

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-509643

(P2010-509643A)

(43) 公表日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 6/44 (2006.01)	G02B 6/44 301A	2H150
C08F 290/06 (2006.01)	C08F 290/06	4J127

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2009-536360 (P2009-536360)	(71) 出願人	503220392
(86) (22) 出願日	平成19年12月13日 (2007.12.13)		ディーエスエム アイビー アセツ ビー. ブイ.
(85) 翻訳文提出日	平成21年5月7日 (2009.5.7)		オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバーレーン 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/025486	(74) 代理人	100094318
(87) 国際公開番号	W02008/076303		弁理士 山田 行一
(87) 国際公開日	平成20年6月26日 (2008.6.26)	(74) 代理人	100123995
(31) 優先権主張番号	60/874, 731		弁理士 野田 雅一
(32) 優先日	平成18年12月14日 (2006.12.14)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100107456
			弁理士 池田 成人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 D1365BJ 光ファイバのための放射線硬化性一次被覆

(57) 【要約】

光ファイバのための一次被覆として使用するための放射線硬化性被覆、前記被覆を用いて被覆された光ファイバ、ならびに被覆された光ファイバを調製するための方法である。本発明は、オリゴマー；第一の希釈剤モノマー；第二の希釈剤モノマー；第三の希釈剤モノマー；第一の光安定剤；第一の光重合開始剤；第二の光重合開始剤；抗酸化剤；第二の光安定剤；および接着促進剤を含む放射線硬化性一次被覆組成物を提供するが、ここで、前記オリゴマーが、ヒドロキシル含有アクリレート；イソシアネート；ポリエーテルポリオール；重合防止剤；触媒；および希釈剤の反応生成物であり、ここで、前記オリゴマーが、少なくとも約 4000 g/mol から約 $15,000 \text{ g/mol}$ 以下までの数平均分子量を有し、そして前記触媒が、ナフテン酸銅；ナフテン酸コバルト；ナフテン酸亜鉛；トリエチルアミン；トリエチレンジアミン；2-メチルトリエチレンアミン；ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、オルガノビスマス触媒たとえば、ビスマスネオデカノエート；亜鉛ネオデカノエート；ジルコニウムネオデカノエート；亜鉛2-エチルヘキサノエート；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、1,2-ジメチルイミダゾールおよびジアザビシクロオクタン；トリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、ジルコニウムブトキシドおよびチタンブトキシド；ならびにイオン性液状ホスホニウム塩；およびテトラデシル(トリヘキシル)ホスホニウムクロリドからなる群から選択され、そしてここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約 - 25 ~ 約 - 55 のピーク t_a

10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放射線硬化性一次被覆組成物であって：

- A) オリゴマー；
- B) 第一の希釈剤モノマー；
- C) 第二の希釈剤モノマー；
- D) 第三の希釈剤モノマー；
- E) 第一の光安定剤；
- F) 第一の光重合開始剤；
- G) 第二の光重合開始剤；
- H) 抗酸化剤；
- I) 第二の光安定剤；および
- J) 接着促進剤；

10

を含み、

前記オリゴマーが：

- i) ヒドロキシル含有アクリレート；
- ii) イソシアネート；
- iii) ポリエーテルポリオール；
- iv) 重合防止剤；
- v) 触媒；および
- vi) 希釈剤；

20

の反応生成物であり、

ここで、前記オリゴマーが少なくとも約 4000 g/mol から約 15,000 g/mol 以下までの数平均分子量を有し、そして

前記触媒が、ナフテン酸銅；ナフテン酸コバルト；ナフテン酸亜鉛；トリエチルアミン；トリエチレンジアミン；2-メチルトリエチレンアミン；ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカネート、CAS 34364-26-6；亜鉛ネオデカネート、CAS 27253-29-8；ジルコニウムネオデカネート、CAS 39049-04-2；および亜鉛2-エチルヘキサノエート、CAS 136-53-8；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、CAS 27176-87-0；およびメタンスルホン酸、CAS 75-75-2；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、1,2-ジメチルイミダゾール、CAS 1739-84-0；およびジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、CAS 280-57-9；およびトリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド、(テトラブチルジルコネート) CAS 1071-76-7；およびチタンブトキシド(テトラブチルチタネート) CAS 5593-70-4；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、CAS No. 374683-44-0；1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセレート、CAS No. 284049-75-8；およびN-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、CAS No. 125652-55-3；およびテトラデシル(トリヘキシル)ホスホニウムクロリド；からなる群から選択され、

30

40

そして

前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化された膜が、約 -25 ~ 約 -55 のピーク $\tan \delta Tg$ 、および約 0.85 MPa ~ 約 1.10 MPa の弾性率を有する、放射線硬化性一次被覆組成物。

【請求項 2】

光ファイバを被覆するための方法であって、

- a) ガラス線引タワーを運転してガラス光ファイバを製造する工程と；

50

b) 請求項 1 に記載の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆する工程とを含む方法。

【請求項 3】

前記ガラス線引タワーを、約 750 メートル/分～約 2100 メートル/分の間の線速度で運転して、ガラス光ファイバを製造する工程を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第一および第二の層を用いて被覆された線材であって、前記第一の層が、前記光ファイバの外側表面と接触状態にある、請求項 1 に記載の硬化された放射線硬化性一次被覆であり、前記第二の層が、前記一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、前記線材の上の前記硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85%、相対湿度 85% で 1 ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：

A) % R A U : 約 84% ～ 約 99% ;

B) インサイチュ弾性率 : 約 0.15 MPa ～ 約 0.60 MPa の間 ; および

C) チューブ Tg : 約 -25 ～ 約 -55

を有する、線材。

【請求項 5】

第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバであって、前記第一の層が、前記光ファイバの外側表面と接触状態にある、請求項 1 に記載の硬化された放射線硬化性一次被覆であり、前記第二の層が、前記一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、前記光ファイバの上の前記硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85%、相対湿度 85% で 1 ヶ月間エージングさせた後には以下の性質：

A) % R A U : 約 84% ～ 約 99% ;

B) インサイチュ弾性率 : 約 0.15 MPa ～ 約 0.60 MPa の間 ; および

C) チューブ Tg : 約 -25 ～ 約 -55

を有する、光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本特許出願は、以下の出願に対する優先権を主張するものである：同時係属中の米国仮特許出願第 60/874,731 号明細書、「B」ラディエーション・キュラブル・プライマリー・コーティング・フォア・オプティカル・ファイバ (B) Radiation Curable Primary Coating for Optical Fiber) (出願日 2006 年 12 月 14 日) ; (この特許を参照により本明細書に援用する)。

【0002】

[技術分野]

本発明は、光ファイバのための一次被覆として使用するための放射線硬化性被覆、前記被覆を用いて被覆された光ファイバ、ならびに被覆された光ファイバを調製するための方法に関する。

【0003】

[背景技術]

光ファイバは、典型的には、2 層以上の放射線硬化性被覆を用いて被覆される。それらの被覆は、典型的には、光ファイバに対して液状の形態で適用され、次いで放射線に暴露させて硬化させる。被覆を硬化させるために使用可能な放射線のタイプは、そのような被覆の 1 種または複数の放射線硬化性成分の重合を開始させることが可能なものとするべきである。そのような被覆を硬化させるのに好適な放射線は周知であって、紫外光線 (以後

10

20

30

40

50

「UV」)および電子ビーム(「EB」)が含まれる。被覆された光ファイバを調製するのに使用される被覆を硬化させるための好ましい放射線のタイプはUVである。

【0004】

光ファイバに直接接触する被覆は一次被覆と呼ばれ、その一次被覆を覆う被覆は二次被覆と呼ばれる。光ファイバを、放射線硬化性被覆をする当業者には、一次被覆が、二次被覆よりも軟らかであるのが有利であることは公知である。この配列をとることにより有利となるのは、マイクロバンドに対する抵抗性が向上することである。

【0005】

マイクロバンドは、数マイクロメートルの局所的な軸方向変位と数ミリメートルの空間波長を含む光ファイバにおける、シャープではあるが微視的な曲がりである。マイクロバンドは、熱応力および/または機械的な横力によってもたらされる。マイクロバンドが存在すると、その被覆された光ファイバの信号伝送性能が減衰される。減衰とは、光ファイバによって伝送される信号が低下することであって、望ましいものではない。比較的軟らかな一次被覆によって、光ファイバのマイクロバンドに対する抵抗性が得られ、それによって信号の減衰が最小化される。比較的硬い二次被覆によって、たとえば被覆されたファイバをリボン処理および/またはケーブル処理する際に加わるような取扱いの場合の力に対する抵抗性が得られる。

【0006】

上述した光ファイバのための一次被覆に使用するのに好適な放射線硬化性被覆には以下のものが含まれる。

【0007】

中国特許出願公開第CN16515331号明細書の「ラディエーション・ソリディフィケーション・ペイント・アンド・イツ・アプリケーション(Radiation Solidification Paint and Its Application)」(出願人:Shanghai Feikai Photoelectric)、発明者:Jibing LinおよびJinshan Zhang)には、オリゴマー、活性希釈剤、光重合開始剤、熱安定剤、選択的接着促進剤を含む放射線硬化性についての記述と特許請求があるが、ここで、そのオリゴマーの含量が20%~70%の間(重量基準、以下同様)、その他の成分の含量が30%~80%の間であり、そのオリゴマーが、(メタ)アクリレート化ポリウレタンオリゴマー、または(メタ)アクリレート化ポリウレタンオリゴマーと(メタ)アクリレート化エポキシオリゴマーとの混合物であり;ここで前記(メタ)アクリレート化ポリウレタンオリゴマーは、少なくとも以下の物質を使用して調製される:

(1)ポリウレタンポリオール、ポリアミドポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、炭化水素ポリオール、ポリシロキサンポリオール、同種または異種の2種以上のポリオールの混合物から選択される1種のポリオール;

(2)ジイソシアネートまたはポリイソシアネートの1種または複数の混合物;

(3)イソシアネートと反応することが可能な1個のヒドロキシルを含む(メタ)アクリレート化合物。

【0008】

中国特許出願公開第CN16515331号明細書の実施例3は、この公開特許出願の中で、放射線硬化性一次被覆として使用するのに適した放射線硬化性被覆の合成が記載されている唯一の実施例である。実施例3で合成された被覆は、1.6MPaの弾性率を有している。

【0009】

論文の「UV-キュアド・ポリウレタン-アクリリック・コンポジションズ・アズ・ハード・エクスターナル・レイヤーズ・オブ・トゥー-レイヤー・プロテクティブ・コーティングズ・フォア・オブティカル・ファイバーズ(UV-CURED POLYURETHANE-ACRYLIC COMPOSITIONS AS HARD EXTERN

10

20

30

40

50

AL LAYERS OF TWO-LAYER PROTECTIVE COATING
 GS FOR OPTICAL FIBERS) (著者: W. Podkoscienly
)およびB. Tarasiuk)、Polim. Tworz. Wielk、第41巻、第
 7/8号、p. 448~55、1996 (NDN-131-0123-9398-2)に
 はUV硬化されたウレタン-アクリルオリゴマーの合成の最適化ならびにそれらの光ファ
 イバのためのハード保護被覆としての使用に関する検討が記載されている。ポーランド製
 のオリゴエーテロール、ジエチレングリコール、トルレンジイソシアネート(アイゾシン
 (Izocyn) T-80)およびイソホロンジイソシアネートに加えて、ヒドロキシエ
 チルおよびヒドロキシプロピルメタクリレートを使用して合成が行われた。活性希釈剤(10
 ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび1,4-ブタンジオールア
 クリレート、またはそれらの混合物)および光重合開始剤としての2,2-ジメトキシ-
 2-フェニルアセトフェノンを、重合活性二重結合を有するこれらのウレタン-アクリル
 オリゴマーに添加した。その組成物に、酸素が存在しない雰囲気下でUV照射した。それ
 らの組成物のIRスペクトルを記録し、いくつかの物理的および化学的および機械的性質
 (密度、分子量、温度の関数としての粘度、屈折率、ゲル含量、ガラス転移温度、ショア
 ー硬度、ヤング率、引張強さ、破断時伸び、耐熱性、および水蒸気拡散係数)を、硬化前
 後に求めた。

【0010】

論文の「プロパティーズ・オブ・ウルトラバイオレット・キュラブル・ポリウレタン-
 アクリレーツ(PROPERTYIES OF ULTRAVIOLET CURABLE 20
 POLYURETHANE-ACRYLATES)」(著者: M. コシバ(M. Kos
 hiba)、K. K. S. ホワン(K. K. S. Hwang)、S. K. フォリー(S.
 K. Foley)、D. J. ヤルツソ(D. J. Yarusso)、およびS. L. クー
 パー(S. L. Cooper)、ジャーナル・オブ・マテリアル・サイエンス(J. Ma
 t. Sci.)、17、No. 5、1982年5月、p. 1447~58 (NDN-13
 1-0063-1179-2)には、イソホロンジイソシアネートおよびTDIをベース
 とするUV硬化されたポリウレタン-アクリレートの化学構造と物理的性質の間の関係に
 ついてなされた研究が記載されている。ソフトセグメント分子量と架橋剤を変化させて、
 その2種の系を調製した。動的機械試験結果から、ソフトセグメント分子量に依存して、
 1相または2相物質が得られるであろうことが判明した。後者が増える程、そのポリオール 30
 のTgは低温側にシフトした。N-ビニルピロリドン(NVP)またはポリエチレング
 リコールジアクリレート(PEGDA)のいずれかの使用量を増やすと、ヤング率および
 極限引張強さが増大した。NVP架橋によって2相物質の中の靱性が向上し、高温Tgピー
 クをより高い温度へとシフトさせたが、PEGDAではそれらの効果は認められなかつ
 た。その二つの系の引張物性は、一般的には、同等であった。

【0011】

典型的には、光ファイバ上で使用するための放射線硬化性被覆の製造においては、イソ
 シアネートを使用してウレタンオリゴマーを製造する。多くの文献、たとえば米国特許第
 7,135,229号明細書「ラディエーション-キュラブル・コーティング・コンポジ
 ション(RADIATION-CURABLE COATING COMPOSITION 40
 N)」(発行: 2006年11月14日、出願人DSM・IP・アセツツ・B.V.(D
 SM IP Assets B.V.))の、第7カラム、第10~32行には、当業者
 にウレタンオリゴマーの合成法を示す、以下のような教示がある: その発明の組成物の製
 造において使用するのに好適なポリイソシアネートは、脂肪族、脂環族または芳香族のい
 ずれであってもよく、たとえば以下のものが挙げられる: ジイソシアネートたとえば、2
 ,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,3-キシリ
 レンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイ
 ソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3
 ,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニ
 ルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4' 50

- ビフェニレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4 - シクロヘキシル)イソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2 - イソシアネート - エチル)フマレート、6 - イソプロピル - 1, 3 - フェニレンジイソシアネート、4 - ジフェニルプロパンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、および2, 5 (または6) - ビス(イソシアナトメチル) - ビシクロ[2.2.1]ヘプタン。これらのジイソシアネートの中では、2, 4 - トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、およびメチレンビス(4 - シクロヘキシルイソシアネート)が特に好ましい。これらのジイソシアネート化合物は、個別に使用することも、2種以上の組合せで使用することもできる。

10

【0012】

現在、多くの一次被覆が入手可能ではあるが、既存の被覆に関して、改良された製造および/または性能を与える新規な一次被覆が得られれば望ましい。

【0013】

[発明の概要]

本明細書において特許請求される発明の第一の態様は、放射線硬化性一次被覆組成物であるが、本組成物は、

- A) オリゴマー；
- B) 第一の希釈剤モノマー；
- C) 第二の希釈剤モノマー；
- D) 第三の希釈剤モノマー；
- E) 第一の光安定剤；
- F) 第一の光重合開始剤；
- G) 第二の光重合開始剤；
- H) 抗酸化剤；
- I) 第二の光安定剤；および
- J) 接着促進剤；

20

を含み、

ここで、前記オリゴマーが；

30

- i) ヒドロキシル含有アクリレート；
- ii) イソシアネート；
- iii) ポリエーテルポリオール；
- iv) 重合防止剤；
- v) 触媒；および
- vi) 希釈剤；

の反応生成物であり、

ここで、前記オリゴマーが、少なくとも約4000 g/molから約15,000 g/mol以下までの数平均分子量を有し、そして

前記触媒が、ナフテン酸銅；ナフテン酸コバルト；ナフテン酸亜鉛；トリエチルアミン；トリエチレンジアミン；2 - メチルトリエチレンアミン；ジブチルスズジラウレート；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカネート、CAS 34364 - 26 - 6；亜鉛ネオデカネート、CAS 27253 - 29 - 8；ジルコニウムネオデカネート、CAS 39049 - 04 - 2；および亜鉛2 - エチルヘキサノエート、CAS 136 - 53 - 8；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、CAS 27176 - 87 - 0；およびメタンスルホン酸、CAS 75 - 75 - 2；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、1, 2 - ジメチルイミダゾール、CAS 1739 - 84 - 0；およびジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、CAS 280 - 57 - 9；およびトリフェニルホスフィン；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコ

40

50

ニウムブトキシド、(テトラブチルジルコネート)CAS 1071-76-7; およびチタンブトキシド(テトラブチルチタネート)CAS 5593-70-4; ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、CAS No. 374683-44-0; 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、CAS No. 284049-75-8; およびN-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、CAS No. 125652-55-3; およびテトラデシル(トリヘキシル)ホスホニウムクロリド; からなる群から選択され、

そして

ここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約 - 25 ~ 約 - 55 のピーク $\tan \delta$ と、約 0.85 MPa ~ 約 1.10 MPa の弾性率とを有する。

【0014】

特許請求の範囲に記載の本発明の第二の態様は、光ファイバを被覆するための方法であって、

a) ガラス線引タワーを運転してガラス光ファイバを製造する工程と;

b) 特許請求の範囲に記載の本発明の第一の態様の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆させる工程と

を含む方法である。

【0015】

特許請求の範囲に記載の本発明の第三の態様は、光ファイバを被覆するための方法であって、

a) ガラス線引タワーを、約 750 メートル/分 ~ 約 2100 メートル/分の間の線速度で運転して、ガラス光ファイバを製造する工程と;

b) 特許請求の範囲に記載の本発明の第一の態様の放射線硬化性一次被覆組成物を用いて前記ガラス光ファイバを被覆させる工程と

を含む方法である。

【0016】

本明細書において特許請求される発明の第四の態様は、第一および第二の層を用いて被覆された線材であって、

ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の第一の態様の、硬化された放射線硬化性一次被覆組成物であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、

その線材の上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85、相対湿度85%で1ヶ月間エージングさせた後には以下の性質:

A) %RAU: 約84% ~ 約99%;

B) インサイチュ弾性率: 約0.15 MPa ~ 約0.60 MPaの間; および

C) チューブTg: 約 - 25 ~ 約 - 55、

を有し、

ここで、その硬化可能な一次被覆が前述の放射線硬化性一次被覆組成物である。

【0017】

本発明のさらなる態様では、第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバが提供されるが、

ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、

その光ファイバの上の硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85、相対湿度85%で1ヶ月間エージングさせた後には以下の性質:

A) %RAU: 約84% ~ 約99%;

B) インサイチュ弾性率: 約0.15 MPa ~ 約0.60 MPaの間; および

10

20

30

40

50

C) チューブ T g : 約 - 25 ~ 約 - 55

を有する。

【 0 0 1 8 】

[発明の詳細な説明]

本特許出願の全体を通して、以下の略称は、次に示される意味を有する。

【 0 0 1 9 】

【 表 1 】

A-189	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ゼネラルエレクトリック(General Electric)から入手可能	10
BHT	2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フィッツ・ケム(Fitz Chem)から入手可能	
CAS	ケミカル・アブストラクト(Cheical Abstract)登録番号を表す	
チバキュア (Chivacure)184	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、カイトック(Chitech)から入手可能	
チバキュア TPO	2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、カイトックから入手可能	20
HEA	ヒドロキシエチルアクリレート、BASF から入手可能	
イルガノックス (Irganox)1035	チオジエチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)、チバ(Ciba)から入手可能	
ロウイライト (Lowilite)20	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、グレート・レークス・ケミカル(Great Lakes Chemical)から入手可能	
P2010	ポリプロピレングリコール(2000 MW)、BASF から入手可能	30
SR349 BPAEDA	エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、サートマー(Sartomer)から入手可能	
SR395	イソデシルアクリレート、サートマーから入手可能	
SR504D	エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、サートマーから入手可能	
IPDI	イソホロンジイソシアネート、バイエル(Bayer)から入手可能	40
TDI	トルエンジイソシアネートの2,4-および2,6-異性体の80/20ブレンド物、BASFから入手可能	
TDS	トルエンジイソシアネートの100%2,4-異性体、バイエルから入手可能	
チヌビン (Tinuvin)123	N-置換ヒンダードアミン、チバから入手可能	

【 0 0 2 0 】

本発明の一つの態様は、放射線硬化性一次被覆組成物であって、

A) オリゴマー；

B) 第一の希釈剤モノマー；

C) 第二の希釈剤モノマー；

D) 第三の希釈剤モノマー；

E) 第一の光安定剤；

F) 第一の光重合開始剤；

G) 第二の光重合開始剤；

H) 抗酸化剤；

I) 第二の光安定剤；および

J) 接着促進剤；

を含み、

ここで、前記オリゴマーが：

i) ヒドロキシル含有アクリレート；

ii) イソシアネート；

iii) ポリエーテルポリオール；

10

20

30

40

50

i v) 重合防止剤 ;

v) 触媒 ; および

v i) 希釈剤 ;

の反応生成物であり、

ここで、前記オリゴマーが、少なくとも約 4000 g/mol から約 $15,000 \text{ g/mol}$ 以下までの数平均分子量を有し、そして

前記触媒が、ナフテン酸銅 ; ナフテン酸コバルト ; ナフテン酸亜鉛 ; トリエチルアミン ; トリエチレンジアミン ; 2 - メチルトリエチレンアミン ; ジブチルスズジラウレート ; 金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば、オルガノビスマス触媒たとえば、ビスマスネオデカノエート ; 亜鉛ネオデカノエート ; ジルコニウムネオデカノエート ; 亜鉛 2 - エチルヘキサノエート ; スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸 ; アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、1, 2 - ジメチルイミダゾールおよびジアザピシクロオクタン ; トリフェニルホスフィン ; ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、ジルコニウムブトキシドおよびチタンブトキシド ; ならびにイオン性液状ホスホニウム塩 ; およびテトラデシル (トリヘキシル) ホスホニウムクロリドからなる群から選択され、

そして

ここで、前記放射線硬化性一次被覆組成物の硬化膜が、約 - 25 ~ 約 - 55 のピーク $\tan \delta T_g$ と、約 0.85 MPa ~ 約 1.10 MPa の弾性率とを有する。

【0021】

本発明のオリゴマーは、(メタ)アクリレート基、ウレタン基、および主鎖を含む、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーである。「(メタ)アクリレート」という用語には、アクリレートのみならず、メタクリレート官能性も含まれる。主鎖は、ポリオールを使用することから導入され、ポリオールをジイソシアネート、ならびにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、好ましくはヒドロキシエチルアクリレートと反応させる。

【0022】

望ましくは、オリゴマーを、ヒドロキシル含有アクリレート(HEA) ; イソシアネート(芳香族イソシアネート、TDIまたはTDS) ; ポリエーテルポリオール(アクレイム(Accclaim) 4200) ; 重合防止剤(BHT) ; 触媒(DBTDL) ; および反応性モノマー希釈剤(SR395)を反応させることにより調製する。

【0023】

そのオリゴマーを調製するのに有用なヒドロキシル含有(メタ)アクリレート成分は、好適であればいかなるタイプのものでよいが、望ましくは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートたとえばヒドロキシエチルアクリレート(HEA)であるか、またはポリプロピレングリコールモノアクリレート(PPA6)、トリプロピレングリコールモノアクリレート(TPGMA)、カプロラクトンアクリレート、およびペンタエリスリトールトリアクリレート(たとえば、SR-444)からなる群から選択されるアクリレートである。HEAが好ましい。

【0024】

オリゴマーを調製する場合には、そのアクリレート成分をオリゴマー反応混合物に各種適切な、すべて、オリゴマー反応剤混合物の重量を基準にして、望ましくは約 0.2 重量% ~ 約 25 重量%、より望ましくは約 0.6 重量% ~ 約 10 重量%、好ましくは約 1 重量% ~ 約 5 重量%の量で添加してもよい。

【0025】

そのイソシアネートは、好適であればいかなるタイプのものでよく、たとえば、芳香族または脂肪族であるが、望ましくは 2, 4 - TDI と、場合によっては、2, 6 - TDI とが挙げられる。イソシアネートの、好ましくは少なくとも約 90 重量%、より好ましくは少なくとも約 95 重量%、最も好ましくは少なくとも約 99 重量%が、TDI の 100% 2, 4 - 異性体(TDS)である。

【0026】

オリゴマーを調製する場合には、イソシアネート成分をオリゴマー反応混合物に、すべてオリゴマー混合物の重量パーセントを基準にして、約 0.4 重量% ~ 約 9.6 重量%、望ましくは約 1.2 重量% ~ 約 8.8 重量%、好ましくは約 2 ~ 約 8 重量% の範囲の量で添加してもよい。

【0027】

オリゴマーの調製においては、各種のポリオールを使用することができる。好適なポリオールの例は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、アクリルポリオールなどである。それらのポリオールは、別々に使用しても、あるいは 2 種以上の組合せで使用してもよい。それらのポリオールの構造単位を重合させる方法には何も特別な制限はなく、ランダム重合、ブロック重合、またはグラフト重合のいずれを用いてもよい。

10

【0028】

オリゴマーを調製するために使用するのに適したポリオールの分子量は、約 1,000 以上、望ましくは約 1500 以上、さらにより望ましくは約 2000 以上としてもよい。MW は、望ましくは約 8,000 以下、より望ましくは約 6,000 以下としてもよい。

【0029】

好適なポリオールおよびヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートの例は、国際公開第 00/18696 号パンフレットに開示されている（この特許を参照により本明細書に援用する）。ポリプロピレングリコール（MW = 4,200）（たとえば、アクレイム 4200、バイエルから入手可能）を使用するのが好ましい。

20

【0030】

オリゴマーを調製する場合には、ポリオール成分をオリゴマー反応混合物に対して、各種好適な量、すべてオリゴマー混合物の重量パーセントを基準にして望ましくは約 4.4 重量% ~ 約 9.0 重量%、より望ましくは約 5.0 重量% ~ 約 8.4 重量%、好ましくは約 5.5 ~ 約 7.5 重量% の範囲の量で添加してもよい。

【0031】

反応性モノマー（希釈剤と呼ぶこともある）もまた、オリゴマーを調製するために使用する反応性組成物の中に存在させてもよい。各種の希釈剤が当業者には公知であり、オリゴマーを調製するのに使用できるものを非限定的に挙げれば、以下のものがある：アルコキシル化アルキル置換フェノールアクリレート、たとえばエトキシル化ノニルフェノールアクリレート（ENPA、たとえば、フォトマー（Photomer）4066、コグニス（Cognis）から入手可能）、プロポキシル化ノニルフェノールアクリレート（PNPA）、ビニルモノマーたとえば、ビニルカプロラクタム（nVC）、イソデシルアクリレート（IDA、たとえば、SR395、サートマーから入手可能）、2-エチルヘキシルアクリレート（EHA）、ジエチレングリコールエチル-ヘキシルアクリレート（DEGEHA）、イソボルニルアクリレート（IBOA）、トリプロピレングリコールジアクリレート（TPGDA）、ヘキサジオールジアクリレート（HDDA）、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）、アルコキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート、およびアルコキシル化ビスフェノール A ジアクリレートたとえばエトキシル化ビスフェノール A ジアクリレート（EO-BPADA）。イソデシルアクリレート（たとえば、SR395、サートマーから入手可能）を希釈剤として使用するのが好ましい。

30

40

【0032】

オリゴマーを調製する場合には、希釈剤モノマー成分を、オリゴマー反応混合物に、各種適切な量、すべて、オリゴマー反応剤混合物の重量を基準にして、望ましくは約 4 重量% ~ 約 8.4 重量%、より望ましくは約 4.5 重量% ~ 約 7.7 重量%、より好ましくは約 5 ~ 約 7 重量% の量で添加するがよい。

【0033】

そのオリゴマーを得る反応においては、ウレタン化触媒を使用してもよい。光ファイバのための放射線硬化性被覆に使用するためのウレタンベースのオリゴマーの合成法におけ

50

る触媒は、当業者には公知である。好適な触媒は、ナフテン酸銅；ナフテン酸コバルト；ナフテン酸亜鉛；トリエチルアミン；トリエチレンジアミン；2-メチルトリエチレンアミン；ジブチルスズジラウレート（DBTDL）；金属カルボキシレート、非限定的に挙げれば：たとえば、オルガノビスマス触媒たとえばビスマスネオデカノエート、CAS 4364-26-6；亜鉛ネオデカノエート、CAS 27253-29-8；ジルコニウムネオデカノエート、CAS 39049-04-2；および亜鉛2-エチルヘキサノエート、CAS 136-53-8；スルホン酸、非限定的に挙げれば、たとえばドデシルベンゼンスルホン酸、CAS 27176-87-0；およびメタンスルホン酸、CAS 75-75-2；アミノまたは有機塩基触媒、非限定的に挙げれば、たとえば、1,2-ジメチルイミダゾール、CAS 1739-84-0（極めて弱い酸）；およびジアザビスクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）、CAS 280-57-9（強酸）；およびトリフェニルホスフィン（TPP）；ジルコニウムおよびチタンのアルコキシド、非限定的に挙げれば、たとえばジルコニウムブトキシド、（テトラブチルジルコネート）CAS 1071-76-7；およびチタンブトキシド（テトラブチルチタネート）CAS 5593-70-4；ならびにイオン性液状ホスホニウム、イミダゾリウム、およびピリジニウム塩、非限定的に挙げれば、たとえば、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、CAS No. 374683-44-0；1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、CAS No. 284049-75-8；およびN-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、CAS No. 125652-55-3；およびテトラデシル（トリヘキシル）ホスホニウムクロリド、サイホシル（Cyplosil）101として市販されているものからなる群から選択される。

10

20

【0034】

好ましい触媒はDBTDLである。

【0035】

触媒は遊離状態、可溶性状態および均質状態のいずれでも使用してよいし、あるいは不活性薬剤たとえばシリカゲルもしくはジビニル架橋強度架橋樹脂につなぎとめて、不均質な状態で使用し、オリゴマー合成が完了したところで濾過してもよい。

【0036】

オリゴマーを調製する場合には、触媒成分をオリゴマー反応混合物に、各種適切な量、望ましくは約0.036重量%～約0.072重量%、好ましくは約0.03～約0.06重量%の量で添加してもよい。

30

【0037】

オリゴマーの調製は、反応の間にアクリレートが重合するのを防止するのに使用される重合防止剤の存在下を実施する。各種の重合防止剤が当業者には公知であり、オリゴマーを調製する際に使用できるが、そのようなものを非限定的に挙げれば以下のものがある：ブチル化ヒドロキシルエン（BHT）、ヒドロキノンおよびそれらの誘導体たとえば、メチルエーテルヒドロキノンおよび2,5-ジブチルヒドロキノン；3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシルエン；メチル-ジ-tert-ブチルフェノール；2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなど。好ましい重合防止剤はBHTである。

40

【0038】

オリゴマーを調製する場合には、重合防止剤成分を、オリゴマー反応混合物に、各種適切な量、望ましくは約0.04重量%～約0.24重量%、より望ましくは約0.045重量%～約0.22重量%、好ましくは約0.05～約0.20重量%の量で添加してもよい。

【0039】

オリゴマーの調製は、各種適切なプロセスで実施させることができるが、アウトサイド-イン合成法によって進行させるのが好ましく、その場合、ポリイソシアネート成分をアクリレートと反応させ、それに続けてその得られた反応生成物をポリオールと反応させる。さらに詳しくかつ好ましくは、イソシアネートの幾分か、重合防止剤とウレタン化触媒をよく混合しておいてから、アクリレート（たとえば、HEA）を調節しながら添加し

50

て、反応温度が40を超えないようにする。アクリレート成分の残りとポリオールを添加した後、その反応が完結するまで進行させる。

【0040】

一般的には、オリゴマーの反応は、約10～約90、好ましくは約30～約80の温度で実施する。

【0041】

本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約4000g/molの数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約5000g/molの数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の一つの実施態様では、少なくとも約6000g/molの数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。

10

【0042】

本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約15,000g/mol以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約10000g/mol以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。本明細書において特許請求される発明の実施態様では、約9000g/mol以下の数平均分子量を有するオリゴマーが含まれる。

【0043】

オリゴマーが調製されたら、放射線硬化性組成物を調製することができる。硬化可能な組成物中のオリゴマーの量は、目的とする性質に応じて変化させることができるが、放射線硬化性組成物の重量パーセントを基準にして、望ましくは約59.2重量%～約88.8重量%の範囲、好ましくは約74重量%である。

20

【0044】

硬化可能な組成物に対して、1種または複数の反応性モノマー希釈剤を添加してもよい。上述したように、そのような希釈剤は当業者には周知である。望ましくは少なくとも2種、より望ましくは少なくとも3種の希釈剤を、硬化可能な組成物の中に存在させる。望ましくは、その希釈剤には、SR504D、SR349、およびSR395を、好ましくはほぼ同じ量で組み合わせたものが含まれる。使用する場合、すべて硬化可能な組成物の重量を基準にして、SR504Dを約8重量%～約12重量%で存在させ、SR349を約3～約7重量%存在させ、SR395を約4～約8重量%の量で存在させる。

30

【0045】

硬化可能な組成物にはさらに、多くのその他の成分たとえば光安定剤などを含んでいるのが望ましい。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、光安定剤は、硬化可能な組成物の約0.01重量%～約2重量%の範囲の量で含まれるようにすべきである。2種のそのような安定剤を使用するのが望ましく、第一の光安定剤を約0.2～約0.6重量%の量で存在させ、第二の光安定剤を約0.05～約0.25重量%の量で存在させる。第一の安定剤がチヌビン123であるのが好ましいが、それに対して第二の安定剤はロウィライト20であるのが好ましい。

【0046】

硬化可能な組成物には、望ましくは、1種または複数の光重合開始剤を含んでもよい。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、光重合開始剤は、硬化可能な組成物の約1重量%～約8重量%の範囲の量で含まれるようにすべきである。2種のそのような光重合開始剤を、第一の光重合開始剤を約0.5～約3重量%の量で、そして第二の光重合開始剤を約0.5～約3重量%で使用するのが望ましい。第一の光重合開始剤をチバキュアTPOとするのが好ましく、それに対して第二の光重合開始剤をチバキュア184とするのが好ましい。

40

【0047】

硬化可能な組成物において使用可能なさらなる成分は、抗酸化剤である。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、抗酸化剤成分は、硬化可能な組成物の約0.5～約3重量%の範囲、より好ましくは約1.5重量%までの量で加えるべきである

50

。抗酸化剤がイルガノックス 1035 であるのが好ましい。

【0048】

硬化可能な組成物中に含まれているのが望ましいまた別な成分は接着促進剤であるが、これはその名が示す通り、硬化された被覆の光ファイバへの接着性を向上させる。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、その接着促進剤は、硬化可能な組成物の約 0.5 重量%～約 2 重量%の範囲の量で加えるのがよい。硬化可能な組成物中に含まれているのが望ましいまた別な成分は接着促進剤であるが、これはその名が示す通り、硬化された被覆の光ファイバへの接着性を向上させる。そのような成分は当業者には周知である。存在させるならば、その接着促進剤は、硬化可能な組成物の約 0.2 重量%～約 2 重量%、望ましくは約 0.8～約 1.0 重量%の範囲の量で存在させるのがよい。接着促進剤が A-189 であれば好ましい。

10

【0049】

本発明の一つの好ましい態様においては、そのオリゴマーは以下の成分から調製してもよい：

ヒドロキシ含有アクリレート（たとえば、HEA）： 約 1～約 5 重量%

イソシアネート（たとえば、TDS）： 約 2～約 8 重量%

ポリオール（たとえば、アクレイム 4200）： 約 55～約 75 重量%

重合防止剤（たとえば、BHT）： 約 0.05～約 0.20 重量%

触媒（たとえば、DBTDL）： 約 0.030～約 0.060 重量%

希釈剤（たとえば、SR395）： 約 5～約 7 重量%

20

例示した配合はすべて正確であるかどうかをチェックし、全部の成分を合計して 100% となるようにしなければならない。

【0050】

本発明の実施例は、以下のようにして得ることができる。

【0051】

【表 2】

一次被覆オリゴマー	重量%	重量%	重量%
	実施例 1	実施例 2	実施例 3
ヒドロキシ含有アクリレート(HEA)	1.84	1.84	1.84
イソシアネート(TDS)	4.14	4.14	4.14
アクレイム(Acclaim)4200	62.11	62.11	62.11
BHT	0.061	0.061	0.061
DBTDL	0.034	0.034	0.034
SR395	5.81	5.81	5.81

30

放射線硬化性被覆組成物

	重量%	重量%	重量%
一次被覆オリゴマー	74	75	76
希釈剤モノマー(SR504D)	約 10.4 重量%	10.4	10.4
希釈剤モノマー(SR349)	約 5.0 重量%	5.0	5.0
希釈剤モノマー(SR395)	約 6.0 重量%	6.0	6.0
第一の光重合開始剤(チバキュア TPO)	0.30	0.30	0.30
第二の光重合開始剤(チバキュア 184)	1.00	1.00	1.00
抗酸化剤(イルガノックス 1035)	0.75	0.75	0.75
第一の光安定剤(チヌビン 123)	0.4	0.4	0.4
第二の光安定剤(ロウイライト 20)	0.15	0.15	0.15
接着促進剤(A-189)	1.0	2.0	3.0

40

50

【 0 0 5 2 】

本明細書において特許請求される発明の一次被覆を以下においてはB J 一次被覆と呼ぶこととする。

【 0 0 5 3 】

一次被覆を調製した後で、光ファイバの表面上に直接それを適用してよい。線引は、ウェットオンドライ・モードまたはウェットオンウェット・モードのいずれかを用いて実施する。ウェットオンドライ・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いで放射線を照射してその液状の一次被覆を硬化させて線材上の固体層とすることを意味している。一次被覆を硬化させた後に、二次被覆を適用し、次いで同様にして硬化させる。ウェットオンウェット・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いで二次被覆をウェットで適用し、次いで一次被覆と二次被覆の両方を硬化させる。

10

【 0 0 5 4 】

硬化をもたらすのに適用する好適な放射線は、紫外線である。

【 0 0 5 5 】

二次被覆が着色せずにクリアであるならば、インキ被覆層をその上に適用してもよい。二次被覆が着色しているならば、インキ被覆層は、典型的には二次被覆の上には適用しない。インキ被覆が適用されるか否かに関わらず、複数の被覆されたファイバを隣り合わせてリボンアセンブリーの中に並べ、それに対して放射線硬化性マトリックス被覆を適用して、複数のファイバをそのリボンアセンブリーの中で所定の位置に固定するのが、一般的な方法である。

20

【 0 0 5 6 】

以下の実施例を用いて本発明をさらに説明するが、それらが本発明の範囲を限定すると考えてはならないことは言うまでもない。

【 0 0 5 7 】

[実施例]

[引張強さ、伸びおよび弾性率の試験方法]

光ファイバのための放射線硬化性二次被覆の硬化させたサンプルの引張物性（引張強さ、破断時伸びパーセント、および弾性率）は、引張強さ、破断時伸びパーセント、および割線またはセグメント弾性率の値を出せる適切なパソコンとインストロン（Instron）ソフトウェアを備えた、万能試験機、インストロンモデル4201を使用して、膜について試験する。フュージョン（Fusion）UV処理機を使用して、材料の75- μ m膜を硬化させることによって、試験のためのサンプルを調製する。サンプルは、窒素雰囲気中1.0 J/cm²で硬化させる。幅0.5インチ、長さ5インチの試験片を、その膜から切り出す。それぞれの試験片の正確な厚みを、マイクロメーターを用いて測定する。比較的にかんたかい被覆（たとえば、弾性率が約10 MPa未満のもの）の場合には、被覆をドローダウンし、ガラスプレートの上で硬化させ、そのガラスプレートからメスを用いて個々の試験片を切り出す。インストロンで2ポンドのロードセルを用い、弾性率は、応力-歪みプロットの2.5%伸びのところで最小二乗法を用いて計算する。硬化させた膜は、 23 ± 1 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ で、約16~約24時間コンディショニングさせてから、試験にかける。

30

40

【 0 0 5 8 】

比較的にかんたかい被覆の場合には、その被覆をマイラー（Mylar）フィルムの上でドローダウンし、トゥイング・アルバート（Thwing Albert）0.5インチ精密サンプルカッターを用いて試験片を切り出す。インストロンでは20ポンドのロードセルを使用し、2.5%伸びのところでその点の割線から弾性率を計算する。硬化させた膜は、 23 ± 1 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ で、16時間コンディショニングさせてから、試験にかける。試験片の試験をする場合、そのゲート長さが2インチであり、クロスヘッド速度が1.00インチ/分である。すべての試験は、 23 ± 1 の温度および $50 \pm 5\%$ の相対湿度で実施する。すべての測定値は、少なくとも6個の試験片の平均値から求める。

【 0 0 5 9 】

50

[DMA試験方法]

それらの試験サンプルについて、レオメトリック・サイエンティフィック・インコーポレーテッド(Rheometric Scientific Inc.)製のRSA-II装置を用いて、動的機械分析(DMA)を実施する。独立膜試験片(典型的には、長さ約36mm、幅12mm、厚み0.075mm)を、装置のグリップに取り付けて、温度をまず80とし、その温度で約5分間維持する。80における後者の保持時間(soak period)の間に、サンプルを元の長さから約2.5%延伸させる。この時間の間にさらに、そのサンプルの素性、その寸法、および具体的な試験方法についての情報を、接続したパソコンにインストールしてあるソフトウェア(RSI・オーケストレーター(RSI Orchestrator))に入力する。

10

【0060】

すべての試験は、周波数1.0ラジアン、2ステップでの動的温度ステップ法を用い、保持時間5~10秒、初期歪み約0.001($\Delta L/L$)で実施し、自動張力(autotension)および自動歪み(autostrain)オプションを作動させる。自動張力は、試験の間ずっとサンプルが張力条件下に保持されるように設定し、自動歪みは、サンプルがガラス転移を通り過ぎて、軟らかくなったときに歪みの増大を許すように設定する。5分間の保持時間が経過した後、サンプルオープンの中の温度を20ステップで下げて、出発温度典型的には-80または-60に到達させる。試験を開始する前に、試験の最終温度をソフトウェアに入力しておいて、サンプルのデータが、ガラス領域から、転移領域を通過して、ゴム領域の中にまで広がるようにする。

20

【0061】

試験をスタートさせ、完了するまで進行させる。試験が終了した後に、引張貯蔵弾性率 $=E'$ 、引張損失弾性率 $=E''$ 、および $\tan \delta$ のすべて温度に対してのグラフが、コンピュータのスクリーン上に現れる。それぞれの曲線のデータポイントを、ソフトウェア中のプログラムを使用して平滑化させる。このプロットで、ガラス転移を表す3つの点を同定する：

- 1) $E' = 1000 \text{ MPa}$ となる温度；
- 2) $E' = 100 \text{ MPa}$ となる温度；
- 3) $\tan \delta$ 曲線におけるピーク温度。 $\tan \delta$ 曲線に二つ以上のピークが含まれている場合には、それぞれの温度を測定する。そのグラフから得られるもう一つの数値が、ゴム領域における E' の最小値である。この値は、平衡弾性率 E_0 として報告される。

30

【0062】

[ドライおよびウェット接着性試験方法の測定]

ドライおよびウェット接着性の測定は、インストロンモデル4201万能試験機を使用して実施する。75 μm の膜を、研磨したTLCガラスプレートの上にドロダウンさせ、フュージョンUV処理機を用いて硬化させる。サンプルは、窒素雰囲気中1.0J/cm²で硬化させる。それらのサンプルは、温度23 $\pm$ 1、相対湿度50 $\pm$ 5%で7日間かけてコンディショニングする。コンディショニングをした後、ドロダウンの方向に、メスを用いて長さ6インチ、幅1インチの8個の試験片を切り出す。試験片の4個にはタルクの薄い層を適用する。それぞれのサンプルの端から1インチを、ガラスから折り返す。ガラスを、インストロン上の水平支持部に固定し、試験片の端部をその支持部に取り付けたプーリーに貼り付け、クロスヘッドの直下に位置させる。線材をサンプルの折り返した末端に取付け、試験片に沿わせてから、プーリーを通過させて試験片とは直角の方向に走らせる。その線材の自由端を、インストロンの上側のジョーにくわえさせてから、運転を始める。その試験は、平均の力の値(単位：g力/インチ)が比較的一定になるまで続ける。クロスヘッド速度は10インチ/分である。ドライ接着性は4個の試験片についての平均値である。次いで、残りの4個の試験片を、23 $\pm$ 1、相対湿度95 $\pm$ 5%で24時間かけてコンディショニングする。ポリエチレン/水スラリーの薄い層をその試験片の表面に付着させる。次いで、先のパラグラフと同様にして試験する。ウェット接着性は4個の試験片についての平均値である。

40

50

【 0 0 6 3 】

[水感受性試験方法]

組成物の層を硬化させて、UV硬化させた被覆のテストストリップ（1.5インチ×1.5インチ×0.6ミル）を得る。そのテストストリップを秤量し、脱イオン水を入れたバイアルの中に入れ、次いでそれを23で3週間保存する。たとえば、30分間、1時間、2時間、3時間、6時間、1日間、2日間、3日間、7日間、14日間、および21日間のように、一定の間隔を置いて、テストストリップをバイアルから取り出し、紙タオルを用いて穏やかにたたいて乾燥させ、再秤量する。水吸収パーセントを、 $100 \times (\text{浸漬後重量} - \text{浸漬前重量}) / (\text{浸漬前重量})$ として報告する。ピーク水吸収は、3週間の浸漬期間の間に到達した最高の水吸収値である。3週間の期間が終了したら、そのテストストリップを60のオープン中で1時間乾燥させ、デシケータ中で15分間冷却し、再秤量する。水抽出可能物パーセントを、 $100 \times (\text{浸漬前重量} - \text{乾燥後重量}) / (\text{浸漬前重量})$ として報告する。水感受性を、 $|\text{ピーク水吸収}| + |\text{水抽出可能物}|$ として報告する。3本のテストストリップについて試験して、試験の精度を改良する。

10

【 0 0 6 4 】

[屈折率試験方法]

硬化させた組成物の屈折率は、ベッケ線（Becke Line）法で求めるが、この方法では、硬化させた組成物の細かく切断したストリップの屈折率を、既知の屈折特性を有する浸液と一致させることが必要である。その試験は、589nmの波長を有する光を用い、顕微鏡下23で実施する。

20

【 0 0 6 5 】

[粘度試験方法]

粘度は、フィジカ・MC10・ビスコメーター（Physica MC10 Viscometer）を使用して測定する。試験サンプルをチェックして、もしも過剰の量の気泡が存在しているようならば、それらの気泡のほとんどを除去するための工程を採用する。この段階では全部の気泡を除去することは必ずしも必要ではないが、それは、サンプルを取り付ける操作でも幾分かの気泡が生じるからである。装置を従来のZ3システムに設定し、それを使用する。サンプルを使い捨てのアルミニウムカップの中に、シリンジを用いて、 17 cm^3 秤り込む。カップの中のサンプルをチェックして、過剰の量の気泡が含まれているようならば、それを直接的な手段たとえば遠心分離を用いるか、あるいは十分な時間をかけて、液体本体から気泡を逃げ出すようにして、気泡を除去する。液体の表面上の気泡は問題とはならない。測定用カップ中の液体の中にボブを穏やかに下げていき、そのカップとボブを装置に取り付ける。5分間待って、サンプルの温度が循環液の温度と平衡に達するようにする。次いで、所望の剪断速度が得られるように、回転速度を所望の値に設定する。所望の値の剪断速度は、予想されるサンプルの粘度範囲から、当業者ならば容易に求めることができる。剪断速度は典型的には、 50 sec^{-1} または 100 sec^{-1} である。計器盤が粘度の値を示すが、その粘度の値が15秒間ほとんど変化しない（相対変動2%未満）場合には、その測定を完了させる。そうでない場合には、温度がまだ平衡値に達していないか、あるいはその物質が剪断によって変化を受けている可能性がある。後者の場合には、サンプルの粘度的性質を規定するために、剪断速度を変化させてさらに試験をする必要がある。結果は、3個の試験サンプルの平均粘度値として報告する。結果は、センチポアズ（cps）またはミリパスカル・秒（mPa・s）のいずれかの単位で報告する。

30

40

【 0 0 6 6 】

本明細書において特許請求される発明の組成物を2バッチ作成し、試験する。

【 0 0 6 7 】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2
粘度、mPa・s、25℃	5850	5600
引張強さ、MPa	0.85	0.66
伸び、%	179	151
弾性率、MPa	0.98	0.96
1000 MPa における E' (°C)	-58.9	-59.0
100 MPa における E' (°C)	-50.8	-50.4

10

【0068】

B J 一次被覆の場合、前記放射線硬化性一次被覆組成物の一つの実施態様の硬化させた膜は、約 - 25 ~ 約 - 55 のピーク $\tan \delta T_g$ を有している。前記放射線硬化性一次被覆組成物のまた別な実施態様は、約 - 35 ~ 約 - 55 のピーク $\tan \delta T_g$ を有している。前記放射線硬化性一次被覆組成物のまた別な実施態様は、約 - 40 ~ 約 - 55 のピーク $\tan \delta T_g$ を有している。

【0069】

B J 一次被覆の場合、前記一次被覆組成物の一つの実施態様の硬化させた膜は、約 0 . 85 MPa ~ 約 1 . 10 MPa の弾性率を有している。前記放射線硬化性一次被覆組成物のまた別な実施態様は、約 0 . 90 MPa ~ 約 1 . 00 MPa の弾性率を有している。

20

【0070】

[線引タワーシミュレーター実施例]

[線引タワーシミュレーター試験方法および例]

[試験方法]

[一次被覆におけるアクリレート不飽和反応 % (% R A U 一次試験方法として省略)]

光ファイバまたは金属線材の上の内側の一次被覆の上での硬化度を、ダイヤモンド A T R 付属品を使用した F T I R によって測定する。F T I R 装置パラメータは次の通りである：コアダッドスキャン 100、解像度 4 cm^{-1} 、D T G S 検出器、スペクトル範囲 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 、信号対ノイズ比を改良する目的でデフォルトのミラー速度を約 25 % 抑制。二つのスペクトルが必要であって、その一つは、ファイバまたは線材の被覆に相当する未硬化の液状被覆のスペクトルであり、もう一つは、ファイバまたは線材の内側の一次被覆のスペクトルである。コンタクトセメントの薄膜を、3ミルのマイラーフィルムの 1 インチ平方の小片の中央部分に塗りつける。そのコンタクトセメントが粘着性となってから、光ファイバまたは線材の小片をその中にいれる。そのサンプルを低倍率の光学顕微鏡の下に置く。ファイバまたは線材の上の被覆を、鋭利なメスを使用してガラスまでスライスする。次いでその被覆を、ファイバまたは線材の上側で長さ方向に約 1 センチメートルの切り目を入れて、その切断が滑らかであること、および外側の被覆が一次被覆の中に折り込まれていないことを確認する。次いで、その被覆をコンタクトセメントの上に広げて、ガラスまたは線材に隣り合う一次被覆がフラットな膜として暴露されるようにする。ガラスファイバまたは線材を、一次被覆が暴露されている領域から取り去る。

30

40

【0071】

液状の被覆のスペクトルは、被覆を用いてダイヤモンド表面を完全に覆った後で得られる。その液状物は、可能であるならば、ファイバまたは線材を被覆するために用いたのと同じのパッチとするべきであるが、最低限の条件としても、同一の配合物でなければならない。スペクトルの最終的なフォーマットは、吸光度とするべきである。マイラーフィルムの上に暴露された一次被覆を、ファイバまたは線材の軸が赤外線光束の方向と平行になるようにして、ダイヤモンドの中心部の上に載せる。サンプルの後ろから圧力をかけて、結晶に良好な密着性が得られるようにするべきである。得られるスペクトルに、コンタクトセメントからのいかなる吸光度も含まれないようにするべきである。コンタクトセメン

50

トのピークが観察された場合には、フレッシュなサンプルを調製すべきである。複数のサンプルを調製し、全部のサンプルの調製が完全に済んでからスペクトルを測定するよりは、サンプルを調製した直後にスペクトルを測定することが重要である。スペクトルの最終的なフォーマットは、吸光度とするべきである。

【 0 0 7 2 】

液状物および硬化させた被覆のいずれの場合においても、アクリレートの二重結合ピーク (810 cm^{-1}) と参照ピーク ($750 \sim 780\text{ cm}^{-1}$ 領域) の両方のピーク面積を測定する。ピーク面積はベースライン法を用いて測定するが、それには、ピークの両側の吸収極小に対して接線となるようにベースラインを選ぶ。次いで、ピークより下でベースラインより上の面積を求める。液状物と硬化させたサンプルではその積分限界が同一ではないが、(特に参照ピークでは) 似たようなものである。

10

【 0 0 7 3 】

液状物と硬化させたサンプルの両方について、アクリレートのピーク面積の参照ピーク面積に対する比を求める。反応したアクリレート不飽和パーセント (%RAU) として表される硬化度は、次式に従って計算する：

【 数 1 】

$$\% RAU = \frac{(R_L - R_F) \times 100}{R_L}$$

20

[式中、 R_L は、液状サンプルの面積比であり、 R_F は硬化させた一次被覆の面積比である]

【 0 0 7 4 】

[一次被覆のインサイチュ弾性率試験方法]

二重被覆された (ソフトな一次被覆およびハードな二次被覆) ガラスファイバまたは金属線材ファイバ上の一次被覆のインサイチュ弾性率をこの試験方法によって測定する。この試験についての詳細な検討は、スティーマン (Steeiman) P. A. M. ; スロット (Slot) J. J. M. ; メリック (Melick) N. G. H. van ; ベン (Ven) A. A. F. van de ; カオ (Cao) H. およびジョンソン (Johnson) R. (2003)、「メカニカル・アナリシス・オブ・ザ・インサイチュ・プライマリー・コーティング・モジュラス・テスト・フォア・オブティカル・ファイバース (Mechanical analysis of the in-situ Primary Coating modulus test for optical fibers)」、プロシーディングズ・52nd・インターナショナル・ワイヤー・アンド・ケーブル・シンポジウム (Proceedings 52nd International Wire and Cable Symposium) (IWCS、フィラデルフィア (Philadelphia)、USA、2003年11月10~13日) p. 41に見出すことができる。サンプルを調製するためには、ファイバの末端から約2cmの位置で、剥離工具を用いて短い長さ (約2mm) の被覆層を剥がす。剥離された被覆の端からファイバ末端までが正しく8mmになるようにそのファイバを切断して、そのもう一つの端部を形成させる。次いで、その8mmの被覆されたファイバの部分を、論文 [1] の図6に模式的に示されているような金属サンプル固定具 (metal sample fixture) の中に挿入する。その被覆されたファイバを固定具中のマイクロチューブの中に埋め込むが、そのマイクロチューブは、二つの半円筒状の溝から構成されていて、その直径は標準的なファイバの外径 (約 $245\text{ }\mu\text{m}$) とほぼ同じになるように作られている。ねじを締めて、ファイバをしっかりと保持するが、その二次被覆の表面にかかる保持力は均質であって、被覆層に何の顕著な変形も起きない。次いで、ファイバを組み入れた固定具を、DMA (動的機械分析) 装置のレオメトリックス・ソリッド・アナライザー (Rheometrics Solids Analyzer) (RSA-II) に載せる。その金属固定具を底部のグリップにくわえさせる。上側のグリップを締めていって、被

30

40

50

覆されたファイバの上側部分に圧力をかけて、それが被覆層を押しつぶすようにする。固定具とファイバは、垂直方向にまっすぐになっていなければならない。埋め込まれていないファイバの部分は、それぞれのサンプルで一定の長さ（本発明者らの試験では6 mm）となるように調節するべきである。歪みオフセットを調節して、軸のプリテンションがほとんどゼロになるように設定する（- 1 g ~ 1 g）。

【0075】

一次被覆の剪断弾性率Gを測定するための剪断サンドイッチ形状設定を選択する。剪断サンドイッチ試験のサンプルの幅Wは、次式に従って計算して0.24 mmであると入力する。

【数2】

$$W = \frac{(R_p - R_f)\pi}{\ln(R_p / R_f)}$$

式中、 R_f と R_p は、それぞれ、むき出しのファイバと一次被覆の外半径である。標準的なファイバの形状としては、 $R_f = 62.5 \mu\text{m}$ 、 $R_p = 92.5 \mu\text{m}$ を用いて計算する。サンプル長さ8 mm（埋め込み長さ）および厚み0.03 mm（一次被覆厚み）を、剪断サンドイッチ形状に入力する。試験は室温（約23℃）で実施する。使用する試験周波数は、1.0 ラジアン / 秒である。剪断歪み ε は、0.05に設定する。動的時間掃引を行って、断貯蔵弾性率Gを求めるための四つのデータポイントを得る。報告しているGは、全部のデータポイントの平均値である。

【0076】

こうして測定した剪断弾性率Gを、論文[1]に記載されている補正法に従って補正する。その補正法には、埋め込まれた部分および埋め込まれていない部分のガラスの伸びを配慮することが含まれている。その補正手順の中では、むき出しのファイバの引張弾性率（ E_f ）を入力する必要がある。ガラスファイバの場合には、 $E_f = 70 \text{ GPa}$ である。線材ファイバの場合で、ステンレス鋼S314線材を使用している場合には、 $E_f = 120 \text{ GPa}$ である。そうして補正されたGを、実際の R_f と R_p の値を用いてさらに調整する。ガラスファイバの場合、 R_f および R_p の値を含むファイバ形状は、PK2400ファイバ・ジオメトリー・システム（Fiber Geometry System）により測定する。線材ファイバの場合、直径130 μm のステンレス鋼S314線材を使用したときには R_f は65 μm であり、 R_p は顕微鏡下で測定する。最後に、ファイバ上の一次被覆についてのインサイチュ弾性率E（引張貯蔵弾性率）を、 $E = 3 \text{ G}$ に従って計算する。報告しているEは、三つの試験サンプルの平均値である。

【0077】

[一次および二次被覆のインサイチュ T_g 測定の試験方法]

二重被覆されたガラスファイバ上、または金属線材ファイバ上の一次および二次被覆のガラス転移温度（ T_g ）は、この方法により測定する。それらのガラス転移温度は、「チューブ T_g 」と呼ばれる。

【0078】

サンプルを調製するためには、ファイバから完全な被覆チューブとして長さ約2 cmの被覆層を被覆されたファイバの一端から剥離させるために、まず被覆されたファイバの一端を剥離用工具と共に液体 N_2 の中に少なくとも10秒間浸漬させ、次いで、その被覆層がまだ硬いうちに素早く被覆チューブを剥離させる。

【0079】

DMA（動的機械分析）装置：レオメトリックス・ソリッズ・アナライザー（RSA-II）を使用。RSA-IIの場合、RSA-IIの二つのグリップの間のギャップは最大で1 mmまで拡張することができる。そのギャップは、歪みオフセットを調節することによって、まず最小レベルに調節する。ねじによって開口端に折り曲げて固定された金属プ

10

20

30

40

50

レートで作られた単純なサンプル支持具を使用して、被覆チューブサンプルを下端からしっかりと保持する。その固定物を下側グリップの中央までスライドさせ、グリップを固定する。ピンセットを使用して、その被覆チューブを、上側グリップを通して直立位置にまでまっすぐにする。上側グリップを閉じて固定する。オープンを開き、温度調節媒体としての液体窒素を用いて、二次被覆のための T_g よりも高い値かまたは 100°C にオープン温度を設定する。オープン温度がその温度に到達したら、歪みオフセットを調節して、プリテンションが $0\text{ g} \sim 0.3\text{ g}$ になるようにする。

【0080】

DMAの動的温度ステップ試験では、試験周波数を 1.0 rad/s に設定し、歪みが 5×10^{-3} であり、温度の増分が 2°C であり、保持時間 (soak time) が 10 s である。形状のタイプは円筒を選択する。形状の設定は、二次インサイチュ弾性率試験で使ったものと同じであった。サンプル長さは、金属固定物の上端と下側グリップの間の被覆チューブの長さであって、本願発明者らの試験においては 11 mm である。次式に従って、その直径 (D) は 0.16 mm と入力する：

【数3】

$$D = 2 \times \sqrt{R_s^2 - R_p^2}$$

[式中、 R_s と R_p はそれぞれ、二次被覆と一次被覆の外半径である] 標準的なファイバの形状としては、 $R_s = 122.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $R_p = 92.5\text{ }\mu\text{m}$ を用いて計算する。

【0081】

動的温度ステップは、出発温度 (今回の試験では 100°C) から一次被覆の T_g または -80°C より低い温度までの間で実施する。実験の後で、 $\tan \delta$ 曲線からのピークを、一次被覆の T_g (低い方の温度に相当) および二次被覆の T_g (高い方の温度に相当) として報告する。注意すべきは、測定されたガラス転移温度、特に一次ガラス転移温度は、ファイバ上の被覆層のガラス転移温度の相対的な値と考えるべきであるということであるが、その理由は、被覆チューブの複雑な構造からの $\tan \delta$ のシフトがあるからである。

【0082】

[線引タワーシミュレーター実施例]

本発明の特許請求の範囲に記載の一次被覆および市販されている放射線硬化性二次被覆の各種の組成物を、線引タワーシミュレーターを用いて線材に適用する。線材は、5種類の速度、 750 m/min 、 1200 m/min 、 1500 m/min 、 1800 m/min 、および 2100 m/min で走らせる。

【0083】

線引は、ウェットオンドライ・モードまたはウェットオンウェット・モードのいずれかを用いて実施する。ウェットオンドライ・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いでその液状の一次被覆を硬化させて線材上の固体層とすることを意味している。一次被覆を硬化させた後に、二次被覆を適用し、次いで同様に硬化させる。ウェットオンウェット・モードとは、液状の一次被覆をウェットで適用し、次いで二次被覆をウェットで適用し、次いで一次被覆と二次被覆の両方を硬化させる。

【0084】

本明細書において特許請求される一次被覆および市販されている放射線硬化性二次被覆の各種の組成物について、いくつかの実験を実施する。ファイバ上で硬化させた一次被覆について、初期 %RAU、初期インサイチュ弾性率、および初期チューブ T_g についての試験をする。次いで被覆された線材を、 85°C 、相対湿度 85% で1ヶ月間エージングさせる。次いで線材上で硬化させた一次被覆を、1ヶ月エージングさせて、%RAU、インサイチュ弾性率およびエージング後のチューブ T_g を試験する。

線引タワーシミュレーターの設定条件：

・ツァイデル (Zeidl) ダイを使用する。1度用には $S99$ 、2度用には $S105$ 。

・ 750、1000、1200、1500、1800、および2100 m / 分の速度とする。

・ ウェットオンドライプロセスでは5個のランプを使用、ウェットオンウェットプロセスでは3個のランプを使用する。

(2) 1度被覆では、600 W / in^2 のDフュージョンUVランプを100%で使用する。

(3) 2度被覆では、600 W / in^2 のDフュージョンUVランプを100%で使用する。

・ 2回の被覆のための温度は30 である。ダイもまた30 に設定する。

・ 二酸化炭素レベルは、それぞれのダイで7リットル / 分である。

・ 窒素レベルは、それぞれのランプで20リットル / 分である。

・ 1度被覆のための圧力は、25 m / 分で1パールであるが、1000 m / 分では3パールまで上げる。

・ 2度被覆のための圧力は、25 m / 分で1パールであるが、1000 m / 分では4パールまで上げる。

【0085】

本明細書において特許請求される発明の硬化された放射線硬化性一次被覆は、線材の上で以下のような性質を有していることが見出された。

【0086】

【表4】

線速度 (m/分)	%RAU 一次 (初期)	%RAU 一次 (1ヶ月)
750	96 ~ 99	92 ~ 96
1200	95 ~ 99	92 ~ 95
1500	88 ~ 93	92 ~ 96
1800	89 ~ 93	89 ~ 93
2100	84 ~ 88	88 ~ 92

線速度 (m/分)	インサイチュ弾性率一次 (MPa)	インサイチュ弾性率一次 (MPa) (1ヶ月)
750	0.30 ~ 0.60	0.29 ~ 0.39
1200	0.25 ~ 0.35	0.25 ~ 0.35
1500	0.17 ~ 0.28	0.25 ~ 0.35
1800	0.15 ~ 0.25	0.20 ~ 0.30
2100	0.15 ~ 0.17	0.14 ~ 0.24

線速度 (m/分)	一次チューブ Tg 値(°C) (初期)	一次チューブ Tg 値(°C) (1ヶ月)
750	-47 ~ -52	-48 ~ -52
1200	-25 ~ -51	-48 ~ -52
1500	-49 ~ -51	-46 ~ -50
1800	-47 ~ -51	-48 ~ -52
2100	-49 ~ -55	-48 ~ -52

【0087】

したがって、第一および第二の層を用いて被覆された線材を記述し特許請求することも可能となるが、

ここで、その第一の層が、線材の外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、

前記線材の上の前記硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85%、相対湿度85%で1ヶ月間エージングさせた後には以下の性質を有する：

A) % R A U : 約 84% ~ 約 99% ;

B) インサイチュ弾性率 : 約 0.15 MPa ~ 約 0.60 MPa の間 ; および

C) チューブ Tg : 約 - 25 ~ 約 - 55 、光ファイバ。

10

【0088】

この情報を用いることにより、第一および第二の層を用いて被覆された光ファイバを記述し特許請求することが可能となるが、

ここで、その第一の層が、光ファイバの外側表面と接触状態にある、特許請求の範囲に記載の本発明の、硬化された放射線硬化性一次被覆であり、その第二の層が、その一次被覆の外側表面と接触状態にある、硬化された放射線硬化性二次被覆であり、

前記ファイバの上の前記硬化された一次被覆が、最初の硬化後と、85%、相対湿度85%で1ヶ月間エージングさせた後には以下の性質を有する：

A) % R A U : 約 84% ~ 約 99% ;

B) インサイチュ弾性率 : 約 0.15 MPa ~ 約 0.60 MPa の間 ; および

C) チューブ Tg : 約 - 25 ~ 約 - 55 、光ファイバ。

20

【0089】

放射線硬化性二次被覆は、光ファイバのために市販されている放射線硬化性二次被覆であれば何であってもよい。そのような市販されている放射線硬化性二次被覆は、DSM・デソテック・インコーポレーテッド (DSM Desotech Inc.) その他 (たとえば、ヘキシオン (Hexion)、ルバンティックス (Luvantix) およびファイケム (Phichem) などであるが、これらに限定される訳ではない) から入手可能である。

【0090】

本明細書に引用された、公刊物、特許出願、および特許を含めたすべての参考文献は、それぞれの文献が個別にかつ具体的に参照することにより本明細書に組み入れられ、その内容全てに言及されているのと同じ程度に、参照により本明細書に援用されたものとする。

30

【0091】

本発明を記述する文脈においては (特に添付の特許請求の範囲の文脈においては)、不定冠詞の「a」および「an」ならびに定冠詞の「the」ならびに類似の指示語は、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、単数と複数の両方を包含するものと受け取るべきである。「comprising」、「having」、「including」、および「containing」という用語は、特に断らない限り、オープンエンド用語 (すなわち、「含むが、それらに限定される訳ではない」ことを意味する) と受け取るべきである。本明細書において数値の範囲を示す場合には、本明細書において特に断らない限り、その範囲内に入るそれぞれ個別の数値を引用することの単に簡便法として使用しているものであって、それぞれの個別の数値が、本明細書において独立して引用されたかのごとくに組み入れられているものとする。本明細書に記載されたすべての方法は、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、各種適切な順序で実施することが可能である。本明細書で提供されたいずれかおよび全部の例、または例示語 (たとえば、「たとえば」) の使用は、本発明をより明瞭に説明することを単に意図したものであり、特に断らない限り、本発明の範囲を限定するものではない。本明細書中のいずれの文言も、本発明の実施に対して不可欠である、特許請求されていない要素を示しているものと受け取っては

40

50

ならない。

【 0 0 9 2 】

本発明の好ましい実施態様を本明細書に記載したが、それらは、本発明を実施するための、本発明者らが知りうる最良の形態を含んでいる。これまでの記述を読めば、それらの好ましい実施態様の変更は当業者にとっては明らかであろう。本発明者らは、そのような変更例を当業者が適切に採用することを期待し、また本発明者らは、本明細書に具体的に記載されたのとは別な方法で本発明を実施できると考えている。したがって、本発明には、適用法によって許されることとして、本明細書に添付の特許請求の範囲に記載の主題のすべての変更と等価物が含まれている。さらには、すべての可能な変更において、本明細書において特に断らない限り、あるいは文脈において明白に矛盾することがない限り、詳述の構成要素のいかなる組合せ物も本発明に包含される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International application No
INV. C03C25/10 C03C25/26 C09D11/00 C09D175/14 C09D175/16		PCT/US2007/025486
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C C09D C08G C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 408 017 A (DSM IP ASSETS BV [NL]) 14 April 2004 (2004-04-14) paragraph [0018] - paragraph [0119]; claims 1-28; examples I-VIII; tables 1-8	1-5
Y	WO 02/42236 A (CORNING INC [US]) 30 May 2002 (2002-05-30) page 4, line 26 - page 26, line 9; examples 1-4; tables 1,4-1	1-5
Y	US 7 135 229 B2 (TORTORELLO ANTHONY [US] ET AL TORTORELLO ANTHONY J [US] ET AL) 14 November 2006 (2006-11-14) cited in the application column 3, line 25 - column 10, line 67; examples I-VII	1-5
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 April 2008		Date of mailing of the international search report 22/04/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer olde Schepers, Bernd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/025486

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 647 585 A (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]) 19 April 2006 (2006-04-19) paragraph [0015] paragraphs [0008] - [0048]; claims 1-15; examples 1-11	1-5
Y	WO 98/57902 A (DSM NV [NL]) 23 December 1998 (1998-12-23) page 14, line 17 - page 27, line 4; claims 1-17; examples 1-5 page 37, line 15 - page 44, line 17	1-5
Y	US 2004/209994 A1 (TERWILLEGAR MATTHEW [US]) 21 October 2004 (2004-10-21) examples 5-13; tables 3,6	1,5
Y	US 5 616 630 A (HEINZE RICHARD E [US]) 1 April 1997 (1997-04-01) column 4, lines 24-40; examples 1-5	1-5
Y	US 6 714 712 B2 (BISHOP TIMOTHY E [US] ET AL BISHOP TIMOTHY E [US] ET AL) 30 March 2004 (2004-03-30) column 9, lines 43-59	1-5
Y	PODKOSCIELNY W ET AL: "URETHANE-ACRYLATE COMPOSITIONS CURED BY UV RADIATION AS INTERMEDIATE PROTECTIVE COVERS OF OPTICAL FIBERS" ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE. APPLIED MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 242, November 1996 (1996-11), pages 123-138, XP000689751 ISSN: 0003-3146 the whole document	1-5
X	US 6 630 242 B1 (LIN JIBING [US] ET AL) 7 October 2003 (2003-10-07) table II	1-5
Y	column 3, line 7 - column 18, line 59; claims 1-54; examples 1-11	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/025486

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1408017	A	14-04-2004	NONE	
WO 0242236	A	30-05-2002	AU 2911702 A US 6534618 B1	03-06-2002 18-03-2003
US 7135229	B2	14-11-2006	AT 304565 T AU 1178901 A CN 1409734 A DE 60022671 D1 DE 60022671 T2 EP 1232196 A1 JP 2003511531 T WO 0127181 A1 US 2002151615 A1 US 2004048946 A1	15-09-2005 23-04-2001 09-04-2003 20-10-2005 06-07-2006 21-08-2002 25-03-2003 19-04-2001 17-10-2002 11-03-2004
EP 1647585	A	19-04-2006	AT 382668 T CA 2522423 A1 CN 1770011 A JP 2006117934 A KR 20060053276 A MX PA05011003 A US 2006084713 A1	15-01-2008 15-04-2006 10-05-2006 11-05-2006 19-05-2006 27-04-2006 20-04-2006
WO 9857902	A	23-12-1998	AU 8132398 A DE 69829848 D1 DE 69829848 T2 EP 0989963 A1 JP 2002504959 T	04-01-1999 25-05-2005 12-01-2006 05-04-2000 12-02-2002
US 2004209994	A1	21-10-2004	US 2007185255 A1	09-08-2007
US 5616630	A	01-04-1997	NONE	
US 6714712	B2	30-03-2004	US 2002168164 A1	14-11-2002
US 6630242	B1	07-10-2003	US 2004024080 A1	05-02-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ノーリン, タイソン, ディーン

アメリカ合衆国, イリノイ州, サウス エルギン, ユニット エイチ, コンコード アヴェニュー 401

(72)発明者 シュミッド, スティーヴン, アール.

アメリカ合衆国, イリノイ州, イースト ダンディー, ロズリン ロード 446

(72)発明者 マーフィー, エドワード, ジェイ.

アメリカ合衆国, イリノイ州, アーリントン ハイツ, サウス ミッシェル アヴェニュー 742

(72)発明者 ジーママン, ジョン, エム.

アメリカ合衆国, イリノイ州, クリスタル レイク, バーミンガム レーン 1616

(72)発明者 トートレロ, アンソニー, ジョセフ

アメリカ合衆国, イリノイ州, エルムハースト, イースト イースト コート 449

Fターム(参考) 2H150 BA32 BB02 BB07 BB14 BB18 BB19 BB33 BB34

4J127 AA03 AA04 BA041 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD441 BD471

BE24Y BE241 BF19X BF191 BF63X BF631 BG05X BG051 BG14X BG141

BG17Y BG171 BG27Y BG271 BG28X BG281 CB151 CB152 CB283 CC011

CC012 CC032 CC033 CC132 CC133 DA28 DA64 EA13 FA22

【要約の続き】

n D T g と、約 0 . 8 5 M P a ~ 約 1 . 1 0 M P a の弾性率とを有する。

【選択図】なし