



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I851738 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：109119481

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 10 日

(51)Int. Cl. : C09D175/16 (2006.01)

C09D4/02 (2006.01)

C09D7/61 (2018.01)

G02B6/44 (2006.01)

(30)優先權：2019/06/11 日本

2019-108595

(71)申請人：日商住友電氣工業股份有限公司(日本)SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：浜窪勝史 HAMAKUBO, KATSUSHI (JP)；相馬一之 SOHMA, KAZUYUKI (JP)；

德田一弥 TOKUDA, KAZUYA (JP)；小西達也 KONISHI, TATSUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2012/0321265A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：3 共 25 頁

(54)名稱

樹脂組合物、光纖之二次被覆材料、光纖及光纖之製造方法

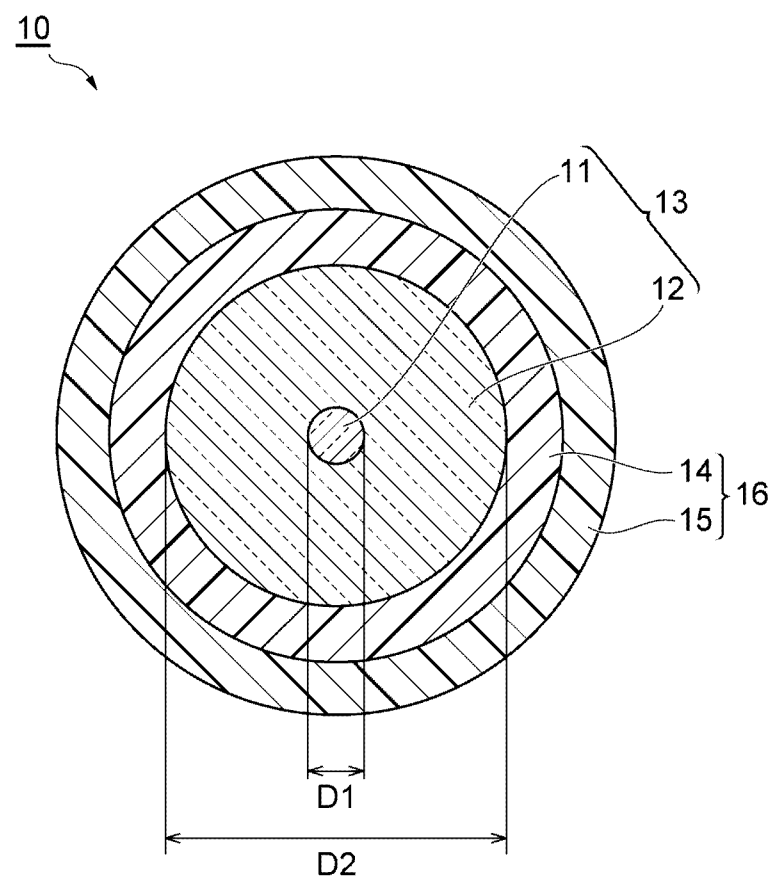
(57)摘要

本發明之樹脂組合物包含含有低聚物、單體及光聚合起始劑之基底樹脂、及無機氧化物粒子，且無機氧化物粒子為塊狀凝集粒子，藉由小角度 X 射線散射法測定之無機氧化物粒子之體積平均粒徑為 5 nm 以上 800 nm 以下。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 10:光纖
- 11:芯
- 12:包層
- 13:玻璃纖維
- 14:第 1 樹脂層
- 15:第 2 樹脂層
- 16:被覆樹脂層
- D1:直徑
- D2:外徑



【圖1】



I851738

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、光纖之二次被覆材料、光纖及光纖之製造方法

【中文】

本發明之樹脂組合物包含含有低聚物、單體及光聚合起始劑之基底樹脂、及無機氧化物粒子，且無機氧化物粒子為塊狀凝集粒子，藉由小角度X射線散射法測定之無機氧化物粒子之體積平均粒徑為5 nm以上800 nm以下。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:光纖

11:芯

12:包層

13:玻璃纖維

14:第1樹脂層

15:第2樹脂層

16:被覆樹脂層

D1:直徑

D2:外徑

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、光纖之二次被覆材料、光纖及光纖之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種樹脂組合物、光纖之二次被覆材料、光纖及光纖之製造方法。

本申請案主張基於2019年6月11日提出申請之日本申請案第2019-108595號之優先權，援引上述日本申請案中記載之全部記載內容。

【先前技術】

【0002】 通常情況下，光纖具有用以保護作為光傳輸體之玻璃纖維之被覆樹脂層。被覆樹脂層通常具備第1樹脂層及第2樹脂層。

【0003】 為了識別光纖，存在於光纖之最外層形成著色層之情形。已知著色層於暫時將被覆有第1樹脂層及第2樹脂層之光纖捲取後，重新捲出光纖而形成於第2樹脂層之外周(例如，參照專利文獻1)。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：國際公開第2016/080195號

【發明內容】

【0005】 本發明之一態樣之樹脂組合物包含含有低聚物、單體及光聚合起始劑之基底樹脂、及無機氧化物粒子，且無機氧化物粒子為塊狀凝集粒子，藉由小角度X射線散射法測定之無機氧化物粒子之體積平均粒徑為5 nm以上800 nm以下。

【圖式簡單說明】

【0006】

圖1係表示本實施方式之光纖之一例之概略剖視圖。

圖2係觀察實施例2中使用之無機氧化物粒子之分散狀態之SEM(scanning electron microscope，掃描式電子顯微鏡)照片。

圖3係觀察比較例2中使用之無機氧化物粒子之分散狀態之SEM照片。

【實施方式】**【0007】**

[發明所欲解決之問題]

於光纖之出貨時，存在進行自大型捲線軸換捲至小型捲線軸之換捲作業之情形。若第2樹脂層之表面之耐擦傷性低，則有換捲時於第2樹脂層之表面產生損傷，樹脂層被破壞而較大幅度地損及光學特性之虞。因此，對第2樹脂層要求耐外部損傷性(耐摩擦性)優異。

【0008】 本發明之目的在於提供一種能夠形成耐外部損傷性優異之被覆樹脂層之樹脂組合物、及具備由該樹脂組合物形成之第2樹脂層且能夠防止換捲作業時之外部損傷之光纖。

【0009】

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種能夠形成耐外部損傷性優異之被覆樹脂層之樹脂組合物、及具備由該樹脂組合物形成之第2樹脂層且能夠防止換捲作業時之外部損傷之光纖。

【0010】

[本發明之實施方式之說明]

首先，例舉本發明之實施方式之內容進行說明。本發明之一態樣之樹脂組合物包含含有低聚物、單體及光聚合起始劑之基底樹脂、及無機氧化物粒子，且無機氧化物粒子為塊狀凝集粒子，藉由小角度X射線散射法測定之無機氧化物粒子之體積平均粒徑為5 nm以上800 nm以下。上述樹脂組合物可適宜地用作光纖被覆用紫外線硬化性樹脂組合物。

【0011】 藉由使用具有特定之體積平均粒徑之塊狀凝集粒子作為無機氧化物粒子，可形成耐外部損傷性優異之被覆樹脂層。

【0012】 就進一步提高被覆樹脂層之耐外部損傷性之觀點而言，無機氧化物粒子之體積平均粒徑之標準化分散可為40%以上。

【0013】 就形成具有較高之楊氏模數之樹脂層之觀點而言，以低聚物、單體及無機氧化物粒子之總量為基準計，無機氧化物粒子之含量可為1質量%以上60質量%以下。

【0014】 就樹脂組合物中之分散性優異、容易調整楊氏模數之方面而言，無機氧化物粒子可為包含選自由二氧化矽、二氧化鋯、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈦、氧化錫及氧化鋅所組成之群中之至少1種之粒子。

【0015】 本發明之一態樣之光纖之二次被覆材料包含上述樹脂組合物。藉由將本實施方式之樹脂組合物用於第2樹脂層，可形成耐外部損傷性優異之被覆樹脂層。

【0016】 本發明之一態樣之光纖具備：玻璃纖維，其包含芯及包層；第1樹脂層，其與玻璃纖維相接而被覆該玻璃纖維；及第2樹脂層，其被覆第1樹脂層；且第2樹脂層由上述樹脂組合物之硬化物構成。又，本發明之一態樣之第2樹脂層包含無機氧化物粒子，無機氧化物粒子為塊狀凝集粒子，藉由小角度X射線散射法測定之無機氧化物粒子之體積平均粒徑

為5 nm以上800 nm以下。藉此，於進行自大型捲線軸換捲至小型捲線軸之換捲作業時，可防止於第2樹脂層之表面產生損傷而使樹脂層被破壞。

【0017】 本發明之一態樣之光纖之製造方法包括：塗佈步驟，其於由芯及包層構成之玻璃纖維之外周塗佈上述樹脂組合物；及硬化步驟，其藉由於塗佈步驟後照射紫外線而使樹脂組合物硬化。藉此，可製作能夠防止換捲作業時之外部損傷之光纖。

【0018】

[本發明之實施方式之詳情]

視需要參照圖式對本發明之實施方式之樹脂組合物及光纖之具體例進行說明。再者，本發明並不限定於該等例示，由申請專利範圍表示，意圖包含與申請專利範圍均等之含義及範圍內之所有變更。於以下之說明中，於圖式之說明中對同一要素標附同一符號，省略重複說明。

【0019】

<樹脂組合物>

本實施方式之樹脂組合物包含含有低聚物、單體及光聚合起始劑之基底樹脂、及無機氧化物粒子。

【0020】

(無機氧化物粒子)

本實施方式之無機氧化物粒子為塊狀凝集粒子。已知通常情況下，無機氧化物粒子可藉由氣相法、液相法或固相法而製作，粒子之形狀根據製作方法而有所不同。藉由液相法製作之粒子之形狀為球狀，藉由氣相法製作之粒子之形狀為具有一定凝集結構之塊狀。作為本實施方式之無機氧化物粒子，可使用藉由氣相法製作之塊狀凝集粒子。藉由使用塊狀凝集粒

子，可形成耐外部損傷性優異之樹脂層。

【0021】 作為無機氧化物粒子，無特別限制，就於樹脂組合物中之分散性優異、容易調整楊氏模數之方面而言，較佳為包含選自由二氧化矽(氧化矽)、二氧化鋯(氧化鋯)、氧化鋁(礬土)、氧化鎂(苦土)、氧化鈦(鈦白)、氧化錫及氧化鋅所組成之群中之至少1種之粒子。就廉價、容易進行表面處理、具有紫外線透過性、容易對樹脂層賦予適度之硬度等觀點而言，更佳為使用藉由氣相法製作之氧化矽粒子(以下，有時稱為「氣相法氧化矽粒子」)作為本實施方式之凝集粒子。

【0022】 本實施方式之凝集粒子之表面較佳為藉由矽烷化合物進行了疏水處理。本實施方式之疏水處理係指於凝集粒子之表面導入疏水性基。導入有疏水性基之凝集粒子可於保持起初之凝集結構之狀態下分散於樹脂組合物中。疏水性基可為(甲基)丙烯酸醯基、乙烯基等紫外線硬化性反應性基，或烴基(例如烷基)、芳基(例如苯基)等非反應性基。於凝集粒子具有反應性基之情形時，容易形成楊氏模數高之樹脂層。

【0023】 作為具有反應性基之矽烷化合物，例如可例舉：3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯酸醯氧基丙基三乙氧基矽烷、8-甲基丙烯酸醯氧基辛基三甲氧基矽烷、8-丙烯酸醯氧基辛基三甲氧基矽烷、7-辛烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷及乙烯基三乙氧基矽烷。

【0024】 作為具有烷基之矽烷化合物，例如可例舉：甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、戊基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙

基三乙氧基矽烷、丁基三乙氧基矽烷、戊基三乙氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷及辛基三乙氧基矽烷。

【0025】 作為具有苯基之矽烷化合物，例如可例舉：苯基三甲氧基矽烷及苯基三乙氧基矽烷。

【0026】 本實施方式之無機氧化物粒子分散於分散介質中。藉由使用分散於分散介質中之無機氧化物粒子，可維持起初之凝集粒子之狀態，不進一步凝集，於樹脂組合物中均勻地分散無機氧化物粒子，從而可提高樹脂組合物之保存穩定性。作為分散介質，只要不妨礙樹脂組合物之硬化，則無特別限定。分散介質可為反應性，亦可為非反應性。

【0027】 作為反應性分散介質，可使用(甲基)丙烯酸酯基化合物、環氧化合物等單體。作為(甲基)丙烯酸酯基化合物，例如可例舉：1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、EO改性雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、PO改性雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、丙二醇二縮水甘油醚之(甲基)丙烯酸加成物、三丙二醇二縮水甘油醚之(甲基)丙烯酸加成物、及甘油二縮水甘油醚之(甲基)丙烯酸加成物。作為分散介質，亦可使用於後文所述之單體中所例示之(甲基)丙烯酸酯基化合物。

【0028】 作為非反應性分散介質，可使用甲基乙基酮(MEK)等酮系溶劑、甲醇(MeOH)等醇系溶劑、或丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)等酯系溶劑。於非反應性分散介質之情形時，可將基底樹脂與分散於分散介質中之無機氧化物粒子混合後，去除分散介質之一部分而製備樹脂組合物。

【0029】 分散於分散介質中之無機氧化物粒子於樹脂組合物硬化後，於樹脂層中塊狀凝集粒子亦不會進一步凝集，而是以分散之狀態存

在。於使用反應性分散介質之情形時，無機氧化物粒子於樹脂組合物中與分散介質一同混合，維持分散狀態地納入至樹脂層中。於使用非反應性分散介質之情形時，分散介質至少一部分自樹脂組合物揮發而消失，但無機氧化物粒子則以維持分散狀態下殘留於樹脂組合物中，於硬化後之樹脂層中亦以分散之狀態存在。

【0030】 於藉由小角度X射線散射法分析樹脂組合物之情形時，藉由小角度X射線散射法測定之無機氧化物粒子之體積平均粒徑為5 nm以上800 nm以下。藉此，可形成耐外部損傷性優異之樹脂層。體積平均粒徑可為20 nm以上780 nm以下，亦可為25 nm以上750 nm以下，亦可為30 nm以上700 nm以下。

【0031】 就形成耐外部損傷性更優異之樹脂層之觀點而言，體積平均粒徑之標準化分散較佳為40%以上，更佳為超過40%，進而較佳為42%以上，尤佳為45%以上。就維持無機氧化物粒子之分散性良好之觀點而言，體積平均粒徑之標準化分散較佳為95%以下，更佳為90%以下，進而較佳為85%以下。

【0032】 樹脂組合物中之無機氧化物粒子之體積平均粒徑及其標準化分散可藉由使用藉由氣相法製作之無機氧化物粒子，調整無機氧化物粒子之表面處理而變動。

【0033】 小角度X射線散射法係對在散射角 5° 以下獲得之X射線散射強度進行解析，對散射體之形狀、分佈等進行定量之方法。體積平均粒徑、及表示粒徑之偏差之標準化分散可根據X射線之散射強度分佈求出。即，以測定之X射線之散射強度與根據粒徑及粒徑分佈之函數所示之理論公式計算出之X射線散射強度近似之方式，藉由非線性最小平方法進行擬

合，藉此可求出體積平均粒徑與其標準化分散。

【0034】 對此種X射線之散射強度分佈進行解析，求出微小之散射體之粒度分佈之方法係公知的，作為該解析方法，例如可使用Schmidt人等之公知之解析方法、例如I. S. Fedorova and P. Schmidt: J. Appl. Cryst. 11、405、1978中記載之方法。

【0035】 以低聚物、單體及無機氧化物粒子之總量為基準計，無機氧化物粒子之含量較佳為1質量%以上60質量%以下，亦可為2質量%以上50質量%以下，亦可為5質量%以上40質量%以下，亦可為10質量%以上35質量%以下。若無機氧化物粒子之含量為1質量%以上，則容易形成楊氏模數高之樹脂層。若無機氧化物粒子之含量為60質量%以下，則容易提高樹脂組合物之塗佈性，可形成具有優異之韌性之樹脂層。

【0036】

(基底樹脂)

本實施方式之基底樹脂含有低聚物、單體及光聚合起始劑。

【0037】 低聚物較佳為含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物。作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物，可使用使多元醇化合物、聚異氰酸酯化合物及含有羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物反應而獲得之低聚物。

【0038】 此處，(甲基)丙烯酸酯係指丙烯酸酯或與其對應之甲基丙烯酸酯。關於(甲基)丙烯酸亦同樣如此。

【0039】 作為多元醇化合物，例如可例舉：聚四亞甲基二醇、聚丙二醇及雙酚A/環氧乙烷加成二醇。作為聚異氰酸酯化合物，例如可例舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯及二環己基甲烷4,4'-二異氰酸酯。作為含有羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物，例如

可例舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、1,6-己二醇單(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯及三丙二醇單(甲基)丙烯酸酯。

【0040】就調整樹脂層之楊氏模數之觀點而言，多元醇化合物之數量平均分子量(Mn)亦可為300以上3000以下。

【0041】作為合成胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物時之觸媒，通常使用有機錫化合物。作為有機錫化合物，例如可例舉：二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、馬來酸二丁基錫、二丁基錫雙(巰基乙酸2-乙基己酯)、二丁基錫雙(巰基乙酸異辛酯)及氧化二丁基錫。就易獲得性或觸媒性能之方面而言，較佳為使用二月桂酸二丁基錫或二乙酸二丁基錫作為觸媒。

【0042】亦可於胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物之合成時使用碳數5以下之低級醇。作為低級醇，例如可例舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇及2,2-二甲基-1-丙醇。

【0043】低聚物亦可進而含有環氧(甲基)丙烯酸酯低聚物。作為環氧(甲基)丙烯酸酯低聚物，可使用使具有(甲基)丙烯醯基之化合物與具有2個以上縮水甘油基之環氧樹脂反應而獲得之低聚物。

【0044】作為單體，可使用具有1個聚合性基之單官能單體、具有2個以上聚合性基之多官能單體。單體亦可混合使用2種以上。

【0045】作為單官能單體，例如可例舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸

第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸異庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸3-苯氧基苄酯、苯氧基二乙二醇丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、4-第三丁基環己醇丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸雙環戊烯酯、壬酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苜蓿基酯等(甲基)丙烯酸酯系單體；(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸二聚物、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、 ω -羧基-聚己內酯(甲基)丙烯酸酯等含有羧基之單體；N-丙烯醯味啉、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基己內醯胺、N-丙烯醯哌啶、N-甲基丙烯醯哌啶、N-丙烯醯吡咯啉、(甲基)丙烯酸3-(3-吡啶)丙酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛丙烯酸酯等含有雜環之(甲基)丙烯酸酯；馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺等馬來醯亞胺系單體；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-己基(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烷(甲基)丙烯醯胺等N-取代醯胺系單體；(甲基)丙烯酸胺基乙酯、(甲基)丙烯酸胺基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸第三丁基胺基乙酯等(甲基)丙烯酸胺基烷基酯系單體；N-(甲基)丙烯醯氧基亞甲基丁二醯亞胺、N-(甲基)丙烯醯基-6-氧基六亞甲基丁二醯亞胺、N-(甲基)丙烯醯基-8-氧基八亞甲基丁二醯亞胺等丁二醯亞胺系

單體。

【0046】 作為多官能單體，例如可例舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A之環氧烷加成物之二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羥基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,14-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,20-二十烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、異戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-乙基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A之EO加成物二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、異氰尿酸三[(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯及己內酯改性異氰尿酸三[(甲基)丙烯醯氧基乙基]酯。

【0047】 作為光聚合起始劑，可自公知之自由基光聚合起始劑中適當選擇而使用。作為光聚合起始劑，例如可例舉：1-羥基環己基苯基酮(Omnirad 184、IGM Resins公司製造)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙烷-1-

酮(Omnirad 907、IGM Resins公司製造)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦(Omnirad TPO、IGM Resins公司製造)及雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦(Omnirad 819、IGM Resins公司製造)。

【0048】樹脂組合物亦可進而含有矽烷偶合劑、調平劑、消泡劑、抗氧化劑、增感劑等。

【0049】作為矽烷偶合劑，只要不妨礙樹脂組合物之硬化，則無特別限定。作為矽烷偶合劑，例如可例舉：矽酸四甲酯、矽酸四乙酯、巰丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β -甲氧基-乙氧基)矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)-乙基三甲氧基矽烷、二甲氧基二甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲基二甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、雙-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]四硫化物、雙-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]二硫化物、 γ -三甲氧基矽烷基丙基二甲硫基胺甲醯基四硫化物及 γ -三甲氧基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫化物。

【0050】本實施方式之樹脂組合物之黏度於45°C下較佳為300 mPa·s以上5000mPa·s以下，更佳為400 mPa·s以上4500 mPa·s以下，進而較佳為500 mPa·s以上3500 mPa·s以下。藉由使樹脂組合物之黏度為上述範圍，可提高樹脂組合物之塗佈性。

【0051】本實施方式之樹脂組合物可適宜地用作光纖之二次被覆材料。藉由將本實施方式之樹脂組合物用於第2樹脂層，可形成耐外部損傷

性優異之被覆樹脂層。

【0052】

<光纖>

圖1係表示本實施方式之光纖之一例之概略剖視圖。光纖10具備：玻璃纖維13，其包含芯11及包層12；及被覆樹脂層16，其包含設置於玻璃纖維13之外周之第1樹脂層14及第2樹脂層15。

【0053】 包層12包圍芯11。芯11及包層12主要包含石英玻璃等玻璃，例如，芯11可使用添加有銻之石英玻璃、或純石英玻璃，包層12可使用純石英玻璃、或添加有氟之石英玻璃。

【0054】 於圖1中，例如玻璃纖維13之外徑(D2)為100 μm 至125 μm 左右，構成玻璃纖維13之芯11之直徑(D1)為7 μm 至15 μm 左右。被覆樹脂層16之厚度通常為22 μm 至70 μm 左右。第1樹脂層14及第2樹脂層15之各層之厚度可為5 μm 至50 μm 左右。

【0055】 於玻璃纖維13之外徑(D2)為125 μm 左右、被覆樹脂層16之厚度為60 μm 以上70 μm 以下之情形時，第1樹脂層14及第2樹脂層15之各層之厚度可為10 μm 至50 μm 左右，例如第1樹脂層14之厚度可為35 μm ，第2樹脂層15之厚度可為25 μm 。光纖10之外徑可為245 μm 至265 μm 左右。

【0056】 於玻璃纖維13之外徑(D2)為125 μm 左右、被覆樹脂層16之厚度為27 μm 以上48 μm 以下之情形時，第1樹脂層14及第2樹脂層15之各層之厚度可為10 μm 至38 μm 左右，例如第1樹脂層14之厚度可為25 μm ，第2樹脂層15之厚度可為10 μm 。光纖10之外徑可為179 μm 至221 μm 左右。

【0057】 於玻璃纖維13之外徑(D2)為100 μm 左右、被覆樹脂層16之厚度為22 μm 以上37 μm 以下之情形時，第1樹脂層14及第2樹脂層15之各層之厚度可為5 μm 至32 μm 左右，例如第1樹脂層14之厚度可為25 μm ，第2樹脂層15之厚度可為10 μm 。光纖10之外徑可為144 μm 至174 μm 左右。

【0058】 本實施方式之樹脂組合物可應用於第2樹脂層。第2樹脂層可使包含上述無機氧化物粒子及基底樹脂之樹脂組合物硬化而形成。第2樹脂層包含無機氧化物粒子，該無機氧化物粒子為塊狀凝集粒子，藉由小角度X射線散射法測定之無機氧化物粒子之體積平均粒徑為5 nm以上800 nm以下。藉此，於進行自大型捲線軸換捲至小型捲線軸之換捲作業時，可防止於第2樹脂層之表面產生損傷而使樹脂層遭到破壞。又，可藉由抗黏連效果抑制光纖彼此之黏附，並且無捲繞跳躍等捲繞異常地將光纖纏繞於小型捲線軸。

【0059】 本實施方式之光纖之製造方法包括：塗佈步驟，其於由芯及包層構成之玻璃纖維之外周塗佈上述樹脂組合物；及硬化步驟，其藉由於塗佈步驟後照射紫外線而使樹脂組合物硬化。

【0060】 第2樹脂層之楊氏模數於23 $^{\circ}\text{C}$ 下較佳為1300 MPa以上，更佳為1300 MPa以上3600 MPa以下，進而較佳為1400 MPa以上3000 MPa以下。若第2樹脂層之楊氏模數為1300 MPa以上，則容易提高側壓特性，若為3600 MPa以下，則可對第2樹脂層賦予適度之韌性，因此不易於第2樹脂層產生裂紋等。

【0061】 第1樹脂層14例如可使包含胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體、光聚合起始劑及矽烷偶合劑之樹脂組合物硬化而形成。第1樹

脂層用樹脂組合物可使用先前公知之技術。作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、單體、光聚合起始劑及矽烷偶合劑，亦可自上述基底樹脂中例示之化合物中適當選擇。其中，形成第1樹脂層之樹脂組合物具有與形成第2樹脂層之基底樹脂不同之組成。

實施例

【0062】 以下，示出使用本發明之實施例及比較例之評估試驗之結果，進而詳細地對本發明進行說明。再者，本發明並不限定於該等實施例。

【0063】

[第2樹脂層用樹脂組合物]

(低聚物)

準備藉由使分子量600之聚丙二醇、2,4-甲苯二異氰酸酯及丙烯酸羥基乙酯反應而獲得之丙烯酸胺基甲酸酯低聚物(UA)、及環氧丙烯酸酯低聚物(EA)作為低聚物。

【0064】

(單體)

準備丙烯酸異苧基酯(大阪有機化學工業股份有限公司之商品名「IBXA」)、三丙二醇二丙烯酸酯(DAICEL-ALLNEX股份有限公司之商品名「TPGDA」)及丙烯酸2-苯氧基乙酯(POA，共榮社化學股份有限公司之商品名「Light acrylate PO-A」)作為單體。

【0065】

(光聚合起始劑)

準備1-羥基環己基苯基酮及2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷作為

光聚合起始劑。

【0066】

(無機氧化物粒子)

準備包含藉由3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷對氣相法氧化矽粒子進行表面處理而導入了甲基丙烯醯基之塊狀凝集氧化矽粒子的矽溶膠(MEK分散液)、及包含藉由3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷對液相法氧化矽粒子進行表面處理而導入了甲基丙烯醯基之球狀氧化矽粒子的矽溶膠(MEK分散液)作為無機氧化物粒子。

【0067】

(樹脂組合物)

將UA 45質量份、EA 13.5質量份、POA 10質量份、IBXA 9質量份、TPGDA 22.5質量份、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦0.5質量份、及1-羥基環己基苯基酮0.5質量份加以混合而製備基底樹脂。

【0068】 繼而，以成為表1或表2所示之氧化矽粒子之含量之方式將矽溶膠與基底樹脂加以混合後，減壓去除大部分作為分散介質之MEK，分別製作實施例及比較例之樹脂組合物。

【0069】 將觀察實施例2中使用之無機氧化物粒子之分散狀態之掃描式電子顯微鏡(SEM)照片示於圖2。根據圖2可確認：實施例中使用之無機氧化物粒子以塊狀凝集粒子之狀態分散。將觀察比較例2中使用之無機氧化物粒子之分散狀態之SEM照片示於圖3。根據圖3可確認：比較例2中使用之無機氧化物粒子以球狀一次粒子之狀態分散。

【0070】

(X射線小角散射測定)

使用注射器將實施例或比較例中獲得之樹脂組合物注入至長8 mm、2 mm ϕ 之硼矽酸鹽玻璃製毛細管。繼而，以黏土密封玻璃毛細管之開口，作為測定用樣品。對該測定用樣品垂直入射X射線，藉由二維檢測器對以相對於入射X射線為5度以下之微小角度(小角度)自樣品向後方散射之X射線進行測定。二維檢測器獲得朝360°方向散射之散射圖案。

【0071】再者，針對氧化矽粒子之粒徑小之區域(大概未達50 nm)，主要使用愛知同步加速器輻射中心之光束線「BL8S3」，針對粒徑大之區域(大概50 nm以上)，使用愛知同步加速器輻射中心之光束線「BL8S3」及SPring-8之光束線「BL19B2」，獲得散射圖案。各者之實驗條件如下所示。

「BL8S3」：X射線能量13.5 keV、相機長4 m、檢測器R-AXISIV++。

「BL19B2」：X射線能量18 keV、相機長42 m、檢測器PILATUS 2M。

【0072】使用粒徑、孔隙解析軟體「NANO-Solver、Ver. 3.7」(Rigaku股份有限公司製造)對如上所述獲得之X射線之散射強度分佈進行解析。更具體而言，以所測定之X射線散射強度與藉由解析軟體計算出之X射線散射強度之值近似之方式，藉由非線性最小平方法進行擬合。根據擬合結果算出無機氧化物粒子之體積平均粒徑及其標準化分散。再者，於解析時，假定無機氧化物粒子為完整之球狀。

【0073】

[第1樹脂層用樹脂組合物]

(低聚物)

準備使分子量4000之聚丙二醇、異佛爾酮二異氰酸酯、丙烯酸羥基乙酯及甲醇反應而獲得之丙烯酸胺基甲酸酯低聚物。

【0074】

(樹脂組合物)

將丙烯酸胺基甲酸酯低聚物75質量份、壬酚EO改性丙烯酸酯12質量份、N-乙烯基己內醯胺6質量份、1,6-己二醇二丙烯酸酯2質量份、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷1質量份、及3-巯丙基三甲氧基矽烷1質量份加以混合而製作第1樹脂層用樹脂組合物。

【0075】

[光纖之製作]

於由芯及包層構成之直徑125 μm 之玻璃纖維之外周塗佈第1樹脂層用樹脂組合物與第2樹脂層用之實施例或比較例之樹脂組合物，其後藉由照射紫外線使樹脂組合物硬化，形成厚35 μm 之第1樹脂層及於其外周之厚25 μm 之第2樹脂層而製作光纖。線速度設為1500 m/分鐘。

【0076】

(第2樹脂層之楊氏模數)

第2樹脂層之楊氏模數係使用自光纖抽出玻璃纖維而獲得之管狀被覆樹脂層(長度：50 mm以上)，於 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50\pm 10\%\text{RH}$ 之環境下進行拉伸試驗(標線間距離：25 mm)，根據2.5%割線值而求出。

【0077】

(再捲率)

於將光纖自大型捲線軸換捲至小型捲線軸時，將傳輸損耗增加之比率設為再捲率。將再捲率為0%之情形評估為「A」，將再捲率超過0%且未

達30%之情形評估為「B」，將再捲率為30%以上之情形評估為「C」。

【0078】 [表1]

| 實施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 氧化矽粒子之含量(質量%) | 30 | 30 | 30 | 1 | 30 | 60 | 30 | 30 |
| 比表面積(m ² /g) | 200 | 100 | 100 | 100 | 50 | 200 | 10 | 200 |
| 體積平均粒徑(nm) | 30 | 90 | 95 | 90 | 150 | 30 | 700 | 30 |
| 標準化分散(%) | 85 | 55 | 57 | 55 | 60 | 85 | 80 | 45 |
| 楊氏模數(MPa) | 2200 | 2000 | 2200 | 1350 | 1900 | 3500 | 1800 | 2300 |
| 再捲率 | A | A | A | A | A | A | A | A |

【0079】 [表2]

| 比較例 | 1 | 2 |
|-------------------------|------|------|
| 氧化矽粒子之含量(質量%) | - | 30 |
| 比表面積(m ² /g) | - | 65 |
| 體積平均粒徑(nm) | - | 62 |
| 標準化分散(%) | - | 19 |
| 楊氏模數(MPa) | 1100 | 1600 |
| 再捲率 | C | B |

【符號說明】

【0080】

10:光纖

11:芯

12:包層

13:玻璃纖維

14:第1樹脂層

15:第2樹脂層

16:被覆樹脂層

D1:直徑

D2:外徑

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種光纖被覆用樹脂組合物，其係包含含有低聚物、單體及光聚合起始劑之基底樹脂、及無機氧化物粒子者，其中

上述無機氧化物粒子為經疏水處理之塊狀凝集粒子，藉由小角度X射線散射法測定之上述無機氧化物粒子之體積平均粒徑為5 nm以上800 nm以下，

上述體積平均粒徑之標準化分散為40%以上，且

以上述低聚物、上述單體及上述無機氧化物粒子之總量為基準計，上述無機氧化物粒子之含量為5質量%以上60質量%以下。

【請求項2】

如請求項1之樹脂組合物，其中上述無機氧化物粒子係包含選自由二氧化矽、二氧化鋯、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈦、氧化錫及氧化鋅所組成之群中之至少1種粒子。

【請求項3】

一種光纖之二次被覆材料，其包含如請求項1或2之樹脂組合物。

【請求項4】

一種光纖，其具備：玻璃纖維，其包含芯及包層；

第1樹脂層，其與上述玻璃纖維相接而被覆上述玻璃纖維；及

第2樹脂層，其被覆上述第1樹脂層；且

上述第2樹脂層由如請求項1或2之樹脂組合物之硬化物構成。

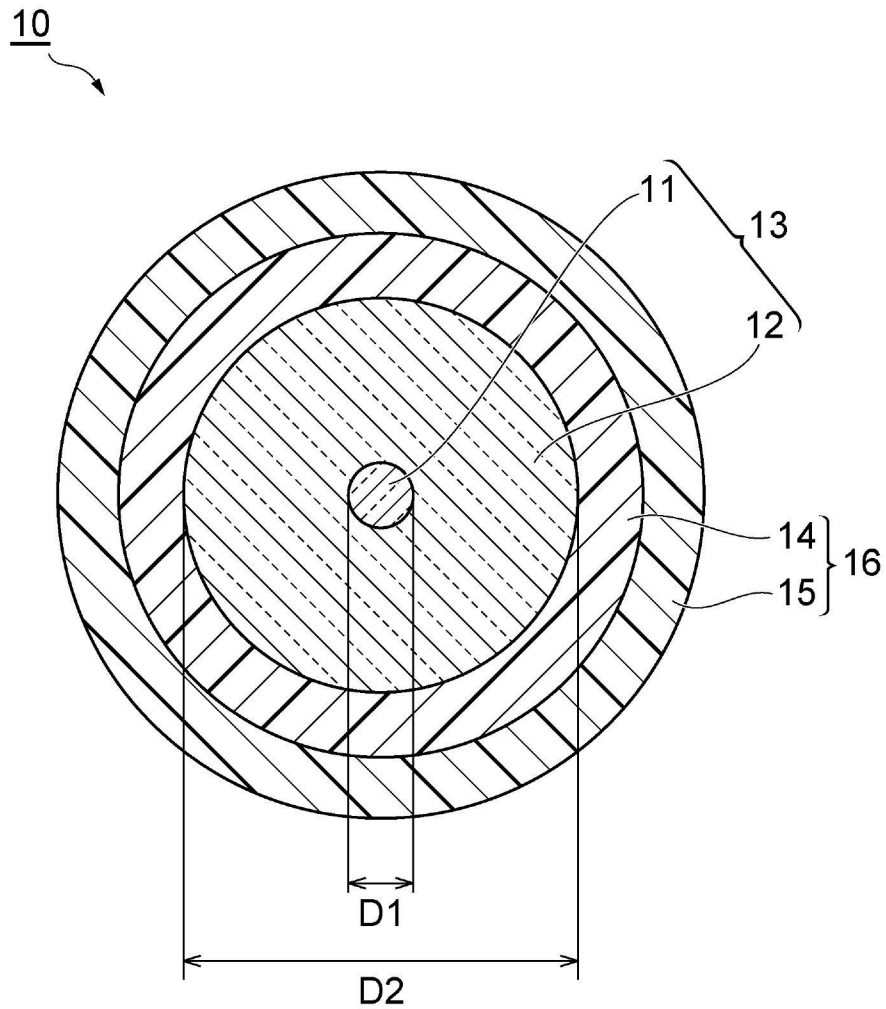
【請求項5】

一種光纖之製造方法，其包括：

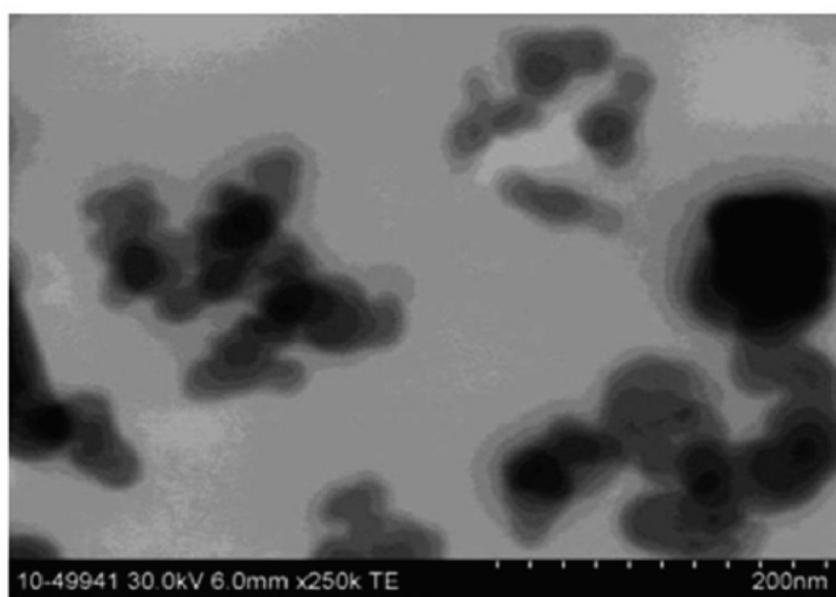
塗佈步驟，其於由芯及包層構成之玻璃纖維之外周塗佈如請求項1或2之樹脂組合物；及

硬化步驟，其藉由於上述塗佈步驟後照射紫外線而使上述樹脂組合物硬化。

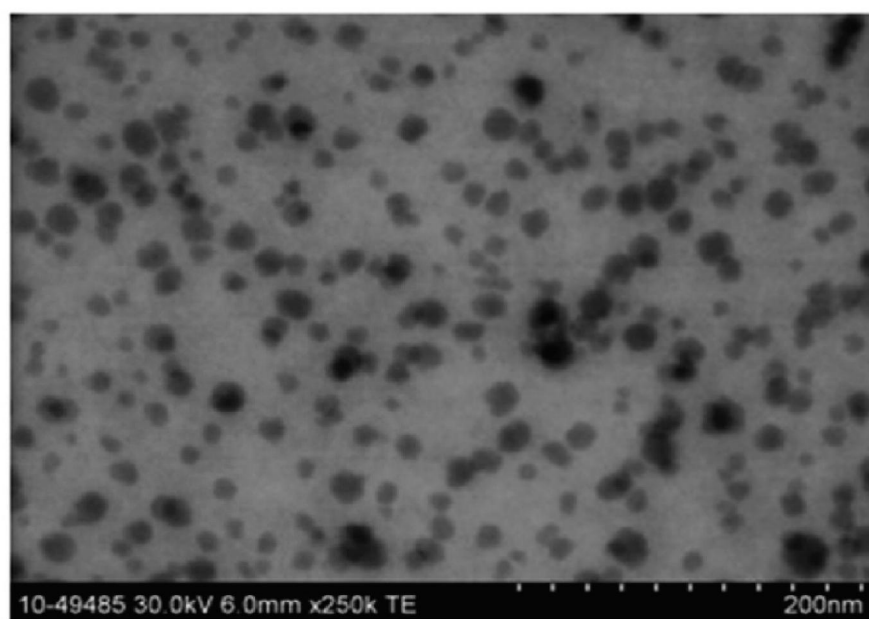
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】