mechanical Characteristics of Dual Coated Single Mode Optical Fibers and Microbending Loss", *IEICE Trans. Commun.*, Vol. E76-B, No. 4, 352 (1993)]; 및 문헌[K. Kobayashi, "Study of Microbending Loss in Thin Coated Fibers and Fiber Ribbons", *IWCS*, 386 (1993)]에 논의되어 있다. 더 경질의 외부 1차 코팅, 즉 2차 코팅은 코팅된 섬유가 리본화 및/또는 케이블화될 때 발생하는 것과 같은 취급 힘에 대한 내성을 제공한다.
- [0008] 광섬유 2차 코팅 조성물은 일반적으로 경화 전에 에틸렌계-불포화 화합물의 혼합물을 포함하며, 종종 액체 에틸렌계-불포화 희석제 및 광 개시제에 용해되거나 분산된 하나 이상의 올리고머로 이루어진다. 코팅 조성물은 전형적으로 액체 형태로 광섬유에 적용된 다음, 화학 방사선에 노출되어 경화가 수행된다.
- [0009] 1차 코팅은 바람직하게는 광섬유의 코어로부터 잘못된 광학 신호가 제거되도록 하기 위해 관련 광섬유의 클래딩(cladding)보다 높은 굴절률을 갖는다. 1차 코팅은 열적 및 가수분해적 노화 동안 유리 섬유에 대한 적절한 접착성을 유지해야 하지만, (필요하다면) 스플라이싱(splicing) 목적으로 박리될 수 있다. 1차 코팅은 전형적으로 200 μm 섬유에 대해 20 내지 50 μm 범위(예를 들어, 약 25 또는 32.5 μm)의 두께, 15 내지 25 μm 범위의 더 얇은 두께를 갖는다.
- [0010] 1차 코팅은 전형적으로 약 40 μm 미만의 두께를 갖지만, 다른 두께가 사용될 수 있다. 1차 코팅은 전형적으로 유리 섬유에 적용된 다음 경화된다. 산화 방지제, 접착 촉진제, 억제제, 감광제, 담체 계면활성제, 점착제, 촉매, 안정화제, 표면제 및 형광 발광제를 포함하여 1차 코팅의 하나 이상의 특성을 향상시키는 다양한 첨가제가 또한 존재할 수 있다.
- [0011] 2차 코팅은 외부 코팅이다. 2차 코팅은, 예를 들어 중합시 분자가 고도로 가교결합되는 코팅 조성물의 중합 생성물이다. 2차 코팅은 전형적으로 높은 계내(in situ) 모듈러스(예를 들어, 25℃에서 약 800 MPa 초과, 보다 바람직하게는 약 1 GPa 내지 약 3 GPa) 및 높은 Tg(예를 들어, 약 50℃ 초과)를 갖는다. 계내 2차 모듈러스는 바

람직하게는 약 1000 MPa보다 크다. 2차 코팅은 종종 약 40 μm 미만의 두께를 갖는다.

- [0012] 1차 및 2차 층을 포함하는 광섬유 코팅은 전형적으로 웨트-온-웨트(wet-on-wet, WOW) 및 웨트-온-드라이(wet-on-dry, WOD)의 두 공정 중 하나를 사용하여 적용된다. WOD 공정에서, 섬유는 먼저 1차 코팅 적용을 통과하며, 이는 자외선(UV)에의 노출을 통해 경화된다. 그 다음, 섬유는 2차 코팅 적용을 통과하며, 이어서 이는 유사한 수단에 의해 경화된다. WOW 공정에서, 섬유는 1차 및 2차 코팅 적용 모두를 통과하고, 섬유는 경화 단계로 진행된다. 웨트-온-웨트 공정에서, 1차 코팅 적용과 2차 코팅 적용 사이의 경화 램프는 생략된다.
- [0013] 복사 광 에너지는 광섬유용 방사선 경화성 코팅의 제조에 사용된다. 특히, 경화 공정은 UV 램프의 복사 에너지를 사용하여 광섬유 코팅을 경화시킨다. 광대역 수은 스펙트럼을 갖는 UV 램프는 이러한 방사선 경화성 코팅의 신속하고 완전한 경화를 보장하기 위해 높은 강도 및 넓은 방출 스펙트럼으로 인해 산업계에서 통상적으로 사용된다. UV-LED(발광 다이오드) 램프를 사용하는 경화 시스템은 그의 효율적인 구성이 감소된 에너지 입력으로 섬유 제조 공정을 가능하게 하므로 역시 점점 더 많이 사용되기 시작하였다.
- [0014] 광섬유에 대한 전세계적인 수요는 해마다 계속 증가한다. 이러한 증가하는 수요를 충족시키고 또한 이러한 경쟁 산업에서 생산성 이점을 제공하기 위해서는, 특히 광섬유의 형성, 코팅 및 경화 속도를 증가시키는 것이 유리할 것이다. 현재의 코팅 및 공정 기술을 통해 대부분의 섬유 제조업자는 드로우 타워(draw tower)를 적어도 1000 m/min의 라인 속도로 편안하게 작동할 수 있었으며, 1500 m/min까지의 속도, 심지어 2500 m/min 이상의 속도 또한 가능하다.
- [0015] 그러나, 섬유 드로우 속도가 증가함에 따라, 몇 가지 기술적 과제가 공정에 도입되어, 적절하게 코팅된 광섬유의 제 곤란성을 증가시킨다. 이들 기술적 과제 중에는, 상대적 경화 노출 시간의 감소로 인해 1차 및 2차 코팅 조성물을 완전히 경화시키기에 충분한 양의 방사선을 부여할 수 있는 UV 광원의 능력의 감소가 포함된다. 추가의 과제는 코팅된 섬유의 적용에서 런아웃(runout) 또는 동심도(concentricity) 오류에 대한 증가된 경향을 포함하는데, 이는 더 높은 라인 속도를 특징으로 하는 진동이 정확한 코팅 적용 공차를 넘어서 물리적 이동을 유도할 수 있기 때문이다. 또 추가적인 과제는 버블 포획, 코팅 박리 및 증가된 마이크로 벤딩-유도 감쇠를 포함한다.
- [0016] 이들 과제들 중 다수는 새로이 드로잉된 유리 섬유와 이것이 접촉하게 되는 1차 코팅 조성물 사이의 원치 않는 온도 차이에 의해 유도되거나 악화된다. 더 높은 드로우 속도에서, 섬유는 50°C를 훨씬 초과할 수 있는 온도를 갖는 1차 코팅 다이(die)에 들어간다. 다른 모든 것은 동일하지만, 섬유 드로우 속도가 증가함에 따라, 이전에 용융된 유리 섬유는 1차 코팅 조성물이 적용되는 주변 온도와 평형을 이루는 시간이 더 짧다. 불충분하게 냉각된 유리 섬유는 적용 동안 1차 코팅에서 수반되는 온도 상승을 유도할 것이며, 이는 하류의 경화 단계로 지속될 수 있다. 충분한 내열성을 갖지 않은 코팅 조성물(특히 1차 코팅 조성물)은 이러한 현상에 의해 악영향을 받아, 그로부터 제조된 코팅된 광섬유의 물리적 특성 (및 심지어 상업적인 생존력)의 저하로 이어진다.
- [0017] 이 문제를 완화하려고 시도하는 방법은 산업계에서 잘 알려져 있다. 이러한 방법은 질소 또는 헬륨과 같은 주변 공기보다 더 높은 열 전달 계수를 갖는 유체의 적용을 통해 새로이 드로잉된 유리 섬유가 냉각될 수 있는 속도를 증가시키는 것을 포함한다. 헬륨은 특히 높은 열 전달 계수를 갖기 때문에 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나, 유리 섬유를 냉각시키기 위해 요구되는 헬륨의 양은 드로우 속도가 증가함에 따라 기하 급수적으로 증가하여, 한정된 시간 동안 유한 냉각 튜브 공간에 적용될 수 있는 양에 대한 물리적 한계가 존재한다. 또한, 고비용의 헬륨은 섬유 제조 공정 동안에 투입을 비싸게 한다. 이러한 비용 변수에 대한 기하 급수적으로 증가하는 요건은 더 빠른 라인 속도로 달성되는 처리량 증가에 의해 실현되는 생산성 이익의 가치를 빠르게 상쇄할 것이다. 따라서 추가 해결책이 필요하다.
- [0018] 공정 최적화, 더 높은 드로우 타워의 구성, 보다 효율적인 헬륨 적용 및 섬유 드로잉 향상을 통해 이러한 문제를 완화하려는 추가 시도가 알려져 있다. 그러나, 3000 m/min 이상과 같은 심지어 더 빠른 속도에서, 또는 요구되는 비싼 헬륨의 양을 감소(또는 제거)하는 기존 속도에서 광섬유 코팅 공정의 사용을 진정으로 그리고 더 비용 효율적으로 가능하도록 하기 위해, 방사선 경화성 코팅 조성물 자체의 성능을 개선할 필요가 있다. 구체적으로, 고온에서 우수한 가공성을 나타내는 광섬유 코팅, 특히 1차 코팅을 제공하기 위한 충족되지 않은 요구가 존재한다. 이러한 더 높은 온도는 주로 빠른 라인 처리 속도, 감소된 헬륨 투입 또는 둘 다를 통해 도입될 수 있다. 또한, 충분히 내열성이 있고 동시에 산업계가 기대하는 기존의 코팅 성능 수준을 유지하거나 초과할 수 있는 광섬유 코팅을 제공하기 위한 충족되지 않은 요구가 존재한다. 이러한 개선된 1차 코팅은 더 빠른 라인 속도 또는 더 낮은 헬륨 투입으로 처리될 수 있을 뿐만 아니라 또한 빠른 경화가 필요하고, 충분한 유리 접착성을 나타내며, 낮은 모듈러스를 가짐으로써 우수한 마이크로 벤딩 내성에 기여할 수 있다.

발명의 내용

[0019] 본 발명의 여러 실시형태들이 본원에 기술된다. 제 1 측면은, 광섬유 부분(상기 광섬유 부분 자체는 유리 코어, 및 상기 유리 코어와 접촉하고 이를 둘러싸는 클래딩 층을 추가로 포함함); 및 코팅 부분(상기 코팅 부분은, 상기 클래딩 층과 접촉하고 이를 둘러싸는 1차 코팅 층; 및 상기 1차 코팅층과 접촉하고 이를 둘러싸는 2차 코팅 층을 추가로 포함함)을 포함하는 코팅된 광섬유이다. 이러한 제 1 측면에 따르면, 1차 코팅층은 이소시아네이트, 폴리올 및 아크릴레이트 단량체를 포함하는 반응물의 생성물인 우레탄 아크릴레이트 올리고머; 반응성 희석제 단량체; 및 자유 라디칼 광 개시제를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물이며; 여기서 방사선 경화성 조성물은 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지고, 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도의 각각에서 액체이며, 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 약 12 미만, 또는 약 11 미만, 또는 약 10 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.

[0020] 제 1 측면의 다른 실시형태에 따르면, 코팅된 광섬유는 단일 모드 또는 큰 유효 면적 광섬유, 또는 다중 모드 섬유를 포함하여 코팅 처리 속도가 중요한 임의의 다른 광섬유이다. 제 1 측면의 이러한 다른 실시형태에서, 코팅된 광섬유는 1310 nm의 파장에서 8 내지 10 μm 의 모드-필드(mode-field) 직경, 또는 1550 nm의 파장에서 9 내지 13 μm 의 모드-필드 직경, 및/또는 20 내지 200 μm^2 의 유효 면적을 가질 수 있다.

[0021] 제 2 측면은, 하나 이상의 중합성 기 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 디올로부터 유도된 골격을 포함하는 반응성 올리고머; 반응성 희석제 단량체; 광 개시제; 및 하나 이상의 첨가제를 포함하는 광섬유 코팅용 방사선 경화성 조성물이다. 제 2 측면의 방사선 경화성 조성물은 또한 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$), 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지며; 다음의 조건들 중 하나 이상 또는 둘다가 만족된다:

[0022] (1) 방사선 경화성 조성물의 $T_{g,rheo}$ 가 -81.5℃ 미만, 또는 -120 내지 -80℃, 또는 -115 내지 -80℃, 또는 -110 내지 -80℃, 또는 -100 내지 -80℃, 또는 -120 내지 -82℃, 또는 -115 내지 -82℃, 또는 -110 내지 -82℃, 또는 -100 내지 -82℃, 또는 -120 내지 -85℃, 또는 -115 내지 -85℃, 또는 -110 내지 -85℃, 또는 -100 내지 -85℃, 또는 -120 내지 -90℃, 또는 -115 내지 -90℃, 또는 -110 내지 -90℃, 또는 -100 내지 -90℃ 이거나; 또는

[0023] (2) 제 1 점도 대 제 3 점도의 비가 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 12 미만, 또는 약 11 미만, 또는 약 10 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.

[0024] 제 2 측면의 다른 실시형태에 따르면, 조성물의 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$)는 식 (8)을 방사선 경화성 조성물에 대한 실험 점도 대 온도 데이터에 피팅함으로써 결정된다:

$$[0025] \eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo}) * (T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$

[0026] 여기서, $\eta(T)$ 는 온도 T(섭씨 온도)에서의 조성물의 점도(파스칼 초)이고, η_{25} 는 제 1 점도이다.

[0027] 본 발명의 제 2 측면의 추가 실시형태는 제 1 점도와 제 2 점도 사이, 또는 제 1 점도와 제 3 점도 사이의 조성물의 다양한 점도 비를 규정한다. 제 2 측면의 또 다른 실시형태는 다양한 정상 상태 점도 값(10/초의 전단 속도에서)을 규정한다. 또 다른 실시형태는 본 발명에 따른 조성물에 혼입될 수 있는 다양한 화학 성분, 비율, 양 및 유형을 기술한다.

[0028] 본 발명의 제 3 측면은 1차 코팅을 포함하는 코팅된 광섬유이며, 여기서 1차 코팅은 제 2 측면의 임의의 실시형태에 따른 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물이다.

[0029] 본 발명의 제 4 측면은, 유리 광섬유를 드로우 타워를 통해 드로잉하는 단계; 유리 광섬유의 표면에 1차 코팅 조성물을 적용하는 단계; 선택적으로, 상기 1차 코팅 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키기에 충분한 UV 광량을 부여하는 단계; 1차 코팅 조성물에 2차 코팅 조성물을 적용하는 단계; 자외선을 방출하여 상기 1차 코팅 조성물 및 2차 코팅 조성물의 경화에 영향을 줄 수 있는 하나 이상의 방사선원에 1차 코팅 조성물 및 2차 코팅 조성물을 노출시켜, 광섬유 표면 상에 경화된 1차 코팅, 및 경화된 1차 코팅 표면에 경화된 2차 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 코팅된 광섬유의 제조 방법으로서; 상기 1차 코팅 조성물은 하나 이상의 중합성 기 및 폴리

프로필렌 글리콜을 포함하는 디올로부터 유도된 골격을 포함하는 반응성 올리고머; 반응성 희석제 단량체; 및 하나 이상의 광 개시제를 포함하고; 상기 방사선 경화성 조성물은 액체 유리 전이 온도($T_g, rheo$), 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지며; 상기 방사선 경화성 조성물의 $T_g, rheo$ 는 -81.5℃ 미만, 또는 -120 내지 -80℃, 또는 -115 내지 -80℃, 또는 -110 내지 -80℃, 또는 -100 내지 -80℃, 또는 -120 내지 -82℃, 또는 -115 내지 -82℃, 또는 -110 내지 -82℃, 또는 -100 내지 -82℃, 또는 -120 내지 -90℃, 또는 -115 내지 -90℃, 또는 -110 내지 -90℃, 또는 -100 내지 -90℃이고/이거나; 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.

[0030] 제 4 측면의 다른 실시형태는 다음의 조건들 중 하나 이상에 따른 광섬유 코팅 방법을 기술한다: 1500 m/분 초과, 또는 1700 m/분 초과, 또는 2000 m/분 초과, 또는 2500 m/분 초과, 또는 3000 m/분 초과, 및 5000 m/분 미만, 또는 4000 m/분 미만, 또는 3100 m/분 미만의 드로우 속도에서; 또는 헬륨의 적용이 없거나 20 표준 리터/분(standard liters per minute, SLM) 미만, 또는 10 SLM 미만, 또는 5 SLM, 또는 1 내지 20 SLM, 또는 1 내지 10 SLM, 또는 1 내지 5 SLM, 또는 5 내지 20 SLM, 또는 5 내지 10 SLM의 유량으로 헬륨을 적용하면서.

[0031] 본 발명의 제 5 측면은 광섬유 케이블이고, 여기서 광섬유는 본 발명의 제 1 또는 제 3 측면에 따른 하나 이상의 광섬유를 포함하며, 여기서 광섬유는 본 발명의 제 2 측면에 따른 조성물의 경화된 생성물이고/이거나, 광섬유는 본 발명의 제 4 측면에 따라 코팅된다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본원에 기술된 실시형태에 따른 광섬유의 단면을 개략적으로 도시한다.

도 2는 선 A-A를 따라 취한 단면도이고 도 1의 광섬유의 하나의 예시적인 실시형태에 대한 구성을 나타낸다.

도 3은 본원에서 특정된 절차에 따라 $T_g, rheo$ 값을 설정하기 위해 실시예 14에 대한 커브 피팅(fitting)을 도시한다.

도 4는 각각의 조성물의 정상 상태 점도가 25℃ 내지 85℃의 온도의 함수로서 도시될 때, 비교예에 대한 본 발명의 실시형태의 상대적으로 개선된 열 민감도를 나타낸다.

도 5는 또한 각각의 조성물의 정상 상태 점도가 25℃ 내지 85℃의 온도의 함수로서 도시될 때, 비교예(비교예 4 및 5)에 대한 본 발명(실시예 14 및 19)의 추가 실시형태의 상대적으로 개선된 열 민감도를 나타낸다.

도 6은 본 발명에 따른 다양한 조성물 및 다양한 비교예에 대해 25℃에서 각각의 조성물의 정상 상태 점도, 및 25℃와 55℃ 사이의 각각의 조성물의 점도 비를 보여주는 그래프를 나타낸다.

도 7은 본 발명에 따른 다양한 조성물 및 다양한 비교예에 대해 85℃에서 각각의 조성물의 정상 상태 점도, 및 25℃와 85℃ 사이의 각각의 조성물의 점도 비를 보여주는 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 제 1 실시형태는, 광섬유 부분(상기 광섬유 부분 자체는 유리 코어, 및 상기 유리 코어와 접촉하고 이를 둘러싸는 클래딩 층을 추가로 포함함); 및 코팅 부분(상기 코팅 부분은, 상기 클래딩 층과 접촉하고 이를 둘러싸는 1차 코팅 층; 및 상기 1차 코팅층과 접촉하고 이를 둘러싸는 2차 코팅층을 추가로 포함함)을 포함하는 코팅된 광섬유이다. 이러한 제 1 측면에 따르면, 1차 코팅층은 이소시아네이트, 폴리올 및 아크릴레이트 단량체를 포함하는 반응물의 생성물인 우레탄 아크릴레이트 올리고머; 반응성 희석제 단량체; 및 자유 라디칼 광 개시제를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물이며; 여기서 방사선 경화성 조성물은 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지고, 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도의 각각에서 액체이며, 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 약 12 미만, 또는 약 11 미만, 또는 약 10 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.

[0034] 도 2는 본원에 기술되는 코팅 방법의 결과의 예인 섬유(10)의 단면도이다.

[0035] 광섬유(10)는 코어(11), 클래딩(12), 외부 환형 클래딩 영역과 접촉하고 이를 둘러싸는 1차 코팅(13), 및 2차 코팅(14)을 포함한다. 코어(11)의 외경은 D_1 이고 클래딩(12)의 외경은 D_2 이다. 1차 코팅(13)은 1.5 MPa 미만, 더욱 바람직하게는 1.2 MPa 미만, 또는 0.35 MPa, 0.3 MPa 또는 0.25 MPa만큼 낮은, 바람직한 실시형태에서는

0.2 MPa 이하의 계내(in situ)(또는 섬유상(on-fiber)) 인장 모듈러스를 갖는 전형적인 1차 코팅이다. 계내 모듈러스를 기술하는 방법은 당업계에 잘 알려져 있으며, 특히 US 7,171,103 및 US 6,961,508(이들 각각은 DSM IP Assets BV에 양도됨)에 기술되어 있다. 경화된 1차 코팅(13)은 -35℃ 미만, 또는 -40℃ 미만, 또는 -45℃ 미만, 및 다른 실시형태에서는 -50℃ 이하의 계내 유리 전이 온도를 갖는다. 낮은 계내 모듈러스를 갖는 1차 코팅은 섬유에서 전파되는 모드들(modes) 사이의 커플링(coupling) 메커니즘인 마이크로 벤딩을 감소시킨다. 낮은 계내 유리 전이 온도는 섬유가 매우 추운 환경에 배치되는 경우에도 1차 코팅의 계내 모듈러스가 낮게 유지되는 것을 보장한다. 따라서, 마이크로 벤딩 성능은 온도에 따라 안정적이어서 모든 상황에서 낮은 모드 커플링을 초래한다. 2차 코팅(14)은 1차 코팅(13)과 접촉하고 이를 둘러싼다. 2차 코팅(14)은 800 MPa 초과, 또는 1110 MPa 초과, 또는 1300 MPa 초과, 또는 1400 MPa 초과, 또는 1500 MPa 초과와 같은 계내 인장 모듈러스를 갖는다. 높은 계내 모듈러스를 갖는 2차 코팅은 섬유에서 전파되는 모드들 사이의 커플링 메커니즘인 마이크로 벤딩을 감소시킨다.

[0036] 본원에 도시되고 기술된 실시형태에서, 코어(11)는 순수한 실리카 유리(SiO_2), 또는 순수한 미도핑된 실리카 유리에 비해 유리 코어의 굴절률을 증가시키는 하나 이상의 도펀트를 갖는 실리카 유리를 포함한다. 코어의 굴절률을 증가시키기 위한 적합한 도펀트는 비제한적으로 GeO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 및/또는 이들의 조합을 포함한다. 클래딩(12)은, 코어(11)의 최대 상대 굴절률 [$\Delta_{1\text{MAX}}$]이 클래딩(12)의 최대 상대 굴절률 [$\Delta_{4\text{MAX}}$]보다 더 큰 한, 순수한 실리카 유리(SiO_2), 클래딩이 "업-도핑되는(up-doped)" 때와 같이 굴절률을 증가시키는 하나 이상의 도펀트(예를 들어, GeO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 및/또는 Ta_2O_5)를 갖는 실리카 유리, 또는 내부 클래딩이 "다운-도핑되는(down-doped)" 때와 같이 굴절률을 감소시키는 도펀트, 예컨대, 불소를 갖는 실리카 유리를 포함할 수 있다. 일 실시형태에 따르면, 클래딩(12)은 순수한 실리카 유리이다.

[0037] 임의의 광섬유 유형이 본 발명의 실시형태에서 사용될 수 있다. 그러나, 바람직한 실시형태에서, 코팅된 광섬유는 1310 nm의 파장에서 8 내지 10 μm 의 모드-필드 직경, 또는 1550 nm의 파장에서 9 내지 13 μm 의 모드-필드 직경, 및/또는 20 내지 200 μm^2 의 유효 면적을 가진다. 이러한 섬유는 더 높은 라인 또는 처리 속도를 이용하는 이들 섬유의 코팅 공정에 대한 기대 요구를 고려할 때 단일 모드 및/또는 큰 유효 면적 섬유일 수 있다. 그러나, 다중 모드 섬유와 같은 다른 섬유 유형도 사용될 수 있다.

[0038] 1차 코팅(13)은 바람직하게는 잘못된 광 신호를 광섬유의 코어로부터 제거하기 위하여 광섬유(10)의 클래딩(12)보다 더 높은 굴절률을 갖는다. 예를 들어, 예시적인 투과 광섬유(10)는 1550 nm의 파장에서 코어 및 클래딩에 대한 굴절률이 각각 1.447 및 1.436일 수 있으며; 이로써, 1차 코팅(13)의 굴절률이 1550 nm에서 1.44보다 큰 것이 바람직하다. 1차 코팅(13)은 열적 및 가수분해적 노화 동안 유리 섬유에 대한 적절한 접착성을 유지하지만, (필요한 경우) 스플라이싱 목적을 위해 그로부터 제거될 수 있다. 1차 코팅(13)은 전형적으로 200 μm 섬유의 경우 20 내지 50 μm 범위(예를 들어, 약 25 또는 32.5 μm)의 두께, 15 내지 25 μm 범위의 더 얇은 두께를 갖는다.

[0039] 코팅(13)은 1차 코팅이며, 이는 일반적으로 유리 섬유에 직접 적용된다. 코팅(13)은 바람직하게는 계내 모듈러 스가 낮고 계내 Tg가 낮은 연질의 가교결합된 중합체 재료로 형성된다.

[0040] 1차 코팅(13)은 바람직하게는 약 40 μm 미만, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 40 μm , 가장 바람직하게는 약 20 내지 약 30 μm 의 두께를 갖는다. 1차 코팅(13)은 아래에서 보다 상세히 기술되는 바와 같이 전형적으로 유리 섬유에 적용되고 이어서 경화된다. 전술한 유형의 산화 방지제, 접착 촉진제, PAG 화합물, 감광제, 담체 계면활성제, 점착제, 촉매, 안정화제, 표면제 및 형광 발광제를 비롯하여 1차 코팅의 하나 이상의 특성을 향상시키는 다양한 첨가제가 또한 존재할 수 있다.

[0041] 실시형태에서, 적합한 1차 코팅 조성물은 비제한적으로 약 10 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 약 25 내지 약 75 중량%의 하나 이상의 우레탄 아크릴레이트 올리고머; 약 10 내지 약 65 중량%, 보다 바람직하게는 약 25 내지 약 65 중량%의 하나 이상의 일작용성 에틸렌계 불포화 단량체; 약 0 내지 약 10 중량%의 하나 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 단량체; 약 1 내지 약 5 중량%의 하나 이상의 광 개시제; 약 0.5 내지 약 1.5 pph의 하나 이상의 산화 방지제; 선택적으로 약 0.5 내지 약 1.5 pph의 하나 이상의 접착 촉진제; 선택적으로 약 0.1 내지 약 10 pph의 PAG 화합물; 및 약 0.01 내지 약 0.5 pph의 하나 이상의 안정화제를 포함할 수 있다.

[0042] 코팅(14)은 외부 코팅이며, "2차 코팅"의 전통적인 목적을 담당한다. 외부 코팅 재료(14)은 예를 들어 중합될 때 분자가 고도로 가교결합되는 코팅 조성물의 중합 생성물이다. 본원에 기재되는 실시형태에서, 코팅(14)은 높은 계내 모듈러스(예를 들어, 25°C에서 약 800 MPa 초과) 및 높은 Tg(예를 들어, 약 50°C 초과)를 갖는다. 계내

2차 모듈러스는 바람직하게는 약 1000 MPa 초과, 더욱 바람직하게는 약 1100 MPa 초과, 가장 바람직하게는 약 1200 MPa 초과이다. 일부 바람직한 실시형태에 따르면, 계내 2차 모듈러스는 1200 MPa보다 크다. 다른 바람직한 실시형태에서, 계내 2차 모듈러스는 약 1000 MPa 내지 약 8000 MPa, 보다 바람직하게는 약 1200 MPa 내지 약 5000 MPa, 가장 바람직하게는 약 1500 MPa 내지 약 3000 MPa이다. 제 2 코팅의 계내 Tg는 바람직하게는 약 50 °C 내지 약 120°C, 보다 바람직하게는 약 50°C 내지 약 100°C이다. 실시형태에서, 2차 코팅(14)은 약 40 μm 미만, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 40 μm , 가장 바람직하게는 약 20 내지 약 30 μm 의 두께를 갖는다.

[0043] 외부(또는 2차) 코팅 재료에 사용하기 위한 다른 적합한 재료, 및 이들 재료의 선택과 관련된 고려 사항은 당업계에 잘 알려져 있으며, 예를 들어 미국 특허 제 4,962,992 호 및 제 5,104,433 호(Chapin)에 기재되어 있다. 이들에 대한 대안으로서, 고 모듈러스 코팅이 또한 미국 특허 제 6,775,451 호(Botelho 등) 및 미국 특허 제 6,689,463 호(Chou 등)에 기재된 바와 같이 저 올리고머 함량 코팅 시스템을 사용하여 획득되었다. 또한, 비-반응성 올리고머 성분이 미국 출원공개 제 20070100039 호(Schissel 등)에 기재된 바와 같이 고 모듈러스 코팅을 달성하기 위해 사용되었다. 외부 코팅은 전형적으로 아래에서 보다 상세히 기술되는 바와 같이 (사전 경화가 있거나 없는) 이미 코팅된 섬유에 적용되고 이어서 경화된다. 산화 방지제, PAG 화합물, 감광제, 촉매, 윤활제, 저 분자량 비-가교결합 수지, 안정화제, 계면활성제, 표면제, 슬립 첨가제, 왁스, 미분화된(micronized) 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 비롯하여 코팅의 하나 이상의 특성을 향상시키는 다양한 첨가제가 또한 존재할 수 있다. 2차 코팅은 또한 당업계에 공지된 바와 같이 잉크를 포함할 수 있다.

[0044] 2차 또는 외부 코팅(14)에 적합한 조성물은 비제한적으로 약 0 내지 20 중량%의 하나 이상의 우레탄 아크릴레이트 올리고머; 약 75 내지 약 95 중량%의 하나 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 단량체; 약 0 내지 약 10 중량%의 하나 이상의 일작용성 에틸렌계 불포화 단량체; 약 1 내지 약 5 중량%의 하나 이상의 광 개시제; 약 0 내지 약 5 pph의 하나 이상의 슬립 첨가제; 및 약 0.5 내지 약 1.5 pph의 하나 이상의 산화 방지제를 포함한다.

[0045] 광대역 UV 램프를 사용하여 경화시키기 위해 잉크 및 매트릭스 재료뿐만 아니라 전술한 바와 같은 섬유의 1차 및 2차 코팅을 위한 전형적인 광섬유 코팅을 형성하는 방법이 당업계에 공지되어 있다. 이 기술 및 관련 화학과 시험 방법에 대한 자세한 설명은 도서[textbook, "Specialty Optical Fibers Handbook" by A. Mendez and T.F. Morse, © Elsevier Inc. 2007, published by Elsevier]의 섹션 4.6 내지 4장 끝에서 찾을 수 있다.

[0046] 제 2 측면은, 하나 이상의 중합성 기, 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 디올로부터 유도된 골격을 포함하는 반응성 올리고머; 반응성 희석제 단량체; 광 개시제; 및 하나 이상의 첨가제를 포함하는 광섬유 코팅용 방사선 경화성 조성물이다. 제 2 측면의 방사선 경화성 조성물은 또한 액체 유리 전이 온도(T_g, rheo), 25°C에서 제 1 점도, 55°C에서 제 2 점도 및 85°C에서 제 3 점도를 가지고; 다음의 조건들 중 하나 이상 또는 둘다가 만족된다:

[0047] (1) 방사선 경화성 조성물의 T_g, rheo 는 -81.5°C 미만, 또는 -120 내지 -80°C, 또는 -115 내지 -80°C, 또는 -110 내지 -80°C, 또는 -100 내지 -80°C, 또는 -120 내지 -82°C, 또는 -115 내지 -82°C, 또는 -110 내지 -82°C, 또는 -100 내지 -82°C, 또는 -120 내지 -90°C, 또는 -115 내지 -90°C, 또는 -110 내지 -90°C, 또는 -100 내지 -90°C이거나; 또는

[0048] (2) 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 12 미만, 또는 약 11 미만, 또는 약 10 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.

[0049] 그럼에도 불구하고, 본 발명에 따른 광섬유 코팅용 방사선 경화성 1차 조성물은 하나 이상의 반응성 희석제 단량체 및 방사선 경화성 올리고머, 또한 하나 이상의 광 개시제 및 선택적 첨가제 패키지를 포함하는 2 개 이상의 에틸렌계 불포화 중합성 화합물을 함유한다. 아래에서 기술되는 이러한 성분은 제 1 측면에 따른 광섬유에 사용되는 코팅, 제 2 측면의 조성물 등을 포함하는 본 발명의 임의의 측면에 따른 방사선 경화성 조성물에 사용될 수 있다.

[0050] 에틸렌계 불포화 중합성 화합물

[0051] 에틸렌계 불포화 중합성 화합물은 하나 이상의 올레핀 이중 결합을 함유할 수 있다. 이들은 저 분자량(단량체) 또는 고 분자량(올리고머) 화합물일 수 있다.

[0052] 반응성 희석제 단량체

[0053] 하나의 이중 결합을 함유하는 저 분자량 단량체의 전형적인 예는 알킬 또는 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴

레이트, 및 메틸 및 에틸 메타크릴레이트, 라우릴-아크릴레이트, 에톡실화된 노닐-페놀 아크릴레이트, 및 디에틸렌-글리콜-에틸-헥실 아실레이트(DEGEHA)이다. 이들 단량체의 추가적인 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스터, 예컨대 비닐 아세테이트, 스티렌, 알킬스티렌, 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드이다. 하나 초과와 이중 결합을 함유하는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디비닐 석시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트이다.

[0054] 전술한 반응성 희석제 단량체들 중 하나 이상은 임의의 적합한 양으로 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있고, 단독으로 또는 본원에 열거된 유형 중 하나 이상의 조합으로 선택될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 반응성 희석제 단량체 성분은 조성물의 전체 중량에 대해 약 5 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 80 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 존재한다.

[0055] 올리고머

[0056] 일반적으로, 광섬유 코팅 재료는 아크릴레이트 기, 우레탄 기 및 골격을 포함하는 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 올리고머로서 포함한다. 골격은 이소시아네이트, 예컨대 디이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 및 하이드록시알킬아크릴레이트와 반응된 폴리올로부터 유도된다.

[0057] 적합한 폴리올의 예는 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 아크릴 폴리올 및 다른 폴리올이다. 이들 폴리올은 개별적으로 또는 2 종 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 골격은 폴리프로필렌 글리콜(PPG)로부터 유도된 화합물을 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 폴리프로필렌 글리콜로부터 유도된 화합물은 EC-말단 캡핑된 PPG와 같은 말단 캡핑된 PPG를 포함한다. 이들 폴리올에서 구조 단위의 중합 방식에 대한 특별한 제한은 없다. 랜덤 중합, 블록 중합 또는 그래프트 중합 각각이 허용 가능하다.

[0058] 본원에서 사용되는 바와 같이, 블록 공중합체는 많은 구성 단위를 포함하는 올리고머 또는 중합체의 부분을 의미하고, 여기서 적어도 하나의 구성 단위는 인접한 부분에는 존재하지 않는 특징을 포함한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 모노-, 디- 및 트리-블록 공중합체는 올리고머에 존재하는 특정 블록의 평균량을 지칭한다. 바람직한 실시형태에서, 특정 블록은 본원의 다른 곳에 기재된 하나 이상의 폴리올, 바람직하게는 폴리에터 폴리올로부터 유도되는 폴리에터 블록을 지칭한다. 실시형태에서, 모노-, 디- 및/또는 트리-블록 공중합체가 지칭하는 블록은 본원의 다른 곳에 기술된 하나 이상의 폴리올로부터 유도된 폴리에터 블록이다. 실시형태에서, 모노 블록 공중합체는 단지 평균 약 1, 또는 약 0.9 이상 1.5 미만 단위의 특정 블록, 예컨대 폴리에터 블록을 갖는 공중합체로서 기술될 수 있다. 실시형태에서, 디-블록 공중합체는 평균 약 2, 또는 적어도 1.5 이상 2.5 미만 단위의 특정 블록, 예컨대 폴리에터 블록을 갖는 공중합체로서 기술될 수 있다. 실시형태에서, 트리-블록 공중합체는 평균 약 3, 또는 적어도 2.5 이상 3.5 미만 단위의 특정 블록, 예컨대 폴리에터 블록을 갖는 공중합체로서 기술될 수 있다. 주어진 올리고머에서 폴리에터 단위의 수는 단일 올리고머의 합성에 이용되는 폴리에터 폴리올 분자의 수에 의해 결정될 수 있다.

[0059] 폴리에터 폴리올의 예로서, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜-에틸렌글리콜 공중합체, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리헥사메틸렌 글리콜, 폴리헵타메틸렌 글리콜, 폴리데카메틸렌 글리콜, 및 2 이상의 이온-중합성 환상 화합물의 개환 공중합에 의해 획득되는 폴리에터 디올이 주어진다. 여기서, 이온-중합성 환상 화합물의 예로서, 에틸렌 옥사이드, 이소부텐 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 3-메틸테트라하이드로푸란, 디옥산, 트리옥산, 테트라옥산, 사이클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 이소프렌 모노옥사이드, 비닐 옥세탄, 비닐 테트라하이드로푸란, 비닐 사이클로헥센 옥사이드, 페닐 글리시딜 에터, 부틸 글리시딜 에터 및 글리시딜 벤조에이트 같은 환상 에터가 주어진다. 2 이상의 이온-중합성 환상 화합물의 조합의 구체적인 예는 테트라하이드로푸란과 2-메틸테트라하이드로푸란, 테트라하이드로푸란과 3-메틸테트라하이드로푸란, 및 테트라하이드로푸란과 에틸렌 옥사이드와 같은 2원 공중합체를 생성시키기 위한 조합; 및 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 및 에틸렌 옥사이드의 조합, 테트라하이드로푸란, 부텐-1-옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 조합 등과 같은 3원 공중합체를 생성시키기 위한 조합을 포함한다. 이들 이온-중합성 환상 화합물의 개환 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.

[0060] 이들 폴리에터 폴리올에 포함되는 것은 상표, 예를 들어 PTMG1000, PTMG2000[미쓰비시 케미칼 코포레이션

(Mitsubishi Chemical Corp.) 제품], PEG#1000[니폰 오일 앤드 팻츠 캄파니 리미티드(Nippon Oil and Fats Co., Ltd.) 제품], PTG650(SN), PTG1000(SN), PTG2000(SN), PTG3000, PTGL1000, PTGL2000[호도가야 케미칼 캄파니 리미티드(Hodogaya Chemical Co., Ltd.) 제품], PEG400, PEG600, PEG1000, PEG1500, PEG2000, PEG4000, PEG6000[다이이치 코고 세이야쿠 캄파니 리미티드(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 제품] 및 플루로닉스(Pluronic)(바스프 제품)로 상업적으로 입수 가능한 제품이다.

- [0061] 다가 알콜과 다가 산을 반응시킴으로써 수득되는 폴리에스터 디올은 폴리에스터 폴리올의 예로서 주어진다. 다가 알콜의 예로서, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올 등이 주어질 수 있다. 다가 산의 예로서, 프탈산, 이량체 산, 이소프탈산, 테레프탈산, 말레산, 푸마르산, 아디프산, 세바스산 등이 주어질 수 있다.
- [0062] 이들 폴리에스터 폴리올 화합물은 MPD/IPA500, MPD/IPA1000, MPD/IPA2000, MPD/TPA500, MPD/TPA1000, MPD/TPA2000, 쿠라폴(Kurapol) A-1010, A-2010, PNA-2000, PNOA-1010 및 PNOA-2010[쿠라레이 캄파니 리미티드(Kuraray Co., Ltd.) 제품] 같은 상표로 상업적으로 입수 가능하다.
- [0063] 폴리카보네이트 폴리올의 예로서, 폴리테트라하이드로푸란의 폴리카보네이트, 폴리(헥산디올 카보네이트), 폴리(노난디올 카보네이트), 폴리(3-메틸-1,5-펜타메틸렌 카보네이트) 등이 주어질 수 있다.
- [0064] 이들 폴리카보네이트 폴리올의 상업적으로 입수 가능한 제품으로서, DN-980, DN-981[니폰 폴리우레탄 인더스트리 캄파니 리미티드(Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.) 제품], 프리플라스트(Priplast) 3196, 3190, 2033[유니케마(Unichema) 제품], PNOC-2000, PNOC-1000(쿠라레이 캄파니 리미티드 제품), 플라셀(PLACCEL) CD220, CD210, CD208, CD205[다이셀 케미칼 인더스트리즈 리미티드(Daicel Chemical Industries, Ltd.) 제품], PC-THF-CD(바스프 제품) 등이 주어질 수 있다.
- [0065] e-카프로락톤과 디올 화합물을 반응시킴으로써 수득되는 폴리카프로락톤 디올이 0℃ 이상의 융점을 갖는 폴리카프로락톤 폴리올의 예로서 주어진다. 여기서, 디올 화합물의 예로서 주어지는 것은 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 1,2-폴리부틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 1,4-부탄디올 등이다.
- [0066] 이들 폴리카프로락톤 폴리올의 상업적으로 입수 가능한 제품은 플라셀(PLACCEL) 240, 230, 230ST, 220, 220ST, 220NP1, 212, 210, 220N, 210N, L230AL, L220AL, L220PL, L220PM, L212AL(모두 다이셀 케미칼 인더스트리즈 리미티드 제품), 라우카브(Rauccarb) 107[에니켄(Enichem) 제품] 등을 포함한다.
- [0067] 다른 폴리올의 예로서, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 폴리옥시에틸렌 비스페놀 A 에터, 폴리옥시프로필렌 비스페놀 A 에터, 폴리옥시에틸렌 비스페놀 F 에터, 폴리옥시프로필렌 비스페놀 F 에터 등이 주어질 수 있다.
- [0068] 이들 다른 폴리올로서, 분자에 알킬렌 옥사이드 구조를 갖는 것, 특히 폴리에터 폴리올이 바람직하다. 실시형태에서, 폴리테트라메틸렌 글리콜 및 부틸렌옥사이드와 에틸렌옥사이드의 공중합체 글리콜을 함유하는 폴리올이 특히 바람직하다.
- [0069] 이들 폴리올의 하이드록실 수로부터 유도되는 수 평균 분자량은 통상 약 50 내지 약 15,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 8,000이다. 본원에 사용되는 바와 같이, 달리 특정되지 않는다면, 분자량은 그램/몰(g/mol)로 특정되는 수 평균 분자량을 지칭한다.
- [0070] 올리고머에 사용되는 폴리이소시아네이트의 예로서 주어지는 것은 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,3-자일릴렌 디이소시아네이트, 1,4-자일릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 1,6-헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-사이클로헥실이소시아네이트), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트-에틸)푸마레이트, 6-이소프로필-1,3-페닐 디이소시아네이트, 4-디페닐프로판 디이소시아네이트, 수소화된 디페닐메탄 디이소시아네이트, 수소화된 자일릴렌 디이소시아네이트, 테트라메틸 자일릴렌 디이소시아네이트, 리신 이소시아네이트 등이다. 이들 폴리이소시아네이트 화합물은 개별적으로 또는 2 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 바람직한 폴리이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트이다.

- [0071] 올리고머에 사용되는 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트의 예는 (메트)아크릴산과 에폭시로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트, 및 알킬렌옥사이드를 포함하는 (메트)아크릴레이트, 더욱 구체적으로는 2-하이드록시 에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트 및 2-하이드록시-3-옥시페닐(메트)아크릴레이트를 포함한다. 아크릴레이트 작용기가 메타크릴레이트보다 바람직하다.
- [0072] 우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하는데 사용되는 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트의 비는 글리콜에 포함되는 하이드록실 기 1 당량에 대해 폴리이소시아네이트에 포함되는 이소시아네이트기 약 1.1 내지 약 3 당량 및 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트에 포함되는 하이드록실 기 약 0.1 내지 약 1.5 당량이 사용되도록 결정된다.
- [0073] 이들 3개 성분의 반응에서, 나프텐산구리, 나프텐산코발트, 나프텐산아연, 디-n-부틸 주석 디라우레이트, 트리 에틸아민 및 트리에틸렌디아민-2-메틸트리에틸렌아민과 같은 우레탄화 촉매를 반응물의 총량의 약 0.01 내지 약 1 중량%의 양으로 통상적으로 사용한다. 반응은 약 10 내지 약 90℃, 바람직하게는 약 30 내지 약 80℃의 온도에서 수행된다.
- [0074] 본 발명의 조성물에 사용되는 우레탄 (메트)아크릴레이트의 수 평균 분자량은 바람직하게는 약 600 내지 약 20,000, 더욱 바람직하게는 약 2,200 내지 약 10,000이다. 우레탄 (메트)아크릴레이트의 수 평균 분자량이 약 100 미만이면, 수지 조성물이 응고되는 경향이 있는 반면, 수 평균 분자량이 약 20,000보다 크면, 조성물의 점도가 높아져서 조성물의 취급이 어려워진다. 약 2,200 내지 약 5,500의 수 평균 분자량을 갖는 올리고머가 내부 1차 코팅에 특히 바람직하다.
- [0075] 사용될 수 있는 다른 올리고머는 폴리에스터 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리아미드 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 실록산 중합체, 글리시딜 메타크릴레이트와 다른 중합성 단량체의 공중합체를 (메트)아크릴산과 반응시킴으로써 수득되는 반응성 중합체 등을 포함한다. 특히 바람직한 것은 알콕실화된 비스페놀-A-디아크릴레이트 및 디글리시딜-비스페놀-A-디아크릴레이트와 같은 비스페놀 A를 기재로 하는 아크릴레이트 올리고머이다.
- [0076] 상기한 성분 외에, 다른 경화성 올리고머 또는 중합체가, 액체 경화성 수지 조성물의 특징이 불리하게 영향받지 않는 한도로, 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0077] 바람직한 올리고머는 폴리에터를 기재로 하는 아크릴레이트 올리고머, 폴리카보네이트 아크릴레이트 올리고머, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머, 알키드 아크릴레이트 올리고머 및 아크릴화된 아크릴 올리고머이다. 더욱 바람직한 것은 그의 우레탄-함유 올리고머이다. 더욱더 바람직한 것은 상기 폴리올의 블렌드를 사용하는 폴리에터 우레탄 아크릴레이트 올리고머 및 우레탄 아크릴레이트 올리고머이고, 특히 바람직한 것은 지방족 폴리에터 우레탄 아크릴레이트 올리고머이다. 용어 "지방족"은 사용되는 완전한 지방족 폴리이소시아네이트를 가리킨다.
- [0078] 그러나, 우레탄-없는 아크릴화된 아크릴 올리고머, 우레탄-없는 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머 및 우레탄-없는 알키드 아크릴레이트 올리고머와 같은 우레탄-없는 아크릴레이트 올리고머가 또한 바람직하다. 이러한 고분자량 (올리고머성) 다중 불포화 화합물의 예는 아크릴화된 에폭시 수지, 아크릴화된 폴리에터 및 아크릴화된 폴리에스터이다. 불포화 올리고머의 추가적인 예는 통상 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되고 약 500보다 큰 분자량을 갖는 불포화 폴리에스터 수지이다. 이 유형의 불포화 올리고머는 또한 프리폴리머로서 알려져 있다. 불포화 화합물의 전형적인 예는 에틸렌계 불포화 카복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스터, 및 불포화 폴리에스터, 폴리아미드 및 이들의 공중합체를 비롯하여 사슬 또는 측 기에 에틸렌계 불포화기를 함유하는 중합체, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측 기에 (메트)아크릴산을 함유하는 중합체 및 공중합체 뿐만 아니라 하나 이상의 이러한 중합체의 혼합물이다. 불포화 카복실산의 대표적인 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 불포화 지방산(예컨대, 리놀렌산 또는 올레산)이다. 적합한 폴리올은 방향족, 지방족 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올은 전형적으로 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 뿐만 아니라 노볼락 및 크레졸이다. 폴리에폭사이드는 언급된 폴리올, 예컨대 방향족 폴리올 및 에피클로로하이드린을 기재로 하는 것을 포함한다.
- [0079] 다른 적합한 폴리올은 중합체 사슬 또는 측 기에 하이드록실기를 함유하는 중합체 및 공중합체, 예를 들면 폴리비닐 알콜 및 그의 공중합체 또는 하이드록시알킬 폴리메타크릴레이트 또는 그의 공중합체이다. 다른 적합한 폴리올은 하이드록실 말단기를 갖는 올리고에스터이다. 지방족 및 지환족 폴리올의 대표적인 예는 에틸렌 글리콜을 비롯하여 예컨대 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 알킬렌디올, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 예컨대

200 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 솔비톨이다. 폴리올은 하나의 불포화 카복실산 또는 상이한 불포화 카복실산으로 부분적으로 또는 완전히 에스터화될 수 있으며, 이 경우 부분 에스터의 자유 하이드록실 기는 다른 카복실산으로 개질, 에컨대 에터화 또는 에스터화될 수 있다. 에스터의 대표적인 예는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 솔비톨 트리아크릴레이트, 솔비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-개질된 트리아크릴레이트, 솔비톨 테트라메타크릴레이트, 솔비톨 펜타크릴레이트, 솔비톨 헥사크릴레이트, 올리고에스터 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 200 내지 1500의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물이다. 다작용성 단량체 및 올리고머는 예를 들어 UCB 케미칼즈(Chemicals)(Smyrna, Georgia) 및 사토머(Sartomer)(Exton, Pennsylvanis)에서 입수할 수 있다.

[0080] 전술한 에틸렌계 불포화 올리고머 중 하나 이상은 적합한 양으로 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있으며, 단독으로 또는 본원에 나열된 유형 중 하나 이상의 조합으로 선택될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 에틸렌계 불포화 올리고머 성분은 조성물의 전체 중량에 대해 약 5 중량% 내지 약 90 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 60 중량%의 양으로 존재한다.

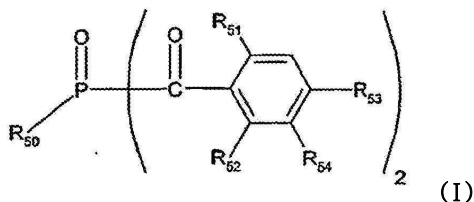
[0081] 자유 라디칼 광 개시제 성분

[0082] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 광섬유를 코팅하기 위한 액체 방사선 경화성 수지는 자유 라디칼 광 개시제 성분을 포함한다. 광 개시제는 광의 작용으로 인해 또는 광 작용과 증감성(sensitizing) 염료의 전자 여기 사이의 상승작용으로 인해 화학적으로 변화되어 라디칼, 산 및 염기 중 하나 이상을 생성시키는 화합물이다.

[0083] 본 발명의 실시형태에 따르면, 자유 라디칼 광 개시제는 아실포스핀 옥사이드 광 개시제이다. 아실포스핀 옥사이드 광 개시제는 예컨대 미국 특허 제 4324744 호, 제 4737593 호, 제 5942290 호, 제 5534559 호, 제 6020529 호, 제 6486228 호 및 제 6486226 호에 개시되어 있다.

[0084] 아실포스핀 옥사이드 광 개시제는 비스아실포스핀 옥사이드(BAPO) 또는 모노아실포스핀 옥사이드(MAPO)이다.

[0085] 비스아실포스핀 옥사이드 광 개시제는 하기 화학식 I을 갖는다:



[0086] 상기 식에서, R₅₀은 치환되지 않거나 1 내지 4개의 할로젠 또는 C₁-C₈ 알킬에 의해 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 사이클로헥실 또는 페닐이고;

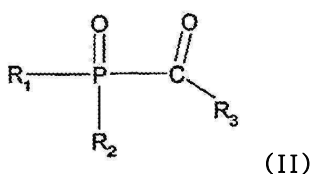
[0088] R₅₁ 및 R₅₂는 각각 독립적으로 다른 C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알콕시이고;

[0089] R₅₃은 수소 또는 C₁-C₈ 알킬이며;

[0090] R₅₄는 수소 또는 메틸이다.

[0091] 예를 들어, R₅₀은 치환되지 않거나 1 내지 4개의 C₁-C₄ 알킬, Cl 또는 Br에 의해 치환된 C₂-C₁₀ 알킬, 사이클로헥실 또는 페닐이다. 다른 실시형태는 R₅₀이 치환되지 않거나 C₁-C₄ 알킬에 의해 2-, 3-, 4- 또는 2,5-위치에서 치환된 C₃-C₈ 알킬, 사이클로헥실 또는 페닐인 경우이다. 예를 들어, R₅₀은 C₄-C₁₂ 알킬 또는 사이클로헥실이고, R₅₁ 및 R₅₂는 각각 서로 독립적으로 다른 C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알콕시이고, R₅₃은 수소 또는 C₁-C₈ 알킬이다. 예를 들어, R₅₁ 및 R₅₂는 C₁-C₄ 알킬 또는 C₁-C₄ 알콕시이고, R₅₃은 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이다. 다른 실시형태는 R₅₁ 및 R₅₂가 메틸 또는 메톡시이고, R₅₃이 수소 또는 메틸인 경우이다. 예를 들어, R₅₁, R₅₂ 및 R₅₃은 메틸이다. 다른 실시형태는 R₅₁, R₅₂ 및 R₅₃이 메틸이고 R₅₄가 수소인 경우이다. 다른 실시형태는 R₅₀이 C₃-C₈ 알킬인 경우이다. 예를 들어, R₅₁ 및 R₅₂는 메톡시이고, R₅₃ 및 R₅₄는 수소이고, R₅₀은 이소옥틸이다. 예컨대, R₅₀은 이소부틸이다. 예를 들어, R₅₀은 페닐이다. 본 비스아실포스핀 옥사이드 광 개시제는 예를 들어 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드(CAS# 162881-26-7) 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4-비스-펜틸옥시페닐)포스핀 옥사이드이다.

[0092] 모노아실포스핀 옥사이드 광 개시제는 하기 화학식 II를 갖는다:



[0093]

[0094] 상기 식에서, R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₈ 알킬 및/또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 1 내지 4회 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 벤질, 페닐이거나, 또는 사이클로헥실 또는 기 -COR₃이거나, 또는

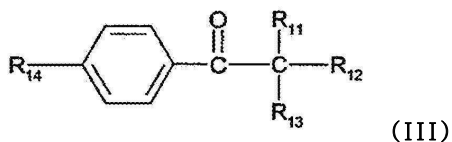
[0095] R₁은 -OR₄이고;

[0096] R₃은 치환되지 않거나 C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬티오 및/또는 할로젠에 의해 1 내지 4회 치환된 페닐이며;

[0097] R₄는 C₁-C₈ 알킬, 페닐 또는 벤질이다.

[0098] 예를 들어, R₁은 -OR₄이다. 예를 들어, R₂는 치환되지 않거나 할로젠, C₁-C₈ 알킬 및/또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 1 내지 4회 치환된 페닐이다. 예를 들어, R₃은 치환되지 않거나 C₁-C₈ 알킬에 의해 1 내지 4회 치환된 페닐이다. 예를 들어, 본 모노아실포스핀 옥사이드는 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥사이드(CAS# 84434-11-7) 또는 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드(CAS# 127090-72-6)이다.

[0099] 본 발명에 따른 조성물은 또한 추가의 광 개시제, 예컨대 하기 화학식 III의 α-하이드록시 케톤 광 개시제를 사용할 수 있다:



[0100]

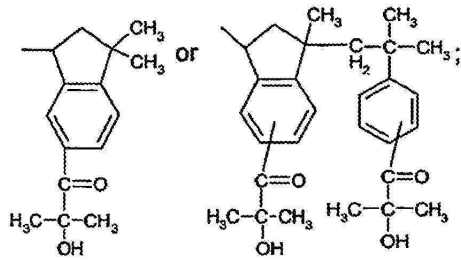
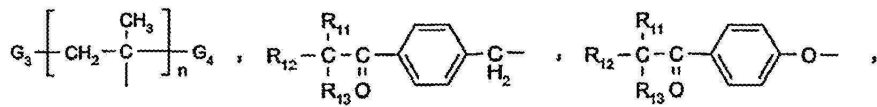
[0101] 상기 식에서, R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆ 알킬, 페닐, C₁-C₆ 알콕시, OSiR₁₆(R₁₇)₂ 또는 -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₆ 알킬이거나, 또는

[0102] R₁₁ 및 R₁₂는 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 사이클로헥실 고리를 형성하며;

[0103] q는 1 내지 20의 수이고;

[0104] R₁₃은 OH, C₁-C₁₆ 알콕시 또는 -O(CH₂CH₂O)_q-C₁-C₆ 알킬이며;

[0105] R₁₄는 수소, C₁-C₁₈ 알킬, C₁-C₁₂ 하이드록시알킬, C₁-C₁₈ 알콕시, -OCH₂CH₂-OR₁₅, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂이거나, 또는



이며;

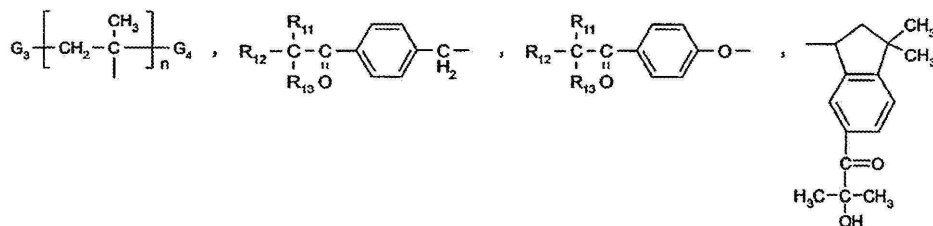
[0106] n은 2 내지 10의 수이고;

[0107] R₁₅는 수소, -COCH=CH₂ 또는 -COC(CH₃)=CH₂이며;

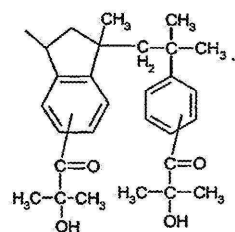
[0108] R₁₆ 및 R₁₇은 서로 독립적으로 C₁-C₈ 알킬 또는 페닐이고;

[0109] G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 중합체 구조체의 말단기, 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.

[0110] 관심 있는 α-하이드록시 케톤 광 개시제는, R₁₁ 및 R₁₂가 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆ 알킬 또는 페닐이거나, 또는 R₁₁ 및 R₁₂가 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 사이클로헥실 고리를 형성하며, R₁₃이 OH이고, R₁₄가 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 알콕시, -OCH₂CH₂OR₁₅, -C(CH₃)=CH₂이거나, 또는

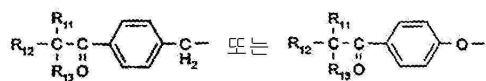


또는



[0111] 인 화합물이다.

[0112] 예를 들어, α-하이드록시 케톤 광 개시제로서 적합한 것은, R₁₁ 및 R₁₂가 서로 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나 또는 R₁₁ 및 R₁₂가 이들이 부착된 탄소 원자와 함께 사이클로헥실 고리를 형성하고, R₁₃이 수소이고, R₁₄가 수소, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 -OCH₂CH₂OH인 화합물이다. 또한 관심 있는 것은 R₁₄가



인 화합물이다.

[0113] 예를 들어, 적합한 α-하이드록시 케톤 광 개시제는

[0114] α-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤,

[0115] 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판,

- [0116] 2-하이드록시-2-메틸-1-(4-이소프로필페닐)프로파논,
 [0117] 2-하이드록시-2-메틸-1-(4-도데실페닐)프로파논,
 [0118] 2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸-프로판-1-온 및
 [0119] 2-하이드록시-2-메틸-1-[(2-하이드록시에톡시)페닐]프로파논이다.

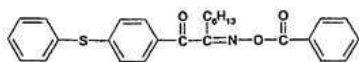
[0120] 본 α -하이드록시 케톤 광 개시제는 예를 들어 α -하이드록시사이클로헥실페닐 케톤 또는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논이다. 직쇄 또는 분지쇄 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 2-급-부틸, 3-급-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 이소옥틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 또는 도데실이다. 마찬가지로, 알콕시 또는 알킬티오도 동일한 직쇄 또는 분지쇄로 되어 있다.

[0121] 본 발명에 따른 광 개시제는 단독으로 또는 블렌드로서 하나 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 적합한 광 개시제 블렌드(PI 블렌드)는 예를 들어 미국 특허 제 6,020,528 호 및 미국 특허출원 제 60/498,848 호에 개시되어 있다. 본 PI(광 개시제) 블렌드는 예를 들어 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드(CAS# 162881-26-7)와 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥사이드(CAS# 84434-11-7)의 중량 비 약 1:11, 1:10, 1:9, 1:8 또는 1:7의 혼합물이다.

[0122] 다른 특히 적합한 PI 블렌드는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥사이드 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논(CAS# 7473-98-5)의 예컨대 중량 비 약 3:1:15 또는 3:1:16 또는 4:1:15 또는 4:1:16의 혼합물이다. 다른 적합한 PI 블렌드는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논의 예컨대 중량 비 약 1:3, 1:4 또는 1:5의 혼합물이다. 본 아실포스핀 옥사이드 PI 또는 PI 블렌드는 조성물의 중량을 기준으로 약 0.2 내지 약 10 중량%로 방사선 경화성 조성물에 존재한다. 예를 들면, PI 또는 PI 블렌드는 방사선 경화성 조성물의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 8 중량%, 약 1 내지 약 7 중량%, 또는 약 2, 3, 4, 5 또는 6 중량%로 존재한다.

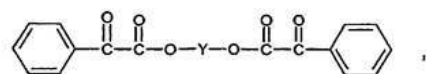
[0123] 본 발명에 따른 다른 적합한 광 개시제는 예를 들어 다른 모노- 또는 비스아실포스핀옥사이드, 예컨대 디페닐-2,4,6-트리메틸벤조일포스핀 옥사이드 또는 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸헥실포스핀옥사이드; α -하이드록시케톤, 예컨대 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 또는 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로파논; α -아미노케톤, 예컨대 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모폴리닐)-1-프로파논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모폴리닐)페닐]-1-부탄온, 2-(4-메틸벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모폴리닐)페닐]-1-부탄온 또는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[3,4-디메톡시페닐]-1-부탄온; 벤조페논, 예컨대 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 2-메틸벤조페논, 2-메톡시카보닐벤조페논, 4,4'-비스(클로로메틸)-벤조페논, 4-클로로벤조페논, 4-페닐벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)-벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 메틸-2-벤조일벤조에이트, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4-(4-메틸페닐티오)벤조페논, 2,4,6-트리메틸-4'-페닐-벤조페논 또는 3-메틸-4'-페닐-벤조페논; 케탈 화합물, 예를 들어 2,2-디메톡시-1,2-디페닐-에타논; 및 단량체성 또는 이량체성 페닐글라이옥실산, 예컨대 메틸페닐글라이옥실산 에스터, 5,5'-옥소-디(에틸렌옥시디카보닐페닐) 또는 1,2-(벤조일카복시)에탄이다.

[0124] 본 발명에 따라 사용되는 다른 적합한 광 개시제는, 아실포스핀 옥사이드 광 개시제가 있거나 없이, 예를 들어 미국 특허 제 6,596,445 호에 개시되어 있는 옥심 에스터이다. 적합한 옥심 에스터 광 개시제는 예를 들어



이다.

[0125] 본 발명에 따른 적합한 광 개시제의 다른 부류는, 아실포스핀 옥사이드 광 개시제가 있거나 없이, 예를 들어 페닐 글리옥살레이트, 예를 들어 미국 특허 제 6,048,660 호에 개시되어 있는 것이다. 예를 들어 하기 화학식의 페닐 글리옥살레이트이다:



[0126]

[0127] 상기 식에서, Y는 C₁-C₁₂알킬렌, 사이클로헥실렌; 사이클로헥실렌, O, S 또는 NR₃₀에 의해 1회 이상 차단된 C₂-C₄₀알킬렌이고; R₃₀은 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 페닐이며; 바람직하게는 Y는 CH₂CH₂-O-CH₂CH₂이다.

- [0128] 전술한 자유 라디칼 광 개시제 중 하나 이상은 임의의 적합한 양으로 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있고, 단독으로 또는 본원에 나열된 유형 중 하나 이상의 조합으로 선택될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 자유 라디칼 광 개시제 성분은 조성물의 전체 중량에 대해 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0129] **첨가제**
- [0130] 첨가제가 또한 광섬유 코팅에 전형적으로 첨가되어, 개선된 저장 수명, 개선된 코팅 산화 및 가수분해 안정성 등과 같은 특정한 바람직한 특성을 달성한다. 다수의 상이한 유형의 바람직한 첨가제가 존재하며, 본원에서 논의되는 본 발명은 이들 첨가제가 바람직한 효과를 갖기 때문에 구상되는 실시형태에 이들이 포함됨에도 불구하고 고 이들에 의해 한정되고자 의도하는 것은 아니다.
- [0131] 이들의 예는 열 억제제이며, 이는 너무 이른 중합을 방지하고자 하는 것으로, 그 예로는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, 베타-나프톨, 또는 입체 장애 페놀, 예컨대 2,6-디(3급-부틸)-p-크레졸이 있다. 예를 들어 구리 화합물, 예컨대 나프텐산구리, 스테아르산구리 또는 옥토산구리, 인 화합물, 예컨대 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트, 4급 암모늄 화합물, 예컨대 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드를 사용함으로써, 암소에서 저장 수명이 증가될 수 있다.
- [0132] 중합 동안 대기의 산소를 배제시키기 위하여, 파라핀 또는 유사한 왁스같은 성분을 첨가할 수 있으며; 이들은 중합체에서의 낮은 용해도 때문에 중합 개시시 표면으로 이동하고 공기의 침투를 방지하는 투명한 표면 층을 형성한다. 마찬가지로 산소 차단 층을 적용할 수 있다.
- [0133] 첨가될 수 있는 광 안정화제는 UV 흡수제, 예를 들어 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐-벤조페논, 옥살아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 유형의 널리 공지되어 있는 상업적 UV 흡수제이다. 입체 장애된 비교적 비-염기성의 아민 광 안정화제(HALS)를 사용하거나 사용하지 않으면서, 개별적인 이들 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 입체 장애 아민은 예컨대 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 기재로 한다. UV 흡수제 및 입체 장애 아민은 예를 들면 다음과 같다:
- [0134] 2-(2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 예를 들어 미국 특허 제 3,004,896 호; 제 3,055,896 호; 제 3,072,585 호; 제 3,074,910 호; 제 3,189,615 호; 제 3,218,332 호; 제 3,230,194 호; 제 4,127,586 호; 제 4,226,763 호; 제 4,275,004 호; 제 4,278,589 호; 제 4,315,848 호; 제 4,347,180 호; 제 4,383,863 호; 제 4,675,352 호; 제 4,681,905 호; 제 4,853,471 호; 제 5,268,450 호; 제 5,278,314 호; 제 5,280,124 호; 제 5,319,091 호; 제 5,410,071 호; 제 5,436,349 호; 제 5,516,914 호; 제 5,554,760 호; 제 5,563,242 호; 제 5,574,166 호; 제 5,607,987 호; 제 5,977,219 호; 및 제 6,166,218 호에 개시되어 있는 공지의 상업적 하이드록시페닐-2H-벤조트리아졸 및 벤조트리아졸, 예컨대 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-3급-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-3급-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-3급-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3,5-디-3급-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-2급-부틸-5-3급-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-3급-아미드-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-비스- α -쿠밀-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-(2-(ω -하이드록시-옥타(에틸렌옥시)카보닐-에틸)-, 페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-도데실-2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-(2-옥틸옥시카보닐)에틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 도데실화된 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-5-(2-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸)-2-하이드록시페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-5-(2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸)-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-2H-벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스(4-3급-옥틸-(6-2H-벤조트리아졸-2-일)페놀), 2-(2-하이드록시-3- α -쿠밀-5-3급-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-3급-옥틸-5- α -쿠밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-플루오로-2-(2-하이드록시-3,5-디- α -쿠밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(2-하이드록시-3,5-디- α -쿠밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(2-하이드록시-3- α -쿠밀-5-3급-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-3급-부틸-2-하이드록시-5-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-하이드록시-3- α -쿠밀-5-3급-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-

(2-하이드록시-5-3급-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 메틸 3-(5-트리플루오로메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-3급-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트, 5-부틸설포닐-2-(2-하이드록시-3- α -쿠밀-5-3급-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-하이드록시-3- α -쿠밀-5-3급-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-트리플루오로메틸-2-(2-하이드록시-3,5-디- α -쿠밀페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-부틸설포닐-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸 및 5-페닐설포닐-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸페닐)-2H-벤조트리아졸.

[0135] 2-하이드록시벤조페논, 예를 들어 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

[0136] 치환된 벤조산 및 치환되지 않은 벤조산의 에스터, 예를 들어 4-3급-부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-3급-부틸벤조일) 레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디-3급-부틸페닐 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조에이트.

[0137] **다른 첨가제**

[0138] 광 중합을 가속화시키기 위하여, 예를 들어 EP-A-438 123 및 GB-A-2 180 358에 기재되어 있는 바와 같이, 티올, 티오에터, 디설파이드 및 포스핀 같은 촉진제, 보조 개시제 및 자가 산화제를 첨가하는 것이 가능하다.

[0139] 광 중합은 또한 스펙트럼 민감도를 변화시키거나 확장시키는 감광제의 첨가에 의해 가속화될 수 있다. 이들은 구체적으로 방향족 카보닐 화합물, 예컨대 벤조페논 유도체, 티오잔톤 유도체, 안트라퀴논 유도체 및 3-아실쿠마린 유도체, 또한 3-(아로일메틸렌)티아졸린, 또한 예오신, 로다민 및 에리트로신 염료이다.

[0140] 특히 착색된(예를 들어 이산화티탄으로) 조성물에 의해, 또한 열 조건하에서 자유 라디칼을 형성시키는 성분, 예를 들어 아조 화합물, 예컨대 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조 설파이드, 펜타자디엔, 또는 퍼옥시 화합물, 예컨대 하이드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카보네이트, 예를 들어, 미국 특허 제 4,753,817 호에 기재되어 있는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드를 첨가함으로써, 경화 절차는 보조될 수 있다.

[0141] 신규 조성물은 또한 광 환원성 염료, 예를 들어 잔텐, 벤조잔텐, 벤조티오잔텐, 티아진, 피로닌, 폴피린 또는 아크리딘 염료, 및/또는 방사선에 의해 절단될 수 있는 트리할로메틸 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 조성물이 예컨대 미국 특허 제 5,229,253 호에 기재되어 있다.

[0142] 의도되는 용도에 따라 다른 통상적인 첨가제가 사용될 수 있다. 예로는 형광 증백제, 충전제, 안료, 염료, 습윤제 또는 레벨링(leveling) 보조제가 있다. 두껍고 착색된 코팅은 또한 예컨대 미국 특허 제 5,013,768 호에 기재되어 있는 바와 같이 유리 마이크로 비드(microbead) 또는 분말화된 유리 섬유를 함유할 수 있다.

[0143] 전술한 첨가제들 중 하나 이상은 임의의 적합한 양으로 본 발명에 따른 조성물에 사용될 수 있고, 단독으로 또는 본원에 나열된 유형 중 하나 이상의 조합으로 선택될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 첨가제 성분은 조성물의 전체 중량에 대해 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%의 양으로 존재한다. 다른 실시형태에 따르면, 전술한 첨가제들 중 하나 이상은 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 포함된다.

[0144] **내열성 향상을 위한 1차 코팅 조성물 구성**

[0145] 발명자들은 현재 본원에 기재된 유형의 전통적인 방사선 경화성 1차 코팅 조성물, 특히 올리고머 성분이 전형적으로 비-뉴턴 유동학적 거동에 의해 특징지워진다는 것을 발견하였다. 즉, 이들은 전단 박화(thinning)이거나, 높은 전단 속도에서 전단 점도의 감소를 나타낸다. 또한, 이러한 재료는 매우 온도 의존적이며; 즉, 조성물의 점도가 온도에 의해 크게 영향을 받는다. 발명자들은 이러한 특성들의 조합이 고온, 고 전단 속도 조건, 예컨대 높은 드로우 속도 또는 낮은 헬름 광섬유 코팅 공정에서 경험되는 것에 특히 민감한 재료를 초래한다는 것을 발견했다.

[0146] 이러한 특정 민감도는, 1차 코팅에 대한 열 충격 또는 응력의 수준을 증가시킴으로써, 예시적으로, 높은 속도로 이동하는 비교적 뜨거운 새로이 드로잉된 유리 섬유가 비교적 차가운 정적인 방사선 경화성 1차 코팅 조성물과 접촉하게 되는 상황에 의해, 지수적으로 약영향을 받게 되는 코팅을 초래한다. 특히, 전단 점도의 온도 의존성을 고려할 때, 뜨거운 유리 광섬유에 적용시, 소위 점성 가열 효과는 섬유에 근접한 저점도 유체의 얇은 층을

생성한다. 이러한 현상은, 버터를 통한 뜨거운 나이프의 신속한 삽입과 개념적으로 유사할 수 있는데, 코팅 두께의 강한 감소뿐만 아니라 대응하는 도포기 다이(applicator die) 내부의 수지의 드래그(drag) 용량의 강한 감소를 초래한다.

[0147] 또한, 발명자들은 종래의 광섬유 코팅 도포기 다이 설계가 폐쇄 루프 와류에서 다이 부피의 상당 부분을 남긴다는 것을 발견했다. 이는 적용 전 다이에서 1차 코팅 조성물의 평균 양자의 긴 체류 시간으로 이어진다. 이러한 다이 설계는, 점성 가열에 의해 수행된 작업에 의해 수지의 국소적 온도가 증가되는 한편, 와류 내부의 재료는 유체의 열전도에 의한 냉각과 점성 소산에 의한 가열 사이에서 균형에 도달할 때까지 새로이 공급되지 않고 온도가 증가되는 현상으로 이어지기 때문에 전술한 문제를 악화시킨다.

[0148] 상기 현상은 허용되지 않는 얇은 1차 코팅, 런아웃/동심도 문제를 갖는 1차 코팅, 기포 또는 결함을 갖는 1차 코팅, 또는 유리에 부적절하게 부착되어 박리 문제를 야기하는 1차 코팅의 문제를 초래한다.

[0149] 상기 역학에 대한 이해를 고려하여, 발명자들은 현재 온도의 함수로서 점도 민감도를 감소시킴으로써 높은 드로우 속도 또는 낮은 헬름 광섬유 코팅 공정에 사용하기 위한 1차 코팅 조성물의 적합성을 개선할 수 있다는 것을 인식하였다. 즉, 이러한 재료는 상대 점도가 온도의 함수로서 도시되는 경우 평평하거나 감소된 기울기를 나타내야 한다.

[0150] 발명자들은 조성물의 점도 비를 조정함으로써 적절한 "커브 평탄화"가 달성될 수 있다는 것을 발견하였다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 점도 비는 제 1 온도가 제 2 온도보다 낮은 2개의 상이한 온도에서 동일한 조성물의 정상 상태 전단 점도(전단 속도 10 s^{-1} 에서)의 측정치이다. 달리 언급되지 않는 한, 본원에 사용되는 "점도"는 모든 한정어(예컨대, "제 1 점도", "제 2 점도" 또는 "제 3 점도" 등)와 함께 10 s^{-1} 의 전단 속도에서 정상 상태에서의 전단 점도를 의미하는 것으로 추정될 것이며, 모든 단위는 달리 언급되지 않는 한, 파스칼 초로 표현될 것이다. 실시형태에서, 점도 비는 25°C 에서의 조성물의 점도를 55°C 에서의 동일한 조성물의 점도로 나눈 값이다. 다른 실시형태에서, 점도 비는 25°C 에서의 조성물의 점도를 85°C 에서의 동일한 조성물의 점도로 나눈 값이다. 높은 드로잉 속도 또는 낮은 헬름 이용률에서 광섬유 코팅 공정의 온도 조건은 다양하지만, 55°C 는 기존 1차 코팅 조성물이 실패하는 것으로 관찰된 작동 온도이기 때문에 선택된다. 85°C 는 다음과 같은 이유로 더욱 효과적인 마커(marker)인 것으로 믿어진다: (1) 이러한 더 높은 값은 한계 성능과 고 성능 코팅 사이를 더 세밀하게 구별할 것이고, (2) 더 높은 처리량 및/또는 감소된 헬름 소비에 요구되는 훨씬 더 까다로운 광섬유 처리 조건 동안 코팅이 증가할 것으로 예상되는 온도를 반영하기 때문에. 따라서, 선택 값 미만의 점도 비를 갖는 조성물은 높은 드로잉 속도/낮은 헬름 코팅 공정에 적합하도록 충분히 내열성일 수 있다.

[0151] 85°C 가 온도 민감도를 결정하는 상단 지점으로 선택되는 실시형태에서, 조성물은 25°C 에서의 점도 대 85°C 에서의 점도 비가 15 미만, 또는 14.4 미만, 또는 13.9 미만, 또는 13 미만, 또는 9 미만, 또는 7 미만이다. 실시형태에서, 25°C 와 85°C 에서의 점도의 비는 5 내지 15, 또는 5 내지 14.4, 또는 5 내지 13.9, 또는 5 내지 13, 또는 5 내지 9, 또는 5 내지 7, 또는 6 내지 15, 또는 6 내지 14.4, 또는 6 내지 13.9, 또는 6 내지 13, 또는 6 내지 9, 또는 6 내지 7, 또는 6.4 내지 15, 또는 6.4 내지 14.4, 또는 6.4 내지 13.9, 또는 6.4 내지 13, 또는 6.4 내지 9, 또는 6.4 내지 7, 또는 7 내지 15, 또는 7 내지 14.4, 또는 7 내지 13.9, 또는 7 내지 13, 또는 7 내지 9의 범위이다. 상기 값 및 비율은 정확하거나 대안적으로 각각의 언급된 값의 근사치(즉, 각 값의 $\pm 5\%$, 또는 "약")를 참조할 수 있다.

[0152] 55°C 가 온도 민감도를 결정하는 상단 지점으로 선택되는 실시형태에서, 조성물은 25°C 에서의 점도 대 55°C 에서의 점도 비가 약 4.7 미만, 또는 약 4.6 이하, 또는 약 4.4 미만, 또는 약 4.2 미만, 또는 약 4.0 미만, 또는 약 3.5 미만이다. 실시형태에서, 25°C 와 55°C 에서의 점도의 비는 약 2 내지 약 4.7, 또는 약 3 내지 약 4.7, 또는 약 2 내지 약 4.6, 또는 약 3 내지 약 4.6, 또는 약 2 내지 약 4.4, 또는 약 3 내지 약 4.4, 또는 약 2 내지 약 4.2, 또는 약 3 내지 약 4.2, 또는 약 2 내지 약 4.0, 또는 약 3 내지 약 4.0, 또는 약 2 내지 약 3.5, 또는 약 3 내지 약 3.5의 범위이다. 상기 값 및 비율은 정확하거나 대안적으로 각각의 언급된 값의 근사치(즉, 각 값의 $\pm 5\%$, 또는 "약")를 참조할 수 있다.

[0153] 기존의 모든 광섬유 1차 코팅에서 관찰되는 바와 같이 점도 비가 너무 높으면, 조성물은 온도 변화에 대한 바람직하지 않게 눈에 띄는 민감도를 특징으로 할 것이고, 이는 고온/고속 처리 하의 열등한 유리 적용 및/또는 경화 성능을 초래할 것이다. 따라서, 조성물은 광섬유 코팅으로서 생존력을 유지하면서 점도 비가 가능한 한 낮은 것을 보장하도록 본원에 기재된 방법에 따라 조정되어야 한다.

[0154] 필요한 점도 비를 갖는 것 외에도, 1차 코팅 조성물은 55°C 와 같은 더 높은 작동 온도에서 충분히 높은 점도를

가져야 한다. 즉, 1차 코팅은 온도/점도 관계 측면에서 충분히 낮은 기울기뿐만 아니라 적절하게 높은 "y-절편(intercept)"도 나타내어야 한다. 충분히 낮은 점도 비(즉, 상대적으로 온도에 민감하지 않거나 온도/점도에 독립적인)를 갖는 1차 코팅 조성물은, 실현 가능한 사용에는 너무 낮은 초기 점도를 갖는 경우 광섬유를 코팅하는데 사용하기에 여전히 적합하지 않을 수 있다. 따라서, 특정 실시형태에 따르면, 발명자들은, 본 발명에 따른 내열성 1차 코팅 조성물에 대한 추가 제약은 그러한 조성물이 섬유 적용 온도에서 0.01 파스칼 초(Pa·s) 이상, 또는 0.10 Pa·s 초과, 20 Pa·s 미만, 또는 1 Pa·s 미만, 또는 약 0.01 Pa·s 내지 약 20 Pa·s, 또는 약 0.01 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.4 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s의 점도를 가져야 한다는 것이라는 것을 발견하였다. 실시형태에서, 적용 온도는 55℃이다. 다른 실시형태에서, 적용 온도는 85℃이다.

[0155] 적용 온도가 55℃인 바람직한 실시형태에서, 조성물의 점도는 0.03 내지 6 Pa·s, 또는 0.05 내지 5 Pa·s, 또는 0.1 내지 3 Pa·s이다. 적용 온도가 85℃인 바람직한 실시형태에서, 조성물의 점도는 0.01 내지 2 Pa·s, 또는 0.03 내지 1.5 Pa·s, 또는 0.05 내지 1 Pa·s이다. 적용 온도가 25℃인 바람직한 실시형태에서, 조성물의 점도는 0.1 내지 20 Pa·s, 또는 0.5 내지 15 Pa·s, 또는 1 내지 10 Pa·s이다.

[0156] 본 발명의 1차 코팅 조성물의 커브 평탄화 효과는 또한 본원에서 다양한 다른 코팅 특성과 관련이 있는 것으로 밝혀졌다. 발명자들은 조성물의 유전 상수, 굴절률, 액체 유리 전이 온도, 및 이러한 조성물의 상대 열 민감도(또는 무감도)와 같은 특성 사이에 상관 관계가 있다는 것을 발견하였다. 놀랍게도, 발명자들은 코팅 조성물의 액체 유리 전이 온도와 점도 비 사이에 강한 상관 관계가 있다는 것; 즉, 선택된 조성물의 액체 유리 전이 온도가 낮을수록, (가열될 때 점도의 변화에 저항하는 그의 상대적인 능력에 의해 반영될 때) 온도 비민감도는 더 커지게 된다.

[0157] 발명자들은 높은 드로우 속도/낮은 헬름 광섬유 코팅 공정에 사용하기 위한 1차 코팅 조성물의 적합성의 정도가 윌리엄스-란델-페리(Williams-Landel-Ferry, 또는 WLF) 식에 의해 측정될 때 기대되는 시간-온도 중첩 성능과 상관 관계가 있다는 것을 발견했다. 비정질 중합체 재료의 유리 전이와 관련된 완화 시간(τ)의 온도 의존성은 하식 식 (1)의 소위 윌리엄스-란델-페리(WLF) 관계를 따른다:

$$\log(\tau(T)) = \log(\tau(T_{ref})) - \frac{C_1 * (T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (1)$$

[0159] 여기서 $\tau(T)$ 는 온도 T에서의 중합체 재료의 유리 전이의 완화 시간이고, $\tau(T_{ref})$ 는 기준 온도 T_{ref} 에서 중합체 재료의 유리 전이의 완화 시간이며, C_1 및 C_2 는 일정하다. C_1 및 C_2 의 값은 선택된 기준 온도에 의존한다. $C_1 = 17.44$ 및 $C_2 = 51.6$ 에 대한 '보편(universal)' 값은 DSC에 의해 측정되는 바와 같이 기준 온도가 유리 전이 온도(T_g)와 동일하게 선택될 때 광범위한 중합체 재료에 사용될 수 있다고 문헌에 기재되었다(문헌 [McCrum, Read and Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, John Wiley & Sons, New York, 1967] 참조). 그러나, 발명자들의 발견에 따르면, 경화되지 않은 광섬유 코팅 수지 제제의 점도는 하기 식 (2)와 같이 적절히 기술될 수 있다:

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta(T_g)) - \frac{15 * (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (2)$$

[0161] 여기서, $\eta(T)$ 는 온도 T에서의 액체의 점도이고(본원에 사용되는 바와 같이, 달리 언급되지 않는 한 T는 섭씨 온도로 표시됨), $\eta(T_g)$ 는 DSC로 측정할 때 유리 전이 온도(T_g)에서의 점도이며, 상수 C_1 은 15의 고정 값을 갖고 C_2 는 35 내지 45의 제한된 값 범위에서 변하는 피팅(fitting) 파라미터이다. 따라서, 액체 수지 점도에 대한 WLF 식은 유리 전이의 완화 시간과 동일한 온도 의존성을 따르고, 유사한 값의 C_1 및 C_2 에 대한 약간 더 낮은 값을 갖는다. 발명자들은 또한 이 식에서 C_2 에 대해 37.5의 고정된 값을 선택할 때, 액체 수지의 유리 전이($T_{g,rheo}$)는 DSC의 데이터를 이용할 수 없을 때 특히 유용한 수지 점도 대 온도로부터 결정될 수 있다. DSC의 실제 T_g 데이터를 사용할 때 발견되는 제한된 범위의 C_2 값을 고려할 때, 이는 유동학으로부터 결정되는 유리 전

이 온도가 최대 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 내에서 DSC의 값과 일치한다는 것을 의미하며, 이는 본원에서 허용 가능한 정확도로 생각된다.

[0162] 따라서, 유동학에서 T_g 를 계산하기 위해, 표준화된 식은 다음 식 (3)과 같이 적용될 수 있다:

$$\log(\eta(T)) = \log(\eta(T_{g,rheo})) - \frac{15 * (T - T_{g,rheo})}{37.5 + T - T_{g,rheo}} \quad (3)$$

[0164] 본 발명에 따른 비경화된 액체 광섬유 코팅 수지 체제는 $\eta(25^{\circ}\text{C})/\eta(55^{\circ}\text{C})$ 및/또는 $\eta(25^{\circ}\text{C})/\eta(85^{\circ}\text{C})$ 의 비로부터 측정될 때, 종래의 수지 체제의 상태와 비교하여 수지 점도의 더 낮은 온도 민감도를 갖는다. 이를 위해, 식 (3)을 기준 온도인 $T_{g,rheo}$ 로부터 25°C 의 기준 온도로 변환하는 것이 유용하다.

$$\log(\eta(T)/\eta_{25}) = - \frac{C_{1,Tref=25^{\circ}\text{C}} * (T - 25)}{C_{2,Tref=25^{\circ}\text{C}} + T - 25} \quad (4)$$

[0166] WLF 식의 다른 기준 온도로의 변환은 다음과 같은 식들에 의해 수행될 수 있다:

$$C_{1,Tref=25^{\circ}\text{C}} \times C_{2,Tref=25^{\circ}\text{C}} = C_{1,Tref=T_{g,rheo}} \times C_{2,Tref=T_{g,rheo}} \quad (5)$$

[0168] 및

$$C_{2,Tref=25^{\circ}\text{C}} - 25 = C_{2,Tref=T_{g,rheo}} - T_{g,rheo} \quad (6)$$

[0170] 기준 온도로서 $T_{g,rheo}$ 를 갖는 보편적 WLF 식 (3) 및 기준 온도로서 25°C 를 갖는 등가 식 (4)은 식 (5) 및 (6)을 포함함으로써 기준 온도 25°C 에서 상대 점도 곡선에 $T_{g,rheo}$ 를 피팅하기 위한 단일 자유 파라미터 식으로 조합될 수 있다:

$$\log(\eta(T)/\eta_{25}) = - \frac{15 * 37.5 / (37.5 + 25 - T_{g,rheo}) * (T - 25)}{37.5 + T - T_{g,rheo}} \quad (7)$$

또는

$$\eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5 / (62.5 - T_{g,rheo}) * (T - 25)}{37.5 + T - T_{g,rheo}} \right)} \quad (8)$$

[0172] 상기 내용은 놀랍고, 발명자들로 하여금 이전에 적절한 제제 접근법으로 고려되었던 것과 반대 방향으로 제제화함으로써 보다 높은 라인 속도 및/또는 보다 낮은 헬름 함량에서 보다 잘 처리 가능한 조성물을 제공하는 과제를 해결하도록 하였다. 코팅이 상승된 온도에서 더 높은 점도를 갖는 것을 보장하기 위한 종래의 접근법은 그 수지의 점도를 증가시키는 것이었다. 이러한 접근법은, 즉 올리고머와 같은 고 분자량 성분의 상대적인 양을 증가시키거나, 또는 점도가 더 높은 반응성 희석제 단량체를 선택함으로써 달성될 수 있다. 그러나, 이러한 접근법은 전형적으로 코팅의 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$)의 증가를 초래할 것이다. 식 (3)에 따른 점도 대 온도의 보편적 WLF 기제를 고려할 때, 발명자들은 그러한 접근법이 예기치 않게 조성물의 온도 민감도를 증가시켜, 실온에서 초기에 더 높은 점도를 가지지만, 더 높은 열 하중에 적용하기에 적합하지 않은 저 점도 수지로 더욱 쉽게 분해되는 코팅을 초래한다. 따라서, 발명자들은 현재 전체적으로 감소된 점도 민감도를 생성하고 보다 높은 온도에서 증가된 처리성을 보장하기 위하여 (최상의 공지된 기존 해결책과 비교하여) 실온에서 점도의 감소 또는 유지 및 액체 코팅 유리 전이 온도의 감소의 효과를 갖는 방향으로 수지를 제제화하는 반직관적인 접근법을 처방하였다.

[0173] 이러한 현상에 대한 이유의 발견 외에도, 발명자들은, 본원에 규정된 (그리고 비제한적인 실시예에서 추가로 설명된) 특정 지침을 따를 때, 당업자로 하여금 높은 드로우 속도/낮은 헬름 처리 환경과 관련된 고유의 손상을 경감하기 위하여 방사선 경화성 1차 코팅 조성물을 과도한 실험없이 특정 파라미터(점도 비 및 25°C 에서의 점도 포함) 내로 용이하게 조정 또는 구성할 수 있게 하는 해결책을 고안하였다. 따라서, 발명자들은 놀랍게도, 수지의 특정 특성이 조정된다면, 증가된 내열성, 및 차례로 높은 라인 속도로 또는 낮은 헬름 적용으로 작동하는 광

섬유 코팅 공정을 사용하기 위한 적합성을 위해 1차 코팅 조성물을 구성할 수 있다는 것을 발견했다. 이 기준을 충족시키기 위한 제제화에 2가지 주요 접근법이 이용될 수 있다: (1) 낮은 액체 유리 전이 온도를 갖는 반응성 희석제 단량체를 선택하는 것; 및/또는 (2) 더 낮은 액체 유리 전이 온도를 갖는 올리고머를 선택하는 것. 비경화된 단량체의 유리 전이 온도는 보통 제조자에 의해 특정되지 않지만, 언급된 바와 같이 단량체의 점도는 적절한 유형의 선택을 위한 제 1 지침으로서 역할을 할 수 있다. 즉, 점도가 낮은 단량체는 보통 유리 전이 온도가 낮다.

[0174] 올리고머의 경우, 발명자들은 유리 전이 온도가 낮은 빌딩 블록(폴리올, 이소시아네이트 및 아크릴레이트 말단-캡)을 선택함으로써 낮은 올리고머 Tg가 수득될 수 있다는 것을 발견하였다. 디올은 전형적으로 가장 낮은 유리 전이 온도를 갖기 때문에, 실시형태에서, 4000 g/mol 이상의 수 평균 분자량을 갖는 디올을 선택하고, 특히 충분히 높은 초기 점도 값을 동시에 보장하는 것이 바람직한 경우, 이들을 적합 물 비의 (다-)이소시아네이트와 조합하여 폴리에터-우레탄-아크릴레이트 올리고머를 함유하는 폴리올 블록의 모노-, 디- 또는 더 높은 수를 표적으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 발명자들은 올리고머 화학이 액체의 소위 정상 상태 준수(compliance)(J_e)에 의해 측정되는 액체 탄성에 상당한 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 좁은 분포의 올리고머 디올(예를 들어, 음이온성 중합으로부터)은 덜 탄성인 액체를 제공한다. 또한, 예를 들어 PTGL 및 폴리테트라하이드로푸란(PTHF)을 포함하는 낮은 얽힘(entanglement) 분자량의 폴리올은 더 높은 액체 탄성을 초래한다. 대조적으로, 얽힘 분자량이 높고 따라서 탄성 액체가 더 적은 예는 폴리프로필렌 글리콜(PPG) 및 에틸렌옥사이드-부틸렌옥사이드 공중합체(EOBO)를 포함한다.

[0175] 한편, 점도를 제어하기 위해, 반응성 희석제 단량체의 양 또는 성질을 적절하게 개질시킬 필요가 있을 것이다. 이 성분은 조성물의 탄성에 상당한 영향을 미칠 것으로 기대되지 않기 때문에, 일단 충분한 온도 민감도 또는 점도 비가 달성되면 본원에서 규정되고 청구된 바와 같이 적절한 출발 점도를 가능하게 하도록 조정될 수 있다.

[0176] 발명자들은 또한 놀랍게도 충전제가 이들이 관련된 조성물의 점도 비를 희생시키지 않으면서 점도를 증가시키기 위해 사용될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0177] 전술한 구성 지침은 단독으로 또는 2 이상의 조합으로 이용될 수 있으며, 어떠한 경우에도 완전한 목록을 나타내지는 않는다. 추가의 이미 공지된 제제 지침을 포함하는 다른 것들은 당업자에 의해 이해되며, 1차 코팅 조성물이 관련되는 적용 및 공정의 특정 요건을 고려하여 긴급하게 사용될 수 있다.

[0178] 본 발명의 제 3 측면은 1차 코팅을 포함하는 코팅된 광섬유이며, 여기서 1차 코팅은 제 2 측면의 임의의 실시형태에 따른 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물이다.

[0179] 본 발명의 제 4 측면은, 유리 광섬유를 드로잉 타워를 통해 드로잉하는 단계; 유리 광섬유의 표면에 1차 코팅 조성물을 적용하는 단계; 선택적으로, 상기 1차 코팅 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키기에 충분한 UV 광량을 부여하는 단계; 2차 코팅 조성물을 1차 코팅 조성물에 적용하는 단계; 자외선을 방출하여 상기 1차 코팅 조성물 및 2차 코팅 조성물의 경화에 영향을 줄 수 있는 하나 이상의 방사선원에 1차 코팅 조성물 및 2차 코팅 조성물을 노출시켜, 광섬유 표면 상에 경화된 1차 코팅, 및 경화된 1차 코팅 표면상에 경화된 2차 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 코팅된 광섬유의 제조 방법으로서; 상기 1차 코팅 조성물은 하나 이상의 중합성 기 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 디올로부터 유래된 골격을 포함하는 반응성 올리고머; 반응성 희석제 단량체; 및 하나 이상의 광 개시제를 포함하고; 상기 방사선 경화성 조성물은 액체 유리 전이 온도(T_{g,rheo}), 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지며; 상기 방사선 경화성 조성물의 T_{g,rheo}는 -81.5℃ 미만, 또는 -120 내지 -80℃, 또는 -115 내지 -80℃, 또는 -110 내지 -80℃, 또는 -100 내지 -80℃, 또는 -120 내지 -82℃, 또는 -115 내지 -82℃, 또는 -110 내지 -82℃, 또는 -100 내지 -82℃, 또는 -120 내지 -85℃, 또는 -115 내지 -85℃, 또는 -110 내지 -85℃, 또는 -100 내지 -85℃, 또는 -120 내지 -90℃, 또는 -115 내지 -90℃, 또는 -110 내지 -90℃, 또는 -100 내지 -90℃이고/이거나; 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.

[0180] 제 4 측면의 다른 실시형태는 다음의 조건들 중 하나 이상에 따른 광섬유 코팅 방법을 기술한다: 1500 m/분 초과, 또는 1700 m/분 초과, 또는 2000 m/분 초과, 또는 2500 m/분 초과, 또는 3000 m/분 초과, 및 5000 m/분 미만, 또는 4000 m/분 미만, 또는 3100 m/분 미만의 드로우 속도에서; 또는 헬륨의 적용이 없거나 20 표준 리터/분(SLM) 미만, 또는 10 SLM 미만, 또는 5 SLM, 또는 1 내지 20 SLM, 또는 1 내지 10 SLM, 또는 1 내지 5 SLM, 또는 5 내지 20 SLM, 또는 5 내지 10 SLM의 유량으로 헬륨을 적용하면서.

[0181] 본 발명의 제 5 측면은 광섬유 케이블이고, 여기서 광섬유는 본 발명의 제 1 또는 제 3 측면에 따른 하나 이상

의 광섬유를 포함하며, 여기서 광섬유는 본 발명의 제 2 측면에 따른 조성물의 경화된 생성물이고/이거나, 광섬유는 본 발명의 제 4 측면에 따라 코팅된다.

[0182] 본 발명의 개선된 수지는 본원에서 상기한 성분의 선택을 통해 제제화될 수 있으며, 본원의 제제 지침을 따름으로써, 또한 아래의 실시예에 예시되는 실시형태에서 취한 일반적인 접근법으로부터 외삽함으로써 당업자에 의해 더욱 용이하게 조정될 수 있다. 다음의 그러한 실시예는 본 발명을 추가로 설명하지만, 물론 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든지 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0183] **실시예**

[0184] 이들 실시예는 본 발명의 실시형태를 예시한다. 표 1은 본 실시예에서 사용된 조성물의 다양한 성분을 기술한다.

[0185] [표 1]

성분	화합물 설명	공급자/제조사
올리고머 1	아래 표 2 참조	맞춤; 표 2 참조
올리고머 2	아래 표 2 참조	맞춤; 표 2 참조
올리고머 3	아래 표 2 참조	맞춤; 표 2 참조
올리고머 4	아래 표 2 참조	맞춤; 표 2 참조
올리고머 5	아래 표 2 참조	맞춤; 표 2 참조
어글레임 8200	프로필렌을 기재로 하는 디올 옥사이드; 분자량 대략 8,000	코베스트로(Covestro)
어글레임 4200	장쇄 폴리에터 폴리에올; 분자량 대략 4,000	코베스트로
아콜 폴리에올 PPG 2000	이작용성 폴리프로필렌 글리콜; 분자량 대략 2,000	코베스트로
IPDI	이소포론 디이소시아네이트; CAS 4098-71-9	에보닉(Evonik)
몬두 TDS 등급 II	고 2,4-이성질체 톨루엔 디이소시아네이트; 2,4-이성질체, % 98 분; 2,6-이성질체, % 2.0 최대	코베스트로
HEA	2-하이드록시에틸 아크릴레이트; CAS 818-61-1	바스프(BASF)
아크릴산	99% 순도; CAS 79-10-7	바스프
2-EH	2-에틸헥산올; CAS 104-76-7	페스톱(Perstop)
BHT 식품 등급	부틸화된 하이드록시톨루엔; CAS 000128-37-0	란세스(Lanxess)
DBTDL	디부틸주석 디라우레이트; CAS 77-58-7	버텔루스(Vertellus)
코스켓 83	독점적 유기비스무트 촉매	버텔루스
EHA	2-에틸헥실 아크릴레이트, CAS 103-11-7	시그마-알드리히(Sigma-Aldrich)
PEA	2-페녹시에틸 아크릴레이트, CAS 48145-04-6	코와 어메리칸 코퍼레이션(Kowa American Corp.)
ENPA	에톡실화된 노닐페놀 아크릴레이트, CAS 50974-47-5	사토머(Sartomer)
nVC	n-비닐카프로락탐, CAS 2235-00-9	바스프
TPGDA	트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트	아케마(Arkema)
TPO	2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, CAS 75980-60-8	바스프
티오큐어® TMPMP	트리메틸로프로판 트리(3-머캅토프로피오네이트)	브루노 보크(Bruno Bock)
실퀘스트 Y-11167	독점적 접착 촉진제	E.W. 카우프만
에어로실® R 972	DDS로 처리한 후 소수성 흡드 실리카 (디메틸디클로로실란)	에보닉

[0186]

[표 2] 올리고머 반응물

성분	올리고머 1	올리고머 2	올리고머 3	올리고머 4	올리고머 5
어클레임 8200	0	91.97	94.49	95.36	0
어클레임 4200	0	0	0	0	91.22
아콜 폴리올 PPG 2000	80.70	0	0	0	0
IPDI	0	5.21	4.02	3.6	0
몬두 TDS 등급 II	12.16	0	0	0	5.93
HEA	5.46	2.72	1.4	0.94	2.37
아크릴산	.003	0	0	0	0.01
2-에틸 헥산올	1.53	0	0	0	0.3
BHT 식품 등급	0.10	0.05	0.05	0.05	0.15
DBTDL	0.04	0.05	0.05	0.05	0
코스캣 83	0	0	0	0	0.03
폴리올 당량	2.75	2	4	6	4
이소시아네이트 당량	4.75	4	6	8	1.8
아크릴레이트 당량	1.6	2	2	2	6
분자량	3397	8524	16593	24662	8676
공중합체의 폴리에터 블록 성질	모노 블록	모노 블록	이중 블록	삼중 블록	이중 블록

[0188]

[0189] 올리고머 합성

[0190] 먼저, 위의 표 2에 특정된 양을 보장하기 위해 측정된 후, 관련 폴리올(올리고머 1의 경우 아콜 폴리올(Arcol Polyol) PPG 2000, 올리고머 2 내지 4의 경우 어클레임(Acclaim) 8200, 및 올리고머 5의 경우 어클레임 4200)을 건조 에어 블랭킷(blanket) 하에 깨끗하고 건조한 플라스크에 첨가하고 이어서 특정된 양의 억제제(BHT 식품 등급)를 첨가하였다. 다음으로, 특정된 양의 이소시아네이트 성분(올리고머 2 내지 4의 경우 IPDI; 올리고머 1 및 5의 경우 몬두 TDS 등급(Mondur TDS Grade) II를 첨가한 후, 특정된 양의 아크릴산 및 2-에틸 헥산올(올리고머 1 및 5에만 포함됨)을 첨가하였다. 이들 반응물을 혼합하고 약 15 분 동안 교반하였다. 다음으로, 특정된 양의 관련 촉매(올리고머 1 내지 4의 경우 DBTDL, 올리고머 5의 코스캣(Coscat) 83)를 동일한 플라스크에 첨가하고 대략 추가 15 분동안 혼합하였다. 이어서, 생성된 혼합물을 가열 맨틀에서 60℃로 1 시간 동안 반응시켰다.

[0191] 1 시간 반응 후, 이소시아네이트(NCO) 함량의 양을 전위차 적정기로 측정하여 위의 표 2에 특정된 양으로부터 각 올리고머에 대해 유도될 수 있는 이론적 이소시아네이트 함량 값의 10% 이내에 있었다는 것을 보장하였다. 적절한 이소시아네이트 함량을 확인했을 때, 적절한 양의 하이드록시 에틸 아크릴레이트를 각 올리고머에 첨가한 후, 생성된 혼합물을 85℃에서 1 시간 동안 반응시켰다. 여기서 다시, 이소시아네이트 함량을 전위차 적정을 통해 확인하였고; 이소시아네이트 함량이 이론적 값의 10%를 초과하는 경우, 혼합물을 다시 반응 챔버에 15 분 추가 증분으로(다시 85℃에서) 위치시키고 다시 확인하였으며, 이 단계를 이소시아네이트 함량이 원하는 범위 내로 떨어질 때까지 반복하였다.

[0192] 실시예 1 내지 24

[0193] 올리고머, 단량체 및 광 개시제의 혼합물을 투명하지 않은 폴리프로필렌 컵으로 10 내지 20 g 규모로 계량하였다. 혼합은 3000 내지 3500 rpm에서 5 분 동안 소위 스피드-믹서(브랜드 호스차일드(Brand Hauschild) 타입 DAC 150FVZ)에서 실온에서 수행하였다. 혼합 동안 온도가 최대 10℃ 증가했다. (고체) 광 개시제가 시각적으로 완전히 용해되지 않은 경우, 혼합 절차를 반복하였다. 샘플을 동일한 컵에 저장하였다.

[0194] 실시예 15 및 16의 경우, 충전제를 나중에 초음파 교반기를 사용하여 첨가하였다. 이들 실시예에 대해, 올리고머, 단량체 성분 및 광 개시제로 이루어진 베이스 제제는 전술한 바와 같이 제조되었다. 충전제와의 혼합물의 제조를 위해, 15 mL 유리 볼 병을 정확히 계량된 양의 에어로실(AEROSIL)® 972로 거의 완전히 채웠다. 다음으로, 최종 혼합물에서 에어로실의 원하는 중량 비를 얻기 위해 필요한 양으로 베이스 수지 제제의 계량된 양을 첨가하였다. 계량의 정확도는 최종 제제에서 충전제 중량 분율의 정확도를 $\pm 0.01\%$ 이상으로 얻기에 적합해야 한다. 충전제 및 수지를 갖는 병에 초음파 프로브(티타늄 합금 TI-6Al-4V로 제조된 소닉스 앤 머티리얼즈 인크(Sonics & Materials Inc.)의 표준 1/2" 고체 프로브)를 삽입함으로써 총 30 초 동안 초음파 교반을 실시하였으며, 이는 그 용량의 40%에서 작동되었다. 이것은 3 단계로 이루어졌다. 처음 15 초의 초음파 혼합 후, 초음파 프로브를 몇 차례 제거하고 이어서 혼합물에 재삽입하여 샘플의 추가적인 거시적 혼합을 수득하였다. 마지막으로, 추가 15 분의 초음파 교반을 적용하였다. 대기 조건하에 실온에서 혼합을 수행하였다.

- [0195] 이들 샘플을 25℃, 55℃ 및 85℃에서 각 조성물의 정상 상태 점도를 결정하기 위해 하기의 방법에 따라 시험하였다. 이들 값은 각각 표 3 및 4에서 η_{25} , η_{55} , 및 η_{85} 로서 보고되어 있다. 각 조성물의 온도 민감도는 또한 25℃와 55℃, 및 25℃와 85℃의 정상 상태 점도의 비로 보고되었다. 이들 값은 각각 표 3 및 4에 $\frac{\eta_{25}}{\eta_{55}}$ 및 $\frac{\eta_{25}}{\eta_{85}}$ 로 보고되어 있다. 최종적으로, 각 샘플의 액체 유리 전이 온도는 또한 본원에 기재된 계산 방법을 사용하여 결정되었다.
- [0196] **25, 55 및 85℃에서 정상 상태 점도의 측정**
- [0197] 일반적 설명: 수지의 정상 상태 전단 점도 측정에 대한 일반적인 설명은 ISO 3219 "플라스틱 - 액체 상태에서 또는 에멀전 또는 분산액으로서의 중합체/수지 - 정의된 전단 속도로 회전 점도계를 사용한 점도의 측정"에서 찾아볼 수 있다. 본 발명에 따른 비경화된 광섬유 코팅 제제의 정상 상태 전단 점도의 분석을 위해, 회전 유량계(rheometer)는 적어도 20℃와 90℃ 사이의 온도에서 10 s⁻¹의 변형률에서 점도의 측정에 적절하게 민감한 측정 기하(geometry)를 갖추어야 한다. 실험 절차 동안에 조사 하의 샘플의 성분의 증발이 +/-5%의 전형적 실험 정확도를 넘어 측정 결과에 영향을 미치는 수준으로 되지 않도록 주의해야 한다. 제한적이지는 않지만, 이러한 측정을 수행하기 위한 다음의 바람직한 설정이 아래에서 설명된다.
- [0198] 장비: 이 실험에 안톤 파(Anton Paar)유형 피지카(Physica) MCR501 기기가 사용되었다. 이 유량계에는 동심 실린더 및 이중-갭 측정 시스템과 함께 사용하기 위한 펠티에(Peltier) 쿨러/히터로 이루어진 C-PTD200 온도 제어기 장치가 장착되었다. 소위 이중 갭 DG26.7 시스템이 측정 기하로서 사용되었다.
- [0199] 샘플 준비 및 로딩: 일회용 플라스틱 피펫(7 mL)을 사용하여 액체를 실온에서 이중-갭 기하의 샘플 실린더에 로딩하고, 그 기하를 약 45 도의 각도로 유지하였다. 이는 이중-갭 기하에 큰 기포가 포함되는 것을 방지하기 위해 사용되었다.
- [0200] 다음으로, 조사될 액체 약 6 mL를 이중 갭 기하에 로딩하여, 측정 셀의 완전한 충전을 얻고, 샘플-기하 표면적 값의 정확성을 보장하였다. 재료의 이 양은 액체에서 이중 갭 기하의 볼(bob)의 완전한 출현을 보장하는데 요구되었다(즉, 기하에 샘플의 이 양으로 약간 과로딩되었다).
- [0201] 조사 하의 샘플의 분위기 및 차폐: 측정은 공기 하에서 수행되었다. 조사 하의 샘플로부터 성분의 증발을 최소화하기 위해, 액체 상부 표면을 기하 내에서 이중-갭 기하의 볼에 부착된 용매 트랩 시스템의 상부 캡으로 덮었다.
- [0202] 측정: 다음으로, 다음의 연속적인 순서로 이루어진 측정 프로토콜을 따랐다.
- [0203] 1. 샘플 및 기하의 온도 평형을 허용하기 위해 전단 또는 데이터 수집없이 15 분 동안 온도를 20℃로 설정하였다.
- [0204] 2. 5℃의 온도 간격 및 10 s⁻¹의 전단 속도를 사용하여 20으로부터 90℃까지 단계-온도 정상 전단 테스트 순서를 수행한다. 전단없이 10 분 동안 다음 온도 평형으로 가열한 후, 전단 속도 10 s⁻¹을 사용하여 정상 전단 측정을 시작하고, 그 후, 6 초의 데이터 포인트 당 측정 지속 시간을 사용하여 15 개의 데이터 포인트를 획득하였다. 그 다음, 이 데이터 포인트의 평균을 특정 측정 온도에서의 점도 값으로 취했다. 이 순서는 90℃의 측정 온도까지 반복되었다. 마지막으로, 이들 결과로부터의 데이터 포인트는 25, 55 및 85℃에서의 점도를 위해 추출되었다.
- [0205] 단계 온도 측정 순서에서 얻은 점도 데이터의 일관성 검사를 위해 다음의 (선택적) 측정 순서가 또한 추가되었다. 이러한 단계는 예를 들어 측정 동안의 증발로 인한 액체 점도에 대한 변화가 무시될 수 있다는 것을 확인하기 위해 구체적으로 포함되었다.
- [0206] 3. 단계-온도 순서의 완료시, 전단 또는 데이터 수집없이 10 분의 지속 시간 동안 온도가 85℃로 설정되어 샘플 및 기하의 온도 평형을 허용하도록 했다.
- [0207] 4. 다음으로, 전단 속도 10 s⁻¹을 사용한 정상 전단 측정이 시작되었고, 그 후 6 초의 데이터 포인트 당 측정 지속 시간을 사용하여 15 개의 데이터 포인트가 획득되었다. 획득된 데이터 포인트의 평균을 취한 다음, 이전에 수행된 단계-온도 정상 전단 측정에 의해 결정된 바와 같이 85℃에서의 점도와 5 %의 정확도 내에서 일치하였다

는 것을 확인하였다.

[0208] 5. 다음으로, 전단 또는 데이터 수집없이 15 분의 지속시간 동안 온도가 55℃로 설정되어 샘플 및 기하의 온도 평형을 허용하도록 하였다.

[0209] 6. 그 후, 전단 속도 10 s^{-1} 을 사용하여 추가적인 정상 전단 측정을 시작하고, 각각 6 초의 데이터 포인트 당 측정 지속 시간을 사용하여 15 개의 데이터 포인트를 획득하였다. 그 다음, 획득된 데이터 포인트의 평균을 확립한 후, 이 값이 이전에 수행된 단계-온도 정상 전단 측정에 의해 결정된 바와 같이 55℃에서의 점도와 5 %의 정확도 내에서 일치하였다는 것을 확인하였다.

[0210] 7. 또한, 임의의 전단 또는 데이터 수집을 허용하지 않고 온도가 15 분의 지속시간 동안 온도가 25℃로 설정되어 샘플 및 기하의 온도 평형을 보장하도록 하였다.

[0211] 8. 마지막으로, 전단 속도 10 s^{-1} 을 사용하여 추가적인 정상 전단 측정을 시작하고, 그 후, 각각 6 초의 데이터 포인트 당 측정 지속시간을 사용하여 15 개의 데이터 포인트를 획득하였다. 그 다음, 이들 획득된 데이터 포인트의 평균을 취하고 체크하여, 이들이 이전에 수행된 단계-온도 정상 전단 측정에 의해 결정된 바와 같이 25℃에서의 점도와 5 %의 정확도 내에서 일치하였다는 것을 확인하였다.

[0212] 상기 절차는 각각의 실시예에 적용되었고, 25℃에서의 점도 값은 η_{25} 로 보고되고, 55℃에서의 점도 값은 η_{55} 로 보고되며, 85℃에서의 점도 값은 η_{85} 로 보고되었다. 결과는 아래 표 3 및 4에 묘사되어 있다.

[0213] 액체 수지 점도의 온도 민감도($T_g, rheo$)

[0214] " $T_g, rheo$ "라는 표제 하에 보고된 값은 커브-피트(curve-fit) 계산이며, 이는 윌리엄스-란델-페리 식의 식 (1) 내지 (8) 중 하나 이상을 표 3 및 4에 보고된 실제 유동학 데이터(이를 얻는 방법은 위에 설명되어 있다)에 적용한 결과이다. 바람직하게는, 단순화된 식 (8)이 사용될 수 있다:

$$[0215] \quad \eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo}) * (T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$

[0216] 여기서 $\eta(T)$ 는 온도 T에서의 조성물의 점도이고, η_{25} 는 제 1 점도이다.

[0217] 위에서 사용된 바와 같이, $\eta(T)$ 는 20℃ 내지 90℃에서 측정된 전체 점도 데이터를 의미하며, 이로부터 25℃에서의 점도(η_{25})가 기준값으로 사용된다. 다음으로, 비선형 회귀 피트(fit)를 적용하여 실험 데이터에 계산된 WLF 피트의 최상의 전체 피트를 제공한 $T_g, rheo$ 의 값을 결정하였다. 이것은 솔버 애드-인(Solver add-in)을 사용하여 마이크로소프트 엑셀 시트에서 실행되었다. 실시예 및 비교 예의 각각에 대한 결과는 하기 표 3 및 4에 묘사되어 있다.

[0218] 도 3은 전술한 절차 및 식에 따른 $T_g, rheo$ 값을 설정하기 위해 커브 피트(실시예 14가 묘사됨)를 도시한다. 원으로 표시되는 데이터 포인트는 실험적으로 얻은 값을 나타내는 한편, 피트 식은 점선으로 표시된다.

[0219] [표 3] 실시예 1 내지 24. 양은 중량부로 표시된다. 점도 값은 파스칼 초 (Pa · s)로 보고된다. 비율은 단위가 없다.

실시예	올리고머 1	올리고머 2	올리고머 3	올리고머 4	올리고머 5	EHA	PEA	nVC	ENPA	TPO	에어로실	η_{25}	η_{55}	η_{85}	$\frac{\eta_{25}}{\eta_{55}}$	$\frac{\eta_{25}}{\eta_{85}}$	$T_{g,theo}$ (°C)
1	70	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	1.29	0.27	0.10	4.73	13.6	-82.7
2	60	0	0	0	0	40	0	0	0	1	0	0.50	0.13	0.05	3.86	9.9	-94.0
3	50	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0.17	0.05	0.02	3.21	7.2	-107.8
4	50	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0.74	0.15	0.05	5.06	13.9	-81.8
5	50	0	0	0	0	25	25	0	0	1	0	0.34	0.09	0.04	3.84	9.5	-95.8
6	0	50	0	0	0	25	25	0	0	1	0	0.75	0.24	0.11	3.18	6.9	-108.3
7	0	60	0	0	0	40	0	0	0	1	0	0.97	0.31	0.15	3.07	6.6	-110.8
8	0	0	50	0	0	25	25	0	0	1	0	1.04	0.33	0.15	3.15	6.8	-109.2
9	0	0	60	0	0	40	0	0	0	1	0	1.29	0.43	0.20	2.99	6.4	-113.0
10	0	0	0	50	0	25	25	0	0	1	0	1.26	0.40	0.19	3.11	6.7	-110.2
11	0	0	0	60	0	40	0	0	0	1	0	1.69	0.57	0.27	2.99	6.4	-113.0
12	0	0	0	70	0	15	15	0	0	1	0	6.94	1.81	0.74	3.83	9.4	-94.8
13	0	0	0	70	0	15	0	15	0	1	0	6.06	1.68	0.70	3.60	8.6	-98.5
14	0	0	0	80	0	20	0	0	0	1	0	11.21	2.90	1.16	3.86	9.7	-93.9
15	0	60	0	0	0	40	0	0	0	1	4.8	1.60	0.51	0.26	3.11	6.2	-111.7
16	0	60	0	0	0	40	0	0	0	1	8.8	6.22	1.40	0.54	4.44	11.5	-86.9
17	0	0	70	0	0	15	15	0	0	1	0	5.41	1.38	0.56	3.91	9.7	-93.3
18	0	0	70	0	0	15	0	15	0	1	0	4.72	1.31	0.54	3.61	8.7	-98.2
19	0	0	80	0	0	20	0	0	0	1	0	8.76	2.232	0.88	3.93	9.9	-92.8
20	0	70	0	0	0	15	15	0	0	1	0	3.89	0.97	0.39	4.00	10.1	-92.0
21	0	70	0	0	0	15	0	15	0	1	0	3.35	0.90	0.37	3.74	9.1	-96.1
22	0	80	0	0	0	20	0	0	0	1	0	6.20	1.52	0.59	4.07	10.5	-90.6
23	0	0	0	0	70	15	15	0	0	1	0	5.68	1.27	0.47	4.46	12.1	-86.1
24	0	0	0	0	80	20	0	0	0	1	0	9.74	2.11	0.75	4.62	13.0	-83.4

[표 4] 비교예 1 내지 6의 점도 대 온도 민감도. 점도 값은 파스칼 초 (Pa·s)로 보고된다. 비율은 단위가 없다.

실시예	폴리 고머				EHA	PEA	nVC	ENPA	TPO	η_{25}	η_{55}	η_{85}	$\frac{\eta_{25}}{\eta_{55}}$	$\frac{\eta_{25}}{\eta_{85}}$	$T_{g,rheo}$ (°C)	
	1	2	3	4												
C.1	70	0	0	0	0	30	0	0	0	3.73	0.55	0.16	6.77	22.9	-67.9	
C.2	70	0	0	0	0	0	0	30	0	7.09	0.94	0.25	7.58	28.9	-62.5	
C.3	50	0	0	0	0	0	0	50	0	3.08	0.44	0.13	7.00	24.6	-66.1	
C.4	DSM 테솔라이트® DP-1020; 상업적으로 입수 가능한 1 차 코팅										8.17	1.53	0.50	5.34	16.2	-77.1
C.5	DSM 테솔라이트® DP-1078; 상업적으로 입수 가능한 1 차 코팅										7.44	1.19	0.36	6.25	20.8	-69.4
C.6	KF6238; JSR 코퍼레이션으로부터 상업적으로 입수 가능한 1 차 코팅										5.53	1.11	0.38	4.98	14.6	-79.7

결과의 논의

표 3 및 표 4의 데이터에서 알 수 있듯이, 본 발명의 다양한 측면에 따른 조성물은 점도 비($\frac{\eta_{25}}{\eta_{55}}$ 및 $\frac{\eta_{25}}{\eta_{85}}$), 또는 대안적으로 재료의 액체 $T_g(T_g, rheo)$ 에 의해 측정되는 바와 같이 감소된 열 민감도를 나타낸다. 모든 실시예가 광섬유용 상업용 1차 코팅 조성물에서 공통적인 광 개시제 또는 상업적으로 공지된 첨가제를 갖지는 않지만, 본원에서 그들의 성능은 광섬유 코팅 용도에 사용하기 위한 적어도 전구체 조성물로서의 그의 적합성을 나타내며, 여기서 증가된 양의 열 응력은 광 개시제 및 첨가제가 온도 민감도에 크게 영향을 미칠 것으로 기대되지 않기 때문에, 적용된 코팅 상에 위치된다. 이러한 증가된 열 응력은, 예를 들어, 상업적으로 표준인 값에 비해 증가된 라인 속도에 의해, 또는 코팅 공정 동안 조성물에 적용되는 냉각(헬륨 유동 또는 다른 방법으로) 유체의 양의 감소 또는 제거를 통해 유도될 수 있다.

결과는 도 4 내지 7에 추가로 그래픽으로 도시되어 있다. 도 4를 참조하면, 본 발명의 측면(실시예 12, 13 및 14)에 따른 적어도 3 개의 조성물의 성능 이점은 각각의 조성물의 점도가 25°C 내지 85°C의 온도의 함수로서 도시될 때 3개의 기존 상업적 광섬유 상업적 코팅과 비교하여 묘사되어 있다. 실시예 12 내지 14는 85°C의 상승된(잠재적으로 작동하는) 온도에서 비교적 높은 측정된 점도 값에 의해 입증되는 바와 같이, 코팅에 증가된 열 응

력을 유도하는 광섬유 코팅 공정에 사용하기 위한 우수한 후보로 고려될 수 있다. 이것은, 실시예 12 및 13이 비교예 4 및 5로 대표되는 상업용 코팅보다 적어도 낮은 초기 점도(즉, 25℃에서)를 나타낸다는 사실에도 불구하고 진실이다.

[0226] 도 5를 참조하면, 도 3과 유사한 점도 대 온도 좌표가 도시되어 있다. 이 도면에서, 실시예 14 및 19는 25℃ 내지 85℃의 측정된 범위 사이에서 상대적으로 감소된 온도 민감도 측면에서 비교예 4 및 5보다 우수한 것으로 묘사되어 있다. 특히, 실시예 19는 25℃에서 비교예 4 및 5와 대략 동일한 점도를 갖지만, 가열됨에 따라, 상업적인 코팅에 비해 감소된 점도 변화를 나타낸다.

[0227] 도 6 및 도 7은 x-축 상에 각 조성물의 정상 상태 전단 점도(도 6에서는 25℃에서, 도 7에서는 85℃에서)를, y-축상에 각 조성물의 점도 비(도 6에서는 25℃/55℃ 사이, 도 7에서는 25℃/85℃ 사이)를 묘사한다. 본 발명의 다양한 측면에 따른 성능이 더 우수하고 온도 민감도가 더 적은 조성물은 원형 데이터 포인트로 표현되며, 성능이 더 낮고 온도 민감도가 더 많은 조성물은 "X" 형상의 데이터 포인트로 표현된다. 각 조성에 대해 점도 비 오차 막대를 나타내는 수직 막대가 도시되어 있다. 알 수 있는 바와 같이, 점도 비 및 초기 점도에 대한 다양한 범위에 걸쳐있는 다수의 본 발명의 실시예가 도시되어 있다.

[0228] 추가의 예시적 실시형태

[0229] 본 발명의 제 1 추가의 예시적 실시형태의 제 1 측면은 코팅된 광섬유로서,

[0230] 광섬유 부분; 및 코팅 부분을 포함하고;

[0231] 상기 광섬유 부분은, 유리 코어, 및 상기 유리 코어와 접촉하고 이를 둘러싸는 클래딩 층을 추가로 포함하고;

[0232] 상기 코팅 부분은, 상기 클래딩 층과 접촉하고 이를 둘러싸는 1차 코팅 층; 및 상기 1차 코팅층과 접촉하고 이를 둘러싸는 2차 코팅층을 추가로 포함하며;

[0233] 상기 1차 코팅층은, 이소시아네이트, 폴리올 및 아크릴레이트 단량체를 포함하는 반응물의 생성물인 우레탄 아크릴레이트 올리고머; 반응성 희석제 단량체; 및

[0234] 자유 라디칼 광 개시제를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물이고;

[0235] 방사선 경화성 조성물은 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지고, 여기서 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도 각각에서 액체이며, 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 약 12 미만, 또는 약 11 미만, 또는 약 10 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.

[0236] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 상기 코팅된 광섬유는 1310 nm의 파장에서 8 내지 10 μm 의 모드-필드 직경, 또는 1550 nm의 파장에서 9 내지 13 μm 의 모드-필드 직경을 갖는다.

[0237] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 2 가지 측면 중 어느 하나에 따른 코팅된 광섬유이며, 상기 코팅된 광섬유는 단일-모드 섬유이고, 20 내지 200 μm^2 미만의 유효 면적을 갖도록 이루어진다.

[0238] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 상기 코팅된 광섬유는 다중-모드 섬유이고, 1500 내지 3500 μm^2 의 유효 면적을 갖도록 이루어진다.

[0239] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 15 미만, 또는 14.4 미만, 또는 13.9 미만, 13 미만, 12 미만, 또는 11 미만, 10 미만, 9 미만 또는 7 미만이다.

[0240] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 5 내지 약 15, 또는 약 5 내지 약 14.4, 또는 약 5 내지 약 13.9, 또는 약 5 내지 약 13, 또는 약 5 내지 약 12, 또는 약 5 내지 약 11, 또는 약 5 내지 약 10, 또는 약 5 내지 약 9, 또는 약 5 내지 약 7, 또는 약 7 내지 약 15, 또는 약 7 내지 약 14.4, 또는 약 7 내지 약 13.9, 또는 약 7 내지 약 13, 또는 약 7 내지 약 12, 또는 약 7 내지 약 10, 또는 약 7 내지 약 9이다.

[0241] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된

광섬유이며, 여기서 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 5 내지 15, 또는 5 내지 14.4, 또는 5 내지 13.9, 5 내지 13, 또는 5 내지 12, 또는 5 내지 11, 또는 5 내지 10, 또는 5 내지 9, 또는 5 내지 7, 또는 7 내지 15, 또는 7 내지 14.4, 또는 7 내지 13.9, 또는 7 내지 13, 또는 7 내지 12, 또는 7 내지 10, 또는 7 내지 9이다.

[0242] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 제 1 점도 대 제 2 점도의 비는 약 4.7 미만, 또는 약 4.6 미만, 또는 약 4.4 미만, 또는 약 4.2 미만, 또는 약 4.0 미만, 또는 약 3.5 미만이다.

[0243] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 제 1 점도 대 제 2 점도의 비는 약 2 내지 약 4.7, 또는 약 3 내지 약 4.7, 또는 약 2 내지 약 4.6, 또는 약 3 내지 약 4.6, 또는 약 2 내지 약 4.4, 또는 약 3 내지 약 4.4, 또는 약 2 내지 약 4.2, 또는 약 3 내지 약 4.2, 또는 약 2 내지 약 4.0, 또는 약 3 내지 약 4.0, 또는 약 2 내지 약 3.5, 또는 약 3 내지 약 3.5이다.

[0244] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 제 1 점도 대 제 2 점도는 2 내지 4.7, 또는 3 내지 4.7, 또는 2 내지 4.6, 또는 3 내지 4.6, 또는 2 내지 4.4, 또는 3 내지 4.4, 또는 2 내지 4.2, 또는 3 내지 4.2, 또는 2 내지 4.0, 또는 3 내지 4.0, 또는 2 내지 3.5, 또는 3 내지 3.5이다.

[0245] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 제 2 또는 제 3 점도는 0.01 파스칼 초(Pa·s) 초과, 또는 0.10 Pa·s 초과, 또는 1 Pa·s 미만, 또는 약 0.01 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.4 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s이다.

[0246] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 제 3 점도는 0.01 파스칼 초(Pa·s) 초과, 또는 0.10 Pa·s 초과, 또는 1 Pa·s 미만, 또는 약 0.01 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.4 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s이다.

[0247] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 상기 제 1 점도는 0.1 내지 20 Pa·s, 또는 0.5 내지 15 Pa·s, 또는 1 내지 10 Pa·s이고, 상기 제 2 점도는 0.03 내지 6 Pa·s, 또는 0.05 내지 5 Pa·s, 또는 0.1 내지 3 Pa·s이고, 제 3 점도는 0.01 내지 2 Pa·s, 또는 0.03 내지 1.5 Pa·s, 또는 0.05 내지 1 Pa·s 이다.

[0248] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 1차 코팅 층은 2.0 MPa 미만, 또는 1.5 MPa 미만, 또는 1.4MPa 미만, 또는 1.3MPa 미만, 또는 1.2MPa 미만, 또는 1.0MPa 미만, 또는 0.8MPa 미만, 또는 0.6MPa 미만, 또는 0.5MPa 미만, 또는 0.4MPa 미만, 또는 0.3 MPa 미만, 0.01 MPa 초과, 또는 0.1 MPa 초과, 또는 0.5 MPa 초과와 계내 모듈러스를 갖는다.

[0249] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 방사선 경화성 조성물의 총 중량에 대해 약 40 내지 약 90중량%, 또는 약 50 내지 약 70중량%, 또는 45 내지 90 중량%, 또는 45 내지 70 중량%로 존재한다.

[0250] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 폴리올은 폴리프로필렌 글리콜을 포함한다.

[0251] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 상기 폴리올은 THF에서 폴리스티렌 표준을 사용하여 크기 배제 크로마토 그래피에 의해 측정될 때 3000 내지 10000, 또는 3000 내지 8000, 또는 4000 내지 10000, 또는 4000 내지 8000의 수 평균 분자량을 갖는다.

[0252] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 폴리올은 약 1500 g/mol 이상, 또는 2000 g/mol 이상, 또는 약 3000 g/mol 이상, 또는 1500 g/mol 내지 5000 g/mol, 또는 2000 g/mol 내지 4500 g/mol의 하이드록실 당량 분자량을 갖는다.

[0253] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트, 헥산 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시

아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥산 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥산 디이소시아네이트, 펜탄 디이소시아네이트 또는 4,4-메틸렌 비스(사이클로 헥실 이소시아네이트)를 포함한다.

- [0254] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 이소시아네이트는 2,4-톨루엔-디이소시아네이트 및 2,6-톨루엔-디-이소시아네이트의 혼합물을 포함한다.
- [0255] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 2,4-톨루엔-디-이소시아네이트에 대 2,6-톨루엔-디-이소시아네이트의 중량 비는 1:1 내지 100:1, 또는 30:1 내지 60:1, 또는 40:1 내지 50:1이다.
- [0256] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트로 이루어진다.
- [0257] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 이소시아네이트는 본질적으로 이소포론 디이소시아네이트로 이루어진다.
- [0258] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 아크릴레이트 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 또는 이소보닐 아크릴레이트를 포함한다.
- [0259] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 블록 공중합체를 포함한다.
- [0260] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 블록 공중합체(들)로 이루어진다.
- [0261] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 두 측면들 중 어느 하나에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 블록 공중합체는 모노 블록 공중합체, 이중 블록 공중합체 또는 삼중 블록 공중합체를 포함한다.
- [0262] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 본질적으로 블록 공중합체(들)로 이루어지며, 여기서 블록 공중합체(들)는 모노 블록, 이중 블록 또는 삼중 블록 구조를 포함한다.
- [0263] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 모노 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0264] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 4개의 상기 측면들 중 어느 하나에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 블록 공중합체는 폴리에터 블록을 포함한다.
- [0265] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 5 개의 상기 측면들 중 어느 하나에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 평균 0.9 내지 3.5 폴리에터 블록, 또는 0.9 내지 1.5 폴리에터 블록, 또는 1.5 내지 2.5 폴리에터 블록, 또는 2.5 내지 3.5 폴리에터 블록을 포함한다.
- [0266] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 이중 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0267] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 삼중 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0268] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 본질적으로 모노 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0269] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 본질적으로 이중 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0270] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 본질적으로 삼중 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체

를 포함한다.

- [0271] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 또한 촉매의 반응 생성물이다.
- [0272] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가의 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 촉매는 디부틸 주석 디라우레이트 또는 유기 비스무트 화합물을 포함한다.
- [0273] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가의 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 촉매는 디부틸 주석 디라우레이트 또는 유기 비스무트 화합물로 이루어진다.
- [0274] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 촉매는 본질적으로 디부틸 주석 디라우레이트 또는 유기 비스무트 화합물로 이루어진다.
- [0275] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 촉매는 전체 방사선 경화성 조성물의 양에 대해 0.001 내지 1 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%, 또는 0.05 내지 1 중량%, 또는 0.001 내지 0.1 중량%, 또는 0.01 내지 0.1 중량%, 또는 0.05 내지 0.1 중량%로 존재한다.
- [0276] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 또한 억제제의 반응 생성물이다.
- [0277] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 억제제는 부틸화된 하이드록시 톨루엔을 포함한다.
- [0278] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 부틸화된 하이드록시 톨루엔은 식품 등급이다.
- [0279] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 억제제는 부틸화된 하이드록시 톨루엔으로 이루어진다.
- [0280] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 억제제는 본질적으로 부틸화된 하이드록시 톨루엔으로 이루어진다.
- [0281] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 억제제는 전체 방사선 경화성 조성물의 양에 대해 0.001 내지 1 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%, 또는 0.05 내지 1 중량%, 또는 0.001 내지 0.1 중량%, 또는 0.01 내지 0.1 중량%, 또는 0.05 내지 0.1 중량%로 존재한다.
- [0282] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 이소시아네이트는 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 20 중량%, 또는 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 8 중량%, 또는 1 중량% 내지 6 중량%, 또는 2 중량% 내지 20 중량%, 또는 2 중량% 내지 15 중량%, 또는 2 중량% 내지 10 중량%, 또는 2 중량% 내지 8 중량%, 또는 2 중량% 내지 6 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 20 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 15 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 10 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 8 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 6 중량%로 존재한다.
- [0283] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 폴리올은 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 총 중량에 대해 80 중량% 내지 99 중량%, 또는 80 중량% 내지 97 중량%, 또는 80 중량% 내지 96 중량%, 또는 80 중량% 내지 95.36 중량%, 또는 85 중량% 내지 99 중량% 중량%, 또는 85 중량% 내지 97 중량%, 또는 85 중량% 내지 96 중량%, 또는 85 중량% 내지 95.36 중량%, 또는 91.22 중량% 내지 99 중량%, 또는 91.22 중량% 내지 97 중량%, 또는 91.22 중량% 내지 96 중량%, 또는 91.22 중량% 내지 95.36 중량%로 존재한다.
- [0284] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 아크릴레이트 단량체는 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 총 중량에 대하여 0.3 중량% 내지 15 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 2.72 중량%, 또는 0.75 중량% 내지 15 중량%, 또는 0.75 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.75 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.75 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.75 중량% 내지 2.72 중량%, 또는 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 5 중량% %, 또는 1 중량% 내지 3 중량%, 또는 1 중량%

내지 2.72 중량%로 존재한다.

- [0285] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 폴리에틸렌 대 이소시아네이트의 몰 비는 1:4 내지 1:1, 또는 1:2 내지 3:4이다.
- [0286] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 폴리에틸렌 대 아크릴레이트 단량체의 몰 비는 1:1 내지 5:1이거나, 또는 1:1 내지 4:1, 또는 1:1 내지 3:1이다.
- [0287] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 이소시아네이트 대 아크릴레이트 단량체의 몰 비는 1:1 내지 5:1, 또는 1:1 내지 4:1 또는 1:1 내지 3:1이다.
- [0288] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 수 평균 분자량은 약 8,000 g/mol 초과, 약 10,000 g/mol 초과, 또는 약 15,000 g/mol 초과, 또는 20,000 g/mol 초과, 또는 25,000 g/mol 초과이다.
- [0289] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 수 평균 분자량은 약 8,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 8,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 8,000 내지 약 20,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 20,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 20,000 g/mol이다.
- [0290] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 수 평균 0.5 내지 1.5 개의 중합성 기를 포함한다.
- [0291] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 일작용성 화합물(들)로 이루어진다.
- [0292] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 8 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬 사슬, 또는 C₈-C₂₄ 또는 C₈-C₁₆ 알킬 사슬을 갖는 알킬 아크릴레이트를 포함한다.
- [0293] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 실시형태에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 알킬 아크릴레이트는 이소데실 아크릴레이트를 포함한다.
- [0294] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 또는 이소보닐 아크릴레이트를 포함한다.
- [0295] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 에틸-헥실 아크릴레이트, 또는 페녹시-에틸 아크릴레이트, 또는 N-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0296] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 에틸-헥실 아크릴레이트, 또는 페녹시-에틸 아크릴레이트, 또는 N-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0297] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 아크릴레이트 단량체는 에틸헥실 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, n-비닐 카프로락탐 또는 에톡실화된 노닐페놀 아크릴레이트를 포함한다.
- [0298] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0299] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐으로 이루어진다.

- [0300] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 본질적으로 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐으로 이루어진다.
- [0301] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유로서, 제 2 반응성 희석제 단량체를 추가로 포함한다.
- [0302] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 제 2 반응성 희석제 단량체는 에틸-헥실 아크릴레이트, 페녹시-에틸 아크릴레이트 또는 N-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0303] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 제 2 반응성 희석제 단량체는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0304] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 전체 코팅된 광섬유의 중량에 대해 약 20 중량% 이상, 또는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재한다.
- [0305] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체 및 제 2 반응성 희석제 단량체는 전체 코팅된 광섬유 중량에 대하여 약 20 중량% 이상, 또는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 50 중량%로 존재한다.
- [0306] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 제 2 반응성 희석제 단량체에 대해 1:1 내지 4:1, 또는 약 1:1 내지 약 2:1의 중량 비로 존재한다.
- [0307] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 광 개시제는 벤조페논, 벤조일포스핀 옥사이드, 에톡시 포스핀 옥사이드 또는 1-하이드록시페닐 케톤 화합물을 포함한다.
- [0308] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 광 개시제는 4-메틸 벤조페논, 2,4,6-트리메틸 벤조페논, 디메톡시 벤조페논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 페닐(1-하이드록시이소프로필)케톤, 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판올, 및 4-이소프로필 페닐(1-하이드록시이소프로필) 케톤, 벤질 디메틸 케탈, 올리고-[2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판]; 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일 페닐, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판올-1, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴리노-4-일-페닐)-부탄-1-온, 4-벤조일-4'-메틸 디페닐 설파이드, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 및 4,4'-비스(N, N-디메틸아미노)벤조페논(미홀러의 케톤(Michler's ketone)) 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0309] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 광 개시제는 본질적으로 디페닐(2,4,6-트리메틸 벤조일)포스핀 옥사이드로 이루어진다.
- [0310] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 광 개시제는 디페닐(2,4,6-트리메틸 벤조일)포스핀 옥사이드로 이루어진다.
- [0311] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 광 개시제는 전체 조성물의 중량에 대해 0.1 중량% 이상, 또는 약 0.1 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 3 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 3 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 1.5 중량%, 또는 약 0.9 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.9 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 약 0.9 중량% 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.9 중량% 내지 약 1.5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0312] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅

된 광섬유이며, 여기서 방사선 경화성 조성물은 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함한다.

[0313] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 방사선 경화성 조성물은 하나 이상의 접착 촉진제를 추가로 포함한다.

[0314] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 상기 접착 촉진제는 트리메틸로프로판 트리(3-머캅토프로피오네이트)를 포함한다.

[0315] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 접착 촉진제는 전체 방사선 경화성 조성물의 중량에 대하여 0.001 내지 5 중량%, 또는 0.01 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 5 중량%, 또는 0.5 내지 5 중량%, 또는 0.001 내지 3 중량%, 또는 0.01 내지 3 중량%, 또는 0.1 내지 3 중량%, 또는 0.5 내지 3 중량%, 또는 0.001 내지 1 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%, 또는 0.1 내지 1 중량%, 또는 0.5 내지 1 중량%로 존재한다.

[0316] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 방사선 경화성 조성물은 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$)를 가지며, 상기 방사선 경화성 조성물의 $T_{g,rheo}$ 는 -81.5°C 미만, 또는 -120 내지 -80°C , 또는 -115 내지 -80°C , 또는 -110 내지 -80°C , 또는 -100 내지 -80°C , 또는 -120 내지 -82°C , 또는 -115 내지 -82°C , 또는 -110 내지 -82°C , 또는 -100 내지 -82°C , 또는 -120 내지 -85°C , 또는 -115 내지 -85°C , 또는 -110 내지 -85°C , 또는 -100 내지 -85°C , 또는 -120 내지 -90°C , 또는 -115 내지 -90°C , 또는 -110 내지 -90°C , 또는 -100 내지 -90°C 이다.

[0317] 제 1 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 1 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 $T_{g,rheo}$ 는 식 (8)을 방사선 경화성 조성물에 대한 실험 점도 대 온도 데이터에 피팅함으로써 결정된다.

$$[0318] \quad \eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo}) * (T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$

[0319] 여기서 $\eta(T)$ 는 온도 T에서의 조성물의 점도이고, η_{25} 는 제 1 점도이다.

[0320] 본 발명의 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 제 1 측면은,

[0321] 하나 이상의 중합성 기 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 디올로부터 유래된 골격을 포함하는 반응성 올리고머;

[0322] 반응성 희석제 단량체; 및

[0323] 하나 이상의 광 개시제

[0324] 를 포함하는 광섬유 코팅용 방사선 경화성 조성물로서;

[0325] 상기 방사선 경화성 조성물은 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$), 25°C 에서 제 1 점도, 55°C 에서 제 2 점도 및 85°C 에서 제 3 점도를 가지며;

[0326] 다음의 조건들 중 하나 이상이 충족되는 방사선 경화성 조성물이다:

[0327] (1) 방사선 경화성 조성물의 $T_{g,rheo}$ 가 -81.5°C 미만, 또는 -120 내지 -80°C , 또는 -115 내지 -80°C , 또는 -110 내지 -80°C , 또는 -100 내지 -80°C , 또는 -120 내지 -82°C , 또는 -115 내지 -82°C , 또는 -110 내지 -82°C , 또는 -100 내지 -82°C , 또는 -120 내지 -85°C , 또는 -115 내지 -85°C , 또는 -110 내지 -85°C , 또는 -100 내지 -85°C , 또는 -120 내지 -90°C , 또는 -115 내지 -90°C , 또는 -110 내지 -90°C , 또는 -100 내지 -90°C 이거나; 또는

[0328] (2) 제 1 점도 대 제 3 점도의 비가 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 12 미만, 또는 약 11 미만, 또는 약 10 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.

[0329] 제 2 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 $T_{g,rheo}$ 는 식 (8)을 방사선 경화성 조성물에 대한 실험 점도 대 온도 데이터에 피팅함으로써 결정된다.

$$\eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo}) * (T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$

여기서 $\eta(T)$ 는 온도 T에서의 조성물의 점도이고, η_{25} 는 제 1 점도이다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 측면들 중 어느 하나에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 수 평균으로 0.9 내지 2.1 개의 중합성 기, 또는 0.9 내지 1.1 개의 중합성 기, 또는 0.9 내지 3.1 개의 중합성 기, 또는 1.9 내지 2.1 개의 중합성 기, 또는 1.5 내지 2.5 개의 중합성 기를 포함한다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기는 말단기를 포함한다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기는 본질적으로 말단기로 이루어진다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기는 말단기로 이루어진다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기는(메트)아크릴레이트 기를 포함한다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 말단기는 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기 또는 말단기는 아크릴레이트 기를 포함한다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기 또는 말단기는 본질적으로 아크릴레이트 기(들)로 이루어진다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기 또는 말단기는 아크릴레이트 기(들)로 이루어진다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 아크릴레이트 기는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트로 또는 이소보닐 아크릴레이트부터 유도된다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 포함하고, 상기 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 이소시아네이트, 아크릴레이트 및 폴리프로필렌 글리콜의 반응 생성물이다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 우레탄 아크릴레이트 올리고머(들)로 이루어진다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 본질적으로 우레탄 아크릴레이트 올리고머(들)로 이루어진다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트, 헥산 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥산 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥산 디이소시아네이트, 펜탄 디이소시아네이트 또는 4,4-메틸렌 비스(사이클로헥실 이소시아네이트)를 포함한다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 이소시아네이트는 2,4-톨루엔-디-이소시아네이트 및 2,6-톨루엔-디-이소시아네이트의 혼합물을 포함한다.

제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 이소시아네이트는 2,4-톨루엔-디-이소시아네이트와 2,6-톨루엔-디-이소시아네이트

트의 혼합물로 이루어진다.

- [0348] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 이소시아네이트는 본질적으로 2,4-톨루엔-디-이소시아네이트 및 2,6-톨루엔-디-이소시아네이트의 혼합물로 이루어진다.
- [0349] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 2,4-톨루엔-디-이소시아네이트 대 2,6-톨루엔-디-이소시아네이트의 중량 비는 1:1 내지 100:1, 또는 30:1 내지 60:1, 또는 40:1 내지 50:1이다.
- [0350] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 이소시아네이트는 이소포론 디이소시아네이트로 이루어진다.
- [0351] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 이소시아네이트는 본질적으로 이소포론 디이소시아네이트로 이루어진다.
- [0352] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 블록 공중합체를 포함한다.
- [0353] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 블록 공중합체는 모노 블록, 이중 블록 또는 삼중 블록 구조를 포함한다.
- [0354] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 블록 공중합체(들)로 이루어지며, 블록 공중합체(들)는 모노 블록, 이중 블록 또는 삼중 블록 구조를 포함한다.
- [0355] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 본질적으로 블록 공중합체(들)로 이루어지며, 블록 공중합체(들)는 모노 블록, 이중 블록 또는 삼중 블록 구조를 포함한다.
- [0356] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 모노 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0357] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 이중 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0358] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 삼중 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0359] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 본질적으로 모노 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0360] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 본질적으로 이중 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0361] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머는 본질적으로 3 블록 구조로 이루어진 블록 공중합체를 포함한다.
- [0362] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 THF에서 폴리스티렌 표준을 사용하여 크기 배제 크로마토 그래피에 의해 측정될 때 3,000 내지 10,000, 또는 3,000 내지 8,000, 또는 4,000 내지 10,000, 또는 4,000 내지 8,000의 수 평균 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜의 반응 생성물을 포함한다.
- [0363] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사

선 경화성 조성물이며, 여기서 폴리프로필렌 글리콜은 약 2000 g/mol 이상, 또는 3000 g/mol 이상, 또는 1500 g/mol 내지 5000 g/mol, 또는 2000 g/mol 내지 4500 g/mol 하이드록실 당량을 갖는다.

- [0364] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 또한 촉매의 반응 생성물이다.
- [0365] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 촉매는 디부틸 주석 디라우레이트 또는 유기 비스무트 화합물을 포함한다.
- [0366] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 촉매는 디부틸 주석 디라우레이트 또는 유기 비스무트 화합물로 이루어진다.
- [0367] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 촉매는 본질적으로 디부틸 주석 디라우레이트 또는 유기 비스무트 화합물로 이루어진다.
- [0368] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 촉매는 전체 방사선 경화성 조성물의 양에 대해 0.001 내지 1 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%, 또는 0.05 내지 1 중량%, 또는 0.001 내지 0.1 중량%, 또는 0.01 내지 0.1 중량%, 또는 0.05 내지 0.1 중량%의 양으로 존재한다.
- [0369] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 또한 억제제의 반응 생성물이다.
- [0370] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 억제제는 부틸화된 하이드록시 톨루엔을 포함한다.
- [0371] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 부틸화된 하이드록시 톨루엔은 식품 등급이다.
- [0372] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 억제제는 부틸화된 하이드록시 톨루엔으로 이루어진다.
- [0373] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 억제제는 본질적으로 부틸화된 하이드록시 톨루엔으로 이루어진다.
- [0374] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 억제제는 전체 방사선 경화성 조성물의 양에 대해 0.001 내지 1 중량%, 또는 0.01 내지 1 중량%, 또는 0.05 내지 1 중량%, 또는 0.001 내지 0.1 중량%, 또는 0.01 내지 0.1 중량%, 또는 0.05 내지 0.1 중량%로 존재한다.
- [0375] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 이소시아네이트는 반응성 올리고머의 총 중량에 대해 1 중량% 내지 20 중량%, 또는 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 8 중량%, 또는 1 중량% 내지 6 중량%, 또는 2 중량% 내지 20 중량%, 또는 2 중량% 내지 15 중량%, 또는 2 중량% 내지 10 중량%, 또는 2 중량% 내지 8 중량%, 또는 2 중량% 내지 6 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 20 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 15 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 10 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 8 중량%, 또는 3.6 중량% 내지 6 중량%로 존재한다.
- [0376] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 폴리프로필렌 글리콜은 반응성 올리고머의 총 중량에 대해 80 중량% 내지 99 중량%, 또는 80 중량% 내지 97 중량%, 또는 80 중량% 내지 96 중량%, 또는 80 중량% 내지 95.36 중량%, 또는 85 중량% 내지 99 중량%, 또는 85 중량% 내지 97 중량%, 또는 85 중량% 내지 96 중량%, 또는 85 중량% 내지 95.36 중량%, 또는 91.22 중량% 내지 99 중량% . %, 또는 91.22 중량% 내지 97 중량%, 또는 91.22 중량% 내지 96 중량%, 또는 91.22 중량% 내지 95.36 중량%로 존재한다.
- [0377] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가의 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 아크릴레이트는 반응성 올리고머의 총 중량에 대해 0.3 중량% 내지 15 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 3 중량%, 또는 0.3 중량% 내지 2.72 중량%, 또는 0.75 중량% 내지 15 중량%, 또는 0.75 중량% 내지 10 중량%, 또는 0.75 중량% 내지 5

중량%, 또는 0.75 중량% 내지 3 중량% %, 또는 0.75 중량% 내지 2.72 중량%, 또는 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 5 중량%, 또는 1 중량% 내지 3 중량%, 또는 1 중량% 내지 2.72 중량%로 존재한다.

- [0378] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 폴리프로필렌 글리콜 대 이소시아네이트의 몰 비는 1:4 내지 1:1, 또는 1:2 내지 3:4이다.
- [0379] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 폴리프로필렌 글리콜 대 아크릴레이트의 몰 비는 1:1 내지 5:1, 또는 1:1 내지 4:1, 또는 1:1 내지 3:1이다.
- [0380] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 이소시아네이트 대 아크릴레이트의 몰 비는 1:1 내지 5:1, 또는 1:1 내지 4:1, 또는 1:1 내지 3:1이다.
- [0381] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머의 수 평균 분자량은 약 8,000 g/mol 초과, 또는 약 10,000 g/mol 초과, 또는 약 15,000 g/mol 초과, 또는 20,000 g/mol 초과, 또는 25,000 g/mol 초과이다.
- [0382] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머의 수 평균 분자량은 약 8,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 8,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 8,000 내지 약 20,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 20,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 20,000 g/mol이다.
- [0383] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 수 평균 분자량은 약 8,000 g/mol 초과, 약 10,000 g/mol 초과, 또는 약 15,000 g/mol 초과, 또는 20,000 g/mol 초과, 또는 25,000 g/mol 초과이다.
- [0384] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 수 평균 분자량은 약 8,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 8,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 8,000 내지 약 20,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 10,000 내지 약 20,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 30,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 25,000 g/mol, 또는 약 15,000 내지 약 20,000 g/mol이다.
- [0385] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 올리고머는 전체 방사선 경화성 조성물의 중량에 대하여 약 40 중량% 이상, 또는 약 50 중량% 내지 약 70 중량%로 존재한다.
- [0386] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 하나 이상의 중합성 기를 포함한다.
- [0387] 제 2 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 하나 이상의 중합성 기는 말단기를 포함한다.
- [0388] 제 2 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 하나 이상의 중합성 기는 말단기로 이루어진다.
- [0389] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 하나 이상의 중합성 기는 본질적으로 말단기로 이루어진다.
- [0390] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 말단기는 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다.
- [0391] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기 또는 말단기는 아크릴레이트 기를 포함한다.
- [0392] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사

선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기 또는 말단기는 본질적으로 아크릴레이트 기(들)로 이루어진다.

- [0393] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 중합성 기 또는 말단기는 아크릴레이트 기(들)로 이루어진다.
- [0394] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 수 평균으로 0.9 내지 2.1 개의 중합성 기, 또는 0.9 내지 1.1개의 중합성 기, 또는 0.9 내지 3.1 개의 중합성 기, 또는 1.9 내지 2.1 개의 중합성 기, 또는 0.5 내지 1.5 개의 중합성 기를 포함한다.
- [0395] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 일작용성 화합물을 포함한다.
- [0396] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 일작용성 화합물(들)로 이루어진다.
- [0397] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 8 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬 사슬, 또는 C_8-C_{24} 알킬 사슬, 또는 C_8-C_{16} 알킬 사슬을 갖는 알킬 아크릴레이트를 포함한다.
- [0398] 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 실시형태에 따른 코팅된 광섬유이며, 여기서 알킬 아크릴레이트는 이소데실 아크릴레이트를 포함한다.
- [0399] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 라우릴-아크릴레이트, 에톡실화된 노닐-페놀 아크릴레이트, 디에틸렌-글리콜-에틸-헥실 아실레이트(DEGEHA), 페녹시-에틸 아크릴레이트 또는 N-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0400] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 에틸-헥실 아크릴레이트, 페녹시-에틸 아크릴레이트 또는 N-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0401] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 본질적으로 에틸-헥실 아크릴레이트, 페녹시-에틸 아크릴레이트 또는 N-비닐 카프로락탐으로 이루어진다. .
- [0402] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 에틸-헥실 아크릴레이트, 페녹시-에틸 아크릴레이트 또는 N-비닐 카프로락탐으로 이루어진다. .
- [0403] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0404] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐으로 이루어진다.
- [0405] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 희석제 단량체는 본질적으로 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐으로 이루어진다.
- [0406] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 제 2 반응성 희석제 단량체를 추가로 포함한다.
- [0407] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 2 반응성 희석제 단량체는 에틸-헥실 아크릴레이트, 페녹시-에틸 아크릴레이트 또는 N-비닐 카프로락탐을 포함한다.

- [0408] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 2 반응성 회석제 단량체는 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트 또는 n-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0409] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 2 이상의 상이한 반응성 회석제 단량체를 포함한다.
- [0410] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 회석제 단량체는 에틸-헥실 아크릴레이트 및 페녹시-에틸 아크릴레이트, 또는 에틸-헥실 아크릴레이트 및 n-비닐 카프로락탐을 포함한다.
- [0411] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 반응성 회석제 단량체는 전체 방사선 경화성 조성물의 중량에 대해 약 20 중량% 이상, 또는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 30 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재한다.
- [0412] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 광 개시제는 벤조페논, 벤조일포스핀 옥사이드, 에톡시 포스핀 옥사이드 또는 1-하이드록시페닐 케톤 화합물을 포함한다.
- [0413] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 광 개시제는 4-메틸 벤조페논, 2,4,6-트리메틸 벤조페논, 디메톡시 벤조페논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 페닐(1-하이드록시이소프로필)케톤, 2-하이드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판올 및 4-이소프로필페닐(1-하이드록시이소프로필)케톤, 벤질 디메틸 케탈, 올리고-[2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐] 프로판올]; 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일 페닐, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀옥사이드, 2-메틸-1-[4-(메틸티오) 페닐]-2-모르폴리노프로판올-1, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부탄올, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-올, 4-벤조일-4'-메틸 디페닐 설파이드, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 및 4,4'-비스(N,N-디메틸아미노)벤조페논(미홀러의 케톤) 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0414] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 광 개시제는 본질적으로 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드로 이루어진다.
- [0415] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 광 개시제는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드로 이루어진다.
- [0416] 제 2 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 광 개시제는 전체 조성물의 중량에 대해 0.1 중량% 이상, 또는 약 0.1 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 3 중량%, 또는 약 0.1 내지 약 2 중량%, 또는 0.5 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 3 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 1.5 중량%, 또는 약 0.9 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.9 중량% 약 3 중량%, 또는 약 0.9 중량% 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.9 중량% 내지 약 1.5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0417] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함한다.
- [0418] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 하나 이상의 접착 촉진제를 추가로 포함한다.
- [0419] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 접착 촉진제는 트리메틸로프로판 트리(3-머캅토프로피오네이트)를 포함한다.
- [0420] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도 각각에서 액체이고, 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13 미만, 또는 약 12 미만, 또는 약 11 미만, 또는 약 10 미만, 약 9 미만, 또는 약 7 미만이거나, 또는 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 15 미만,

또는 14 미만, 또는 13 미만, 또는 12 미만, 또는 11 미만, 또는 10 미만, 또는 9 미만, 또는 7 미만이다.

- [0421] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 5 내지 약 15, 또는 약 5 내지 약 14.4, 또는 약 5 내지 약 13.9, 또는 약 5 내지 약 13, 또는 약 5 내지 약 12, 또는 약 5 내지 약 11, 또는 약 5 내지 약 10, 또는 약 5 내지 약 9, 또는 약 5 내지 약 7, 또는 약 7 내지 약 15, 또는 약 7 내지 약 14.4, 또는 약 7 내지 약 13.9, 또는 약 7 내지 약 13, 또는 약 7 내지 약 12, 또는 약 7 내지 약 11, 또는 약 7 내지 약 10, 또는 약 7 내지 약 9이다.
- [0422] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 두 측면 중 어느 하나에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 5 내지 15, 또는 5 내지 14.4, 또는 5 내지 13.9, 또는 5 내지 13, 또는 5 내지 12, 또는 5 내지 11, 또는 5 내지 10, 또는 5 내지 9, 또는 5 내지 7, 또는 7 내지 15, 또는 7 내지 14.4, 또는 7 내지 13.9, 또는 7 내지 13, 또는 7 내지 12, 또는 7 내지 11, 또는 7 내지 10, 또는 7 내지 9이다.
- [0423] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 3 가지 측면 중 어느 하나에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 1 점도 대 제 2 점도의 비는 약 4.7 미만, 또는 4.6 미만, 또는 약 4.4 미만, 또는 약 4.2 미만, 또는 약 4.0 미만, 또는 약 3.5 미만이거나, 또는 제 1 점도 대 제 2 점도의 비는 4.7 미만, 또는 4.6 미만, 또는 4.4 미만, 또는 4.2 미만, 또는 4.0 미만, 또는 3.5 미만이다.
- [0424] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 상기 측면들에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 1 점도 대 제 2 점도의 비는 약 2 내지 약 4.7, 또는 약 3 내지 약 4.7, 또는 약 2 내지 약 4.6, 또는 약 3 내지 약 4.6, 또는 약 2 내지 약 4.4, 또는 약 3 내지 약 4.4, 또는 약 2 내지 약 4.2, 또는 약 3 내지 약 4.2, 또는 약 2 내지 약 4.0, 또는 약 3 내지 약 4.0, 또는 약 2 내지 약 3.5, 또는 약 3 내지 약 3.5이다.
- [0425] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 1 점도 대 제 2 점도의 비는 2 내지 4.7, 또는 3 내지 4.7, 또는 2 내지 4.6, 또는 3 내지 4.6, 또는 2 내지 4.4, 또는 3 내지 4.4, 또는 2 내지 4.2, 또는 3 내지 4.2, 또는 2 내지 4.0, 또는 3 내지 4.0, 또는 2 내지 3.5, 또는 3 내지 3.5이다.
- [0426] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 2 또는 제 3 점도는 0.01 파스칼 초(Pa·s) 초과, 또는 0.10 Pa·s 초과, 또는 1 Pa·s 미만, 또는 약 0.01 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.4 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s이다.
- [0427] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 3 점도는 0.01 파스칼 초(Pa·s) 초과, 또는 0.10 Pa·s 초과, 또는 2Pa·s 미만, 1Pa·s 미만, 또는 약 0.01Pa·s 내지 약 1Pa·s, 또는 약 0.03Pa·s 내지 약 1Pa·s, 또는 약 0.03Pa·s 내지 약 0.8Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.4 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s이다.
- [0428] 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면에 따른 방사선 경화성 조성물이며, 여기서 제 1 점도는 0.1 내지 20 Pa·s, 또는 0.5 내지 15 Pa·s 또는 1 내지 10 Pa·s 이고, 제 2 점도는 0.03 내지 6 Pa·s, 또는 0.05 내지 5 Pa·s, 또는 0.1 내지 3 Pa·s이고, 제 3 점도는 0.01 내지 2 Pa·s, 또는 0.03 내지 1.5 Pa·s, 또는 0.05 내지 1 Pa·s이다.
- [0429] 본 발명의 제 3 추가의 예시적인 실시형태는 1차 코팅을 포함하는 코팅된 광섬유이며, 여기서 1차 코팅은 제 2 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 측면에 따른 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물이다.
- [0430] 본 발명의 제 4 추가의 예시적인 실시형태의 제 1 측면은,
- [0431] 드로우 타워를 통해 유리 광섬유를 드로잉하는 단계;

- [0432] 유리 광섬유의 표면 상에 1차 코팅 조성물을 적용하는 단계;
- [0433] 선택적으로, 상기 1차 코팅 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키기에 충분한 UV 광량을 부여하는 단계;
- [0434] 2차 코팅 조성물을 1차 코팅 조성물에 적용하는 단계;
- [0435] 자외선을 방출하여 1차 코팅 조성물 및 2차 코팅 조성물의 경화에 영향을 줄 수 있는 하나 이상의 방사선원에 1차 코팅 조성물 및 2차 코팅 조성물을 노출시켜, 광섬유 표면 상에 경화된 1차 코팅 및 경화된 1차 코팅 표면 상에 경화된 2차 코팅을 형성하는 단계
- [0436] 를 포함하는 코팅된 광섬유의 제조 방법으로서;
- [0437] 상기 1차 코팅 조성물은,
- [0438] 하나 이상의 중합성 기 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하는 디올로부터 유래된 골격을 포함하는 반응성 올리고머;
- [0439] 반응성 희석제 단량체; 및
- [0440] 하나 이상의 광 개시제를 포함하고;
- [0441] 상기 방사선 경화성 조성물은 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$), 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지며;
- [0442] 방사선 경화성 조성물의 $T_{g,rheo}$ 는 -81.5℃ 미만, 또는 -120 내지 -80℃, 또는 -115 내지 -80℃, 또는 -110 내지 -80℃, 또는 -100 내지 -80℃, 또는 -120 내지 -82℃, 또는 -115 내지 -82℃, 또는 -110 내지 -82℃, 또는 -100 내지 -82℃, 또는 -120 내지 -90℃, 또는 -115 내지 -90℃, 또는 -110 내지 -90℃, 또는 -100 내지 -90℃ 이거나; 또는
- [0443] 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.
- [0444] 제 4 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 상기 측면의 방법이며, 여기서 $T_{g,rheo}$ 는 식 (8)을 방사선 경화성 조성물에 대한 실험 점도 대 온도 데이터에 피팅함으로써 결정된다.
- [0445]
$$\eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo})*(T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$
- [0446] 여기서 $\eta(T)$ 는 온도 T에서의 조성물의 점도이고, η_{25} 는 제 1 점도이다.
- [0447] 제 4 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 측면들 중 어느 하나의 방법이며, 여기서 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도에서 액체이고, 제 3 점도는 0.01 파스칼 초(Pa·s) 초과, 또는 0.10Pa·s 초과, 또는 1Pa·s 미만, 또는 약 0.01Pa·s 내지 약 1Pa·s, 또는 약 0.03Pa·s 내지 약 1Pa·s, 또는 약 0.03Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.4 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s이다.
- [0448] 제 4 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 상기 두 측면들 중 어느 하나의 방법이며, 여기서 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 5 내지 약 15, 또는 약 5 내지 약 14.4, 또는 5 내지 약 13.9, 또는 약 5 내지 약 13, 또는 약 5 내지 약 9, 또는 약 5 내지 약 7, 또는 약 7 내지 약 15, 또는 약 7 내지 약 14.4, 또는 약 7 내지 약 13.9, 또는 약 7 내지 약 13, 또는 약 7 내지 약 9이다.
- [0449] 제 4 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 4 추가의 예시적 실시형태의 상기 측면들 중 임의의 것의 방법이며, 드로잉은 다음의 조건들 중 하나에서 일어난다:
- [0450] 1500 m/분 초과, 1700 m/분 초과, 또는 2000 m/분 초과, 또는 2500 m/분 초과, 또는 3000 m/분 초과, 및 5000 m/분 미만, 또는 4000 m/분 미만, 또는 3100 m/분 미만의 드로우 속도에서; 또는
- [0451] 헬륨을 적용하지 않거나, 20 표준 리터/분(SLM) 미만, 또는 10 SLM 미만, 또는 5 SLM 미만, 또는 1 내지 20 SLM, 또는 1 내지 10 SLM, 또는 1 내지 5 SLM, 5 내지 20 SLM, 또는 5 내지 10 SLM의 유량으로 헬륨의 적용 하

에.

- [0452] 제 4 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 4 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면의 방법이며, 여기서 1차 코팅 조성물은 제 2 추가의 예시적 실시형태의 임의의 측면의 방사선 경화성 조성물이다.
- [0453] 제 4 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 4 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면들의 방법에 의해 제조된 코팅된 광섬유이다.
- [0454] 본 발명의 제 5 추가의 예시적인 실시형태의 제 1 측면은 케이블의 적어도 일부 내에 배치된 복수의 코팅된 광섬유를 포함하는 광섬유 케이블이며, 여기서 복수의 코팅된 광섬유 중 적어도 하나는,
- [0455] 이소시아네이트, 폴리올 및 아크릴레이트 단량체의 반응 생성물인 우레탄 아크릴레이트 올리고머;
- [0456] 반응성 희석제 단량체; 및
- [0457] 자유 라디칼 광 개시제
- [0458] 를 포함하는 방사선 경화성 조성물의 경화된 생성물인 1차 코팅을 포함하고,
- [0459] 상기 방사선 경화성 조성물은 25℃에서 제 1 점도, 55℃에서 제 2 점도 및 85℃에서 제 3 점도를 가지며, 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도, 및 제 3 점도 각각에서 액체이고, 제 1 점도 대 제 3 점도의 비는 약 15 미만, 또는 약 14.4 미만, 또는 약 13.9 미만, 또는 약 13 미만, 또는 약 9 미만, 또는 약 7 미만이다.
- [0460] 제 5 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 상기 측면에 따른 광섬유 케이블이며, 여기서 상기 코팅된 광섬유 중 적어도 하나는 1310 nm의 파장에서 8 내지 10 μm 의 모드-필드 직경, 또는 1550 nm의 파장에서 9 내지 13 μm 의 모드-필드 직경을 갖는다.
- [0461] 제 5 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 상기 2 가지 측면 중 어느 하나에 따른 광섬유 케이블이며, 여기서 코팅된 광섬유 중 적어도 하나는 20 내지 200 μm^2 의 유효 면적을 갖도록 이루어진 단일 모드 섬유이다.
- [0462] 제 5 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 5 추가의 예시적 실시형태의 상기 측면들 중 임의의 측면에 따른 광섬유 케이블이며, 여기서 코팅된 광섬유 중 적어도 하나는 1500 내지 3500 μm^2 의 유효 면적을 갖도록 이루어진 다중-모드 섬유이다.
- [0463] 제 5 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 5 추가의 예시적 실시형태의 상기 측면들 중 임의의 측면에 따른 광섬유 케이블이며, 여기서 방사선 경화성 조성물은 액체 유리 전이 온도($T_{g,rheo}$)를 가지고; 상기 방사선 경화성 조성물의 $T_{g,rheo}$ 는 -81.5℃ 미만, 또는 -120 내지 -80℃, 또는 -115 내지 -80℃, 또는 -110 내지 -80℃, 또는 -100 내지 -80℃, 또는 -120 내지 -82℃, 또는 -115 내지 -82℃, 또는 -110 내지 -82℃, 또는 -100 내지 -82℃, 또는 -120 내지 -90℃, 또는 -115 내지 -90℃, 또는 -110 내지 -90℃, 또는 -100 내지 -90℃이고, 여기서 $T_{g,rheo}$ 는 방사선 경화성 조성물에 대한 실험 점도 대 온도 데이터에 식 (8)을 피팅함으로써 결정된다:

$$\eta(T)/\eta_{25} = 10^{\left(\frac{-562.5/(62.5-T_{g,rheo}) * (T-25)}{37.5+T-T_{g,rheo}}\right)} \quad (8)$$

[0465] 여기서 $\eta(T)$ 는 온도 T에서의 조성물의 점도이고, η_{25} 는 제 1 점도이다.

[0466] 제 5 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 5 추가의 예시적 실시형태의 상기 측면들 중 임의의 측면에 따른 광섬유 케이블이며, 여기서 방사선 경화성 조성물은 제 1 점도, 제 2 점도 및 제 3 점도에서 액체이고, 제 3 점도는 0.01 파스칼 초(Pa·ss) 초과, 0.10 Pa·s 초과, 또는 1 Pa·s 미만, 또는 약 0.01 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.03 Pa·s 내지 약 0.4 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.05 Pa·s 내지 약 0.5 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 1 Pa·s, 또는 약 0.1 Pa·s 내지 약 0.8 Pa·s이다.

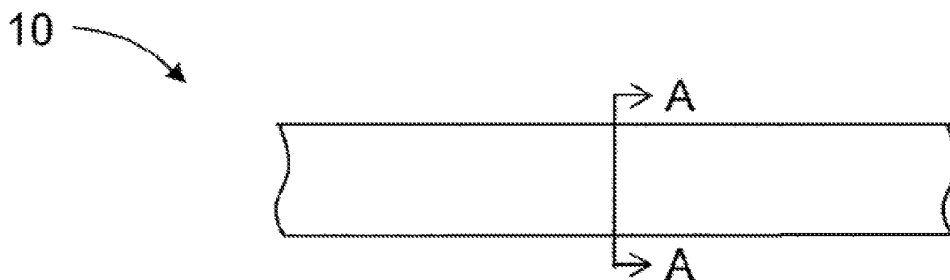
[0467] 제 5 추가의 예시적인 실시형태의 추가 측면은 제 5 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 상기 측면의 광섬유 케이블이며, 여기서 방사선 경화성 조성물은 상기 측면들 중 임의의 것에 따른 방사선 경화성 조성물이다.

[0468] 제 5 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 5 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면들의 광섬유 케이블이며, 여기서 복수의 코팅된 광섬유는 제 4 추가의 예시적인 실시형태 중 임의의 측면에 따른 방법을 통해 코팅된다.

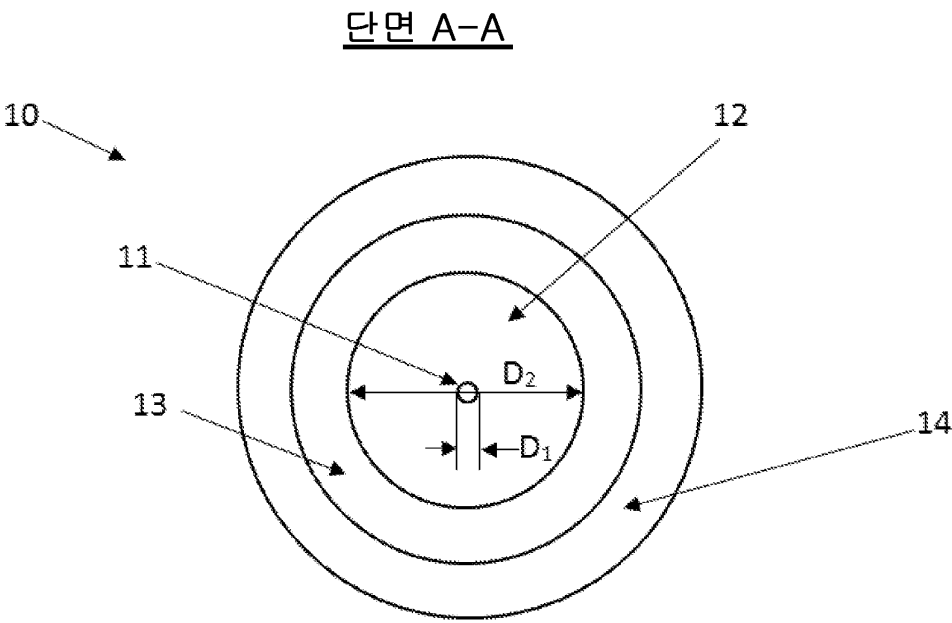
- [0469] 제 5 추가의 예시적 실시형태의 추가 측면은 제 5 추가의 예시적 실시형태의 임의의 상기 측면들의 광섬유 케이블이며, 여기서 복수의 코팅된 광섬유는 제 1 추가의 예시적인 실시형태의 임의의 측면에 따른 광섬유이다.
- [0470] 달리 특정되지 않는 한, 용어 중량%는 특정 성분이 혼합되는 전체 방사선 경화성 액체 조성물에 대한 특정 성분의 질량을 의미한다.
- [0471] 본 발명을 설명하는 문맥에서(특히 다음의 청구범위의 문맥에서) 단수형 용어 및 유사한 지시어의 사용은 본원에서 달리 표시되거나 또는 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 단수 및 복수 모두를 포괄하는 것으로 해석되어야 한다. 용어 "포함하는", "갖는", "가지는" 및 "함유하는"은 달리 표시되지 않는 한 개방형 용어(즉, "포함하지만, 그에 한정되지는 않는"의 의미)로 해석되어야 한다. 본원에서 값의 범위의 기재는 본원에서 달리 표시되지 않는 한 그 범위에 속하는 각각의 별도의 값을 개별적으로 칭하는 간단한 방법으로서의 역할을 할 뿐이고, 각각의 별도의 값은 그것이 본원에 개별적으로 기재되는 것처럼 본 명세서에 포함된다. 본원에 기재된 모든 방법은 본원에서 달리 표시되거나 또는 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의 및 모든 실시예 또는 예시적인 언어(예를 들어, "~와 같은")의 사용은 본 발명을 더욱 명확히 하기 위한 것일 뿐, 달리 청구되지 않는 한 본 발명의 범위에 어떠한 제한도 부과하지 않는다. 본 명세서에서 어떠한 언어도 임의의 청구되지 않은 요소를 본 발명의 실시예 본질적인 것으로서 나타내는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0472] 본 발명자들에게 알려진 본 발명을 실시하기 위한 최선의 방식을 비롯하여 본 발명의 바람직한 실시형태들이 본원에 기재되어 있다. 상기 기재내용을 읽을 때 이들 바람직한 실시형태의 변형들은 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명자는 당업자가 이러한 변형을 적절하게 이용할 것으로 예상하며, 본 발명자는 본 발명이 본원에 구체적으로 기재된 것과 달리 실시되는 것을 의도한다. 따라서, 본 발명은 적용가능한 법에 의해 허용되는 바와 같이 본원에 첨부된 특허청구범위에 기재된 주제의 모든 변형 및 균등물을 포함한다. 게다가, 본원에 달리 표시되거나 또는 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한 본 발명의 모든 가능한 변형에서의 전술한 요소들의 임의의 조합은 본 발명에 의해 포괄된다.
- [0473] 본 발명의 구체적인 실시형태들을 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하였지만, 특허청구된 본 발명의 정신 및 범위로부터 벗어나지 않으면서 다양한 변화 및 변형이 이루어질 수 있다는 것은 당업자에게 명백할 것이다.

도면

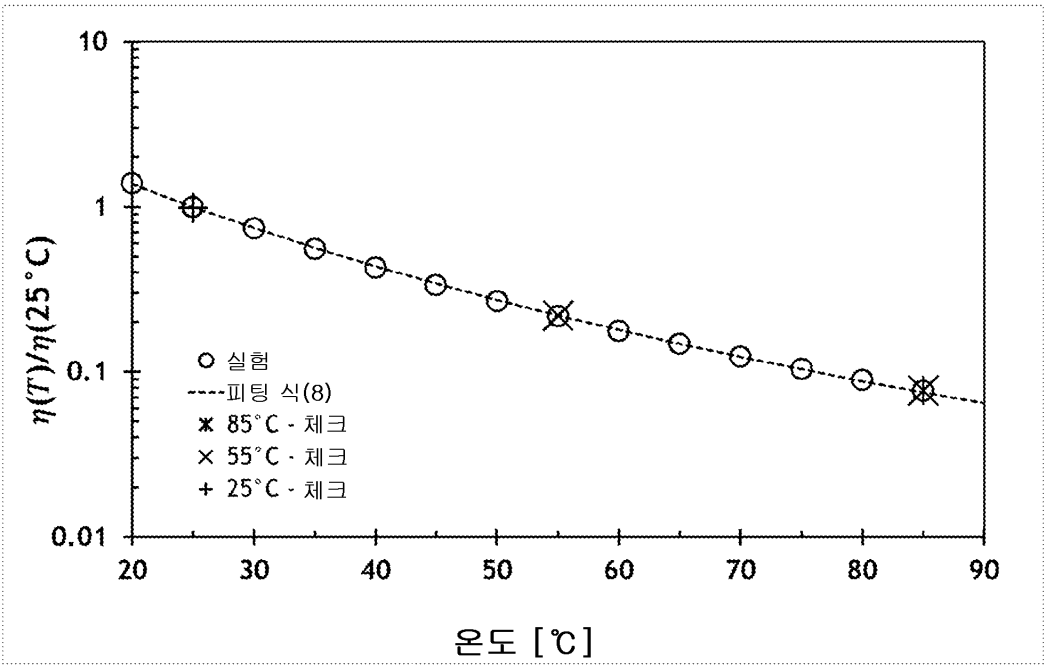
도면1



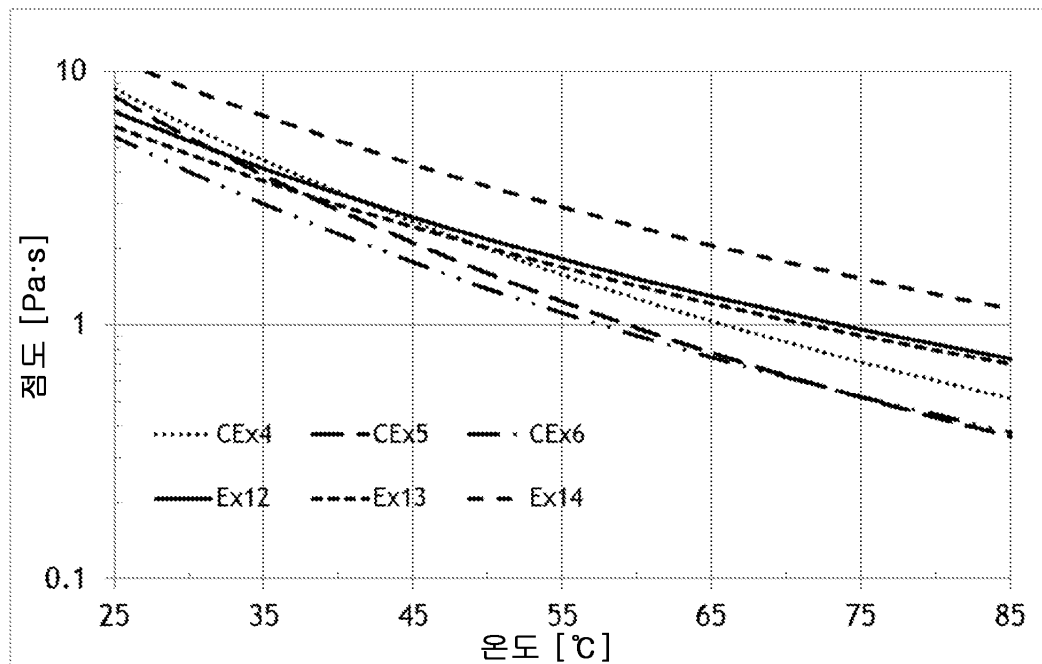
도면2



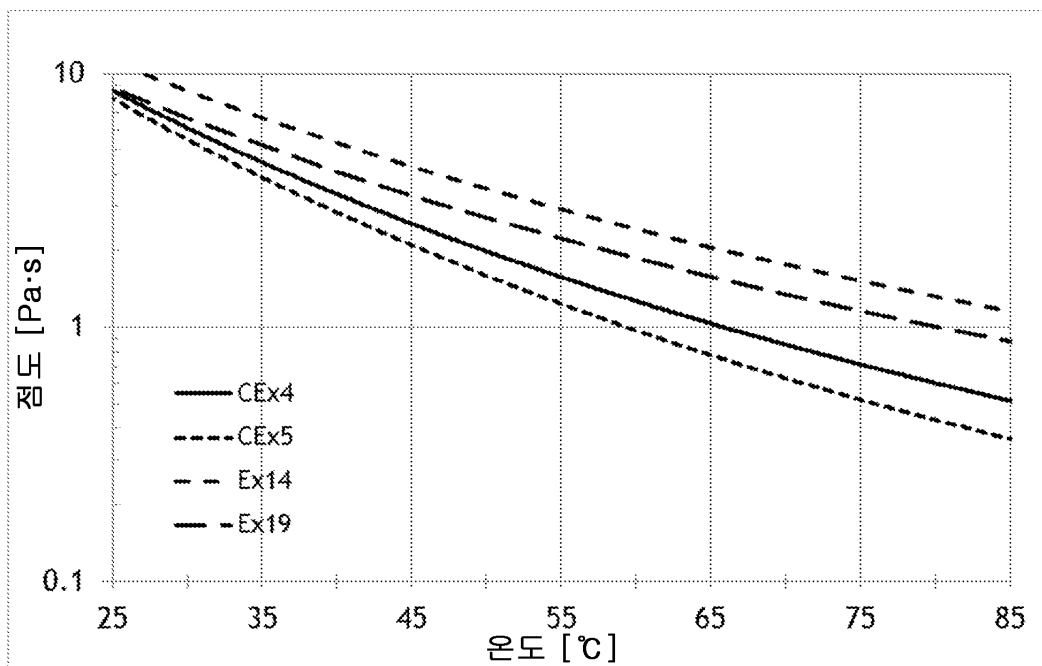
도면3



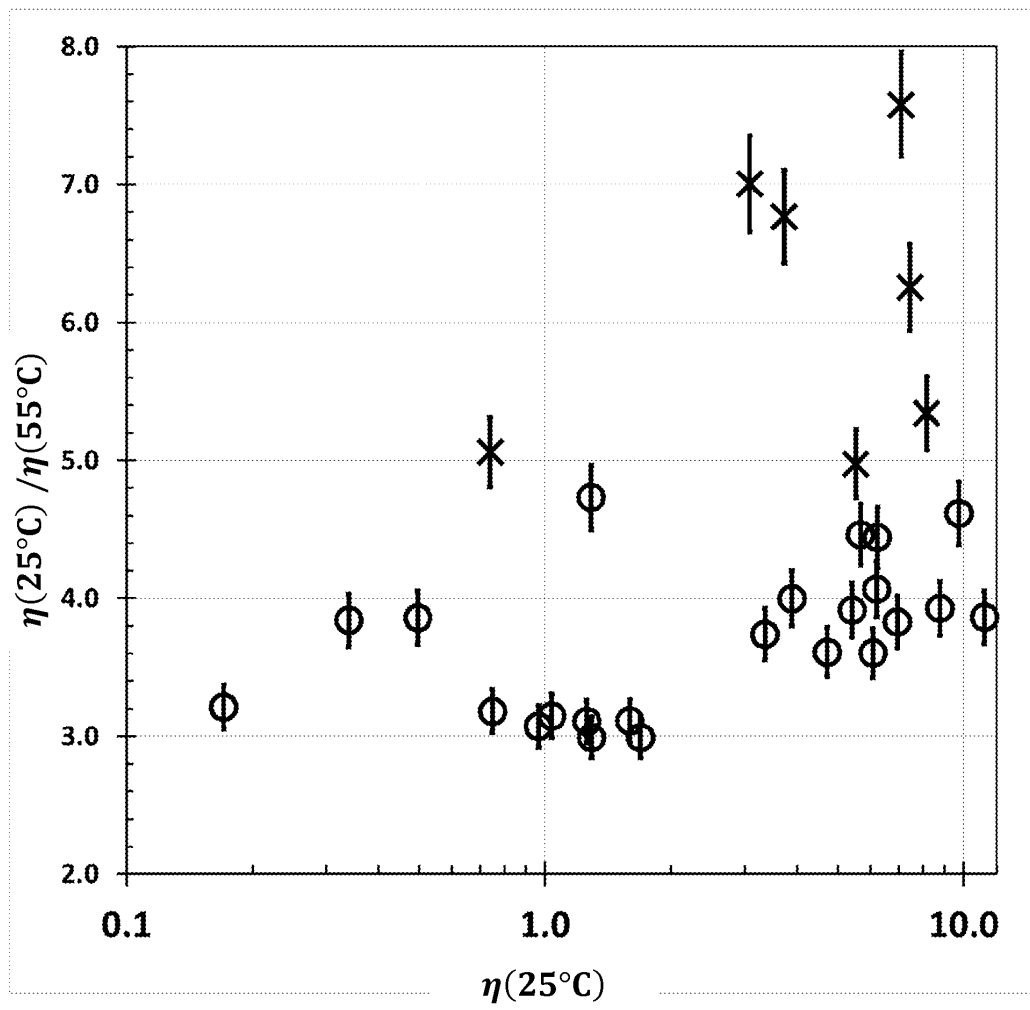
도면4



도면5



도면6



도면7

