(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4003838号
(P4003838)
(45)発行日　平成19年11月7日(2007.11.7)　(24)登録日　平成19年8月31日(2007.8.31)

(51)Int.Cl.　F I
C03C 25/10 (2006.01)　C03C 25/02 A

請求項の数 18 (全 13 頁)

(21)出願番号　特願平10-540390
(86)(22)出願日　平成10年3月18日(1998.3.18)
(65)公表番号　特表2001-515449(P2001-515449A)
(43)公表日　平成13年9月18日(2001.9.18)
(86)国際出願番号　PCT/NL1998/000157
(87)国際公開番号　WO1998/041484
(87)国際公開日　平成10年9月24日(1998.9.24)
審査請求日　平成14年7月8日(2002.7.8)
(31)優先権主張番号　60/041,132
(32)優先日　平成9年3月18日(1997.3.18)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
ディーエスエム　アイピー　アセッツ　ビー．　ブイ
オランダ国，　６４１１　ティーイー　ヘーレン，　ヘット　オーバールーン　１
(74)代理人
弁理士　山田　行一
(74)代理人
弁理士　野田　雅一
(74)代理人
弁理士　清水　義憲
(74)代理人
特許業務法人アルガ特許事務所

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低出力電子ビーム照射により光ファイバーコーテイングとインキを硬化する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

光ファイバー基体を取り囲む複数層からなる輻射線硬化性層を硬化する方法であって、

（ａ）前記光ファイバー基体を取り囲む複数層からなる輻射線硬化性層を適用する工程、及び

（ｂ）加速電圧が１２５ｋＶまたはそれ以下の電子ビームにより、複数層からなる輻射線硬化性層を硬化させる工程、

を含み、複数層からなる輻射線硬化性層の最外層が、着色した外層一次コーティング層、インキ層及びマトリックス形成コーティング組成物層より選ばれる層からなり、かつ、低出力電子ビーム照射が複数の電子ビーム管を含む装置により発生され、前記管を３グループ配置し、それぞれのグループが互いに１２０°の角度で配列されている、前記方法。

【請求項２】

光ファイバー基体を取り囲む複数層からなる輻射線硬化性層を硬化する方法であって、

（ａ）前記光ファイバー基体を取り囲む複数層からなる輻射線硬化性層を適用する工程、及び

（ｂ）加速電圧が１２５ｋＶまたはそれ以下の電子ビームにより、複数層からなる輻射線硬化性層を硬化させる工程、

を含み、複数層からなる輻射線硬化性層の最外層が、着色した外層一次コーティング、インキ及びマトリックス形成コーティング組成物より選ばれる層からなり、かつ、低出力電子ビーム照射が複数の電子ビーム管を含む装置により発生され、前記管を少なくとも２グ

ループ配置し、前記管のグループの数が偶数であり、それぞれの対となる前記グループが１８０°の角度で配列されている、前記方法。
【請求項３】
前記加速電圧が８０ｋＶ以下である、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記加速電圧が６０ｋＶ以下または６０ｋＶである、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記層を２５ｍｍまたはそれ以下の深さにまで硬化する、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
それぞれの前記管は、２０より小の原子番号を持つ物質から作られる電子ビーム透過性及びガス不透過性である窓を通して筋状に電子を放出する、請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記管を２グループ以上配置し、それぞれのグループが異なるビームエネルギーをもつ、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記装置が、前記複数の電子ビーム管を通過した光ファイバーを先へ進める手段をさらに含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記窓が、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素またはドープしたケイ素を含む、請求項６又は７に記載の方法。
【請求項１０】
前記光ファイバー基体がガラス光ファイバーである、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
前記複数層からなる輻射線硬化性層を硬化するが前記光ファイバー基体を劣化させない低出力電子ビーム照射に、前記複数層からなる輻射線硬化性層を暴露して前記複数層からなる輻射線硬化性層を硬化させる、請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
前記光ファイバー基体が、ガラスと熱可塑性物質より成る群から選ばれる部材を含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
前記複数層からなる輻射線硬化層が、
９５％以下の少なくとも１種の反応性オリゴマー；及び
９５％以下の少なくとも１種の反応性モノマー；
を含有する予備硬化組成物を含む、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１４】
前記複数層からなる輻射線硬化層が、
９５％以下の少なくとも１種の反応性オリゴマー；
９５％以下の少なくとも１種の反応性モノマー；
１０％以下の少なくとも１種の光開始剤；及び
１０％以下の安定剤、接着促進剤、光安定と光吸収成分、触媒、滑剤、湿潤剤、酸化防止剤及び分散剤からなる群より選ばれる少なくとも１種のその他の成分；
を含有する予備硬化組成物を含む、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１５】
前記複数層からなる輻射線硬化層を、光開始剤を存在させずに硬化する、請求項１～１３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１６】
前記マトリックス形成コーティング組成物が、

（Ａ）１０％～９０％の少なくとも１種の反応性オリゴマー；及び
（Ｂ）８０％以下の少なくとも１種の反応性モノマー；
を含む、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項１７】
前記マトリックス形成コーティング組成物が、
（Ａ）１０％～９０％の少なくとも１種の反応性オリゴマー；
（Ｂ）８０％以下の少なくとも１種の反応性モノマー；
（Ｃ）１０％以下の少なくとも１種の光開始剤；及び
（Ｄ）１０％以下の安定剤、接着促進剤、光安定と光吸収成分、触媒、滑剤、湿潤剤、酸化防止剤及び分散剤からなる群より選ばれる少なくとも１種のその他の成分；
を含む、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項１８】
前記電子ビームと前記マトリックス形成コーティング組成物層間の距離が、電子ビーム窓の表面から前記マトリックス形成コーティング組成物層の表面までを測定して、０．５ｃｍ～２ｃｍである、請求項１６又は１７に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
発明の背景
１．発明の分野
本発明は、光ガラスファイバーまたは熱可塑性ファイバーのコーテイングとインキを硬化する方法、特に、低出力電子ビーム照射により着色コーテイングインクを硬化する方法に関するものである。
２．背景情報
通常、ガラスまたは熱可塑性光ファイバーは、内層一次コーテイング（または「一次コーテイング」）と外層一次コーテイング（または「二次コーテイング」）の塗装により、ファイバーの特性を保護する。塗装ファイバーには、さらにインキ層を塗装してファイバーの同定を助けることがある。あるいは、外層一次コーテイングを着色しファイバーの同定を助けることもある。マトリックス材料と呼ぶ、特別な輻射線（radiation）硬化性コーテイング組成物を塗装した光ファイバーの群に塗装し、光ファイバーの束またはリボンを包含する保護アンカー構造体を形成してもよい。多数のファイバーをリボンまたはケーブル構造体に配置するとき、個々のファイバーの同定は重要になる。
特別な輻射線硬化性マトリックス材料は、光ファイバーの束またはリボンを包含するケーブル構造体中に塗装した光ファイバーを固定するために用いる。
通常、光ファイバーコーテイング、インキとマトリックス材料は、ファイバーに塗装した後で硬化させる。この硬化は、熱（熱開始）と光（光開始）を含む種種の手段で達成できる。しかし、一般に、熱開始は低速硬化であり、ファイバー生産では迅速硬化が極めて重要である。それ故、通常、光開始反応が好まれる。特に、迅速硬化を達成するために、通常、紫外線硬化法を用いる。アシルホスフィンオキシド誘導体のような光開始剤を用いて硬化速度を増大させることが通例である。しかし、着色した外層一次コーテイングまたはインキのような着色コーテイング層の硬化は、無色コーテイング層にはない特殊な問題を発生させる。例えば、色素の存在は、光が未硬化樹脂層に浸透して樹脂を効率的に硬化させる能力に制約を与える。樹脂が高濃度の色素を含有するとき、光開始効果は特に低下する。
光ファイバーコーテイングの電子ビーム硬化は、紫外線硬化の代替手段であり、例えば米国特許第４，５８１，４０７号に開示されている。電子ビーム硬化はコーテイングの変色を引き起こす光開始剤を必要としないので、電子ビーム硬化は好都合である。着色および非着色コーテイングとも、電子ビーム硬化が可能になり便利である。しかし、電子ビーム照射は、ガラス中の金属原子をイオン化して、下層にあるガラスファイバーを損傷させ、着色した芯を生成し、伝送信号の減衰を増大させる。また、電子ビームは、樹脂を損傷させ、コーテイングの機械的特性に悪影響を及ぼすこともある。従って、この方法もまた重大な欠点をもっていると言える。

当業界は、下層にあるファイバー基体に損傷を与えず、光ファイバーコーテイング、特に着色したコーテイングとインキ層を硬化する電子ビーム法を提供していない。

発明の概要

本発明の一つの目的は、実質的なファイバー損傷を伴わない光ファイバーコーテイングとインキを硬化する電子ビーム法を提供するものである。本発明の他の目的は、電子ビーム処理により硬化させ、下層にあるファイバー基体に実質的に影響を残さない、少なくとも１層よりなる塗装した光ガラスファイバーまたは熱可塑性ファイバーを提供することである。

これらの目的は、光ファイバーに輻射線硬化型コーテイングまたはインキ層を塗装し、層を電子ビーム照射に暴露し、効果的に低量の加速電圧を発生させ、ガラスまたは熱可塑性ファイバーに対する実質的劣化を回避して達成できる。

本発明の方法は、また、被覆光ファイバーの束又はリボンを形成するマトリックス材料として用いられる輻射線硬化型組成物を硬化するために使用することができる。

ここで用いる用語「低出力電子ビーム照射」は、約１２５ｋＶまたはそれ以下の加速電圧（即ち、ビーム出力またはエネルギー）により発生する電子線を意味する。１実施態様としてビームのエネルギーは、約８０ｋＶまたはそれ以下である。本発明の他の実施態様として、そのエネルギーは約６０ｋＶまたはそれ以下である。

好ましくは、電子ビームの出力は、電子が実質的に基体に影響を残さないように調節される。「実質的劣化を避ける」というフレーズは、ガラス基体の外観（例えば、色）と材料特性が実質的に不変であることを意味する。好ましくは、エネルギーは、少なくとも約１０ｋＶであり、より好ましくは少なくとも約２０ｋＶであり、最も好ましくは少なくとも約３０ｋＶである。

発明の詳細な説明

本発明の方法は、光ガラスファイバーコーテイングとインキを硬化する先行の技術にまさる多くの利点を提供する。電子ビームは浸透力にすぐれる故、高濃度の着色剤を含有する樹脂でも効率的に硬化できる。もし所望するならば、本方法は、輻射線硬化性組成物中に光開始剤を用いずに実施することが可能であり、この場合はコストの低減と硬化した樹脂の光酸化安定性を達成できる。開始剤を用いるコーテイングに比較して低コストであることに加え、開始剤を用いないコーテイングは、抽出物が少なく、食品包装における食品との直接的接触にも使用できると考えられる。

しかも、同時にビームのエネルギーが調節可能であるので、下層にある基体に実質的損を与えることなく、樹脂またはインキ薄層を硬化できる。高エネルギー法にまさる別の利点として、現在の低エネルギー法は、電子ビーム適用中の迷走輻射線の放出が低水準になる。

さらに、本発明の方法は、熱硬化性ポリマーからなる光ファイバーコーテイングとインキの硬化にも使用可能である。好適には、熱硬化性ポリマーよりなる光ファイバーは、ファイバーの熱硬化性コアーに対して相補的な屈折率をもつ材料で塗装されており、塗装ファイバー中を伝達中に起きる光の損失を最小限にしている。ガラス光ファイバーと同様に、好適には、硬化方法は下層にある熱可塑性ファイバーに悪影響を及ぼさない。熱可塑性光ファイバーは、例えば米国特許第５，２９２，４５９号に開示されており、その全文を参考文献としてここに編入する。

本方法は、約１２５ｋＶより小さいエネルギーをもった電子ビームを用いて実施する。ビームエネルギーは、コーテイングの濃度、コーテイングの厚み、所望の硬化深度、と他の要因に依存して調整できる。例えば、通常、５０～６０ｋＶのビームは十分に約２５ｍｍの深さまで硬化させる。

ニーズに応じて照射線量を変更できるが、約３０Ｍラドまでの線量が使用でき、約２～８Ｍラドの線量が効果的である。

通常、電子ビーム照射の創出には、電源と電子ビーム加速器（例えば、電子ビーム装置）が必要である。好適には、電子ビーム装置は、１個またはそれ以上の電子ビーム管から構成される。このような電子ビーム配列の例は、ワカロプロス（米国特許第５，４１４，２

６７号）に記載されており、参考文献としてここに編入する。要するに、ワカロプロスは、支持プレート上に取り付けた低原子番号（２０より小の原子番号）薄膜窓の電子ビーム管の配列を含むシステムに関して記載している。好適には、電子が通過する窓は、電子透過性、ガス不透過性である。好適な実施態様では、窓は、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素またはドープしたケイ素から構成される。

各ビーム管は、筋状の電子ビームを発生し、このビームは比較的低電圧で処理中の材料の幅の一部に広がる。幅の残部は他の管から発生する筋状ビームで処理され、管の配列は硬化すべき材料の幅全体に広がるビームを有する。管の幾何学的配列は、円筒形の光ファイバーに適応させるように広く変更できる。一例として、管を互いに（例えば、１２０°）の角度で配置して、光ファイバー上のコーテイングとインキを一度の通過で硬化させるようにできる。同様に、２個またはそれ以上の管を互いに対向するよう（例えば、１８０°）に配列し、塗装した光ファイバーを固定する束またはリボンを形成するために用いる、マトリックス材料組成物の硬化を促進させることもできる。

さらに、装置は、１セットより多い管を含んでもよく、各セットは、異なる線量または電子強度を発する。例えば、不活性さを減ずることが望ましい場合、１セットの管は低電圧で高表面線量を発し、材料表面を効果的に硬化するように配置できる。第２セットの管は、高電圧で低線量を発して完全硬化を達成するように配置される。

装置は、コンベヤーベルトまたはローラーのような連続的な手法で、電子ビーム源の真下に光ファイバーを通過させるメカニズムから構成される。使用するマトリックス材料コーテイング組成物を硬化させ、束、リボンまたはケーブルを形成するとき、対向する管は硬化中の材料の上下に位置させるとよい。硬化速度は速く（１秒未満）、そして一回の通過で効果的に達成できる。ビームと材料の距離はニーズに応じて変更可能であるが、電子ビーム管の窓表面からコーテイング表面に測定して、約０．５ｃｍ～約２ｃｍの距離が、効果的であることが判明した。

この方法は、インキ層を含むファイバーを含有する多層コーテイングを有する塗装ファイバーにも適用できる。光ファイバーコーテイングは、内層一次と外層一次コーテイングを湿式で塗布して１工程で硬化する、ウエット・オン・ウエット法により硬化できる。あるいは、コーテイングは、第２塗装を塗装する前に第１塗装を硬化させる、ウェット・オン・ドライ法を用いて硬化できる。

光ファイバーコーテイングとファイバーに塗装する方法は、例えば、米国特許第４，０９９，８３７号またはその再発行特許第３３，６７７号、と米国特許第５，１０４，４３３号に開示されており、参考文献としてここに編入する。また、米国特許第５，３３６，５６３号は、適切な光ファイバー一次コーテイングを開示しており、それを参考文献としてここに編入する。米国特許第５，４５６，９８４号は、塗装した光ファイバーを固定するために適する束またはリボンを作成するために用いることができるマトリックス材料組成物を開示しており、それを参考文献としてここに編入する。また、ファイバーに静電塗装を行い、不活性雰囲気中で電子ビーム源の真下を通過させてもよい。

シングルモードまたはマルチモードファイバーが使用できる。

塗装した光ファイバーは外層一次層（二次層）を含み、前記層は強靱且つ硬くて光ファイバーと下層にある全てのコーテイングを十分に保護する。下層にあるコーテイングは内層一次コーテイングであり、このコーテイングは外層一次コーテイングに比較して通常柔軟である。これらの個々の層は、外層一次層を含めて、業界既知のあらゆる方法で硬化することができ、または本発明の方法を用いて硬化できる。

塗装した光ファイバーは、輻射線硬化性マトリックス材料を用いてリボン構造に纏めて束ねることができ、通常、前記構造は２～１２本のファイバーから構成される。リボン構造は、多層および／または束ねたファイバーの最終的応用または用途に応じた形状に結束することができる。これらのマトリックス材料は、業界既知のあらゆる方法で硬化することができ、または本発明の方法を用いて硬化できる。塗装した光ファイバーは、ファイバーを識別するために着色してもよい。これらの個々のファイバーに容易に接近できるように、コーテイング組成物が剥離剤を含んでもよい。好適な剥離剤には、シリコーン、シリコ

ーンアクリレート、フルオロカーボンオイルまたは樹脂などがある。このような薬剤を使用するときは、好適には、光ファイバーコーテイングは、０．５～２０重量％の適切な剥離剤を含む。

本発明の方法は、種々のポリマーシステムに広く適用できるが、通常、本発明の方法は、紫外線照射の環境で硬化することが可能なポリマーコーテイングとインキを硬化するために使用されるが、しかし、紫外線感応性光開始剤は必要ではない。紫外線硬化性ポリマーは、一般的に光開始剤の助けで、フリーラジカル重合するポリマーである。フリーラジカル重合し易いまたはフリーラジカルー発生し易い材料に印加する必要が生じたときに使用すると、電子は外部からの触媒として機能して、化学結合の開裂とポリマーチエーン構造内またはポリマーチエーン間での再結合により、架橋結合する。電子照射に暴露したときに起きるこの反応は、開始反応、成長反応と停止反応より成る。加えて、種々のタイプの反応が起きて、架橋とチエーン切断を生む。

本発明は、光ガラスファイバーまたは熱可塑性ファイバーに塗装し且つそれらを同定するためのインキコーテイング組成物として、硬化して使用する。硬化型インキコーテイングは、通常約３～１０ミクロンの厚さであり、中心を同じくしてファイバーを通る信号伝送の減衰を防止するのに役だっている。通常、このようなインキコーテイングのＴｇは少なくとも約３０℃であり、より好適には約６０℃である。インキコーテイング用組成物は、所望する特性を最大に引き出すように仕立てることができ、時には外層一次コーテイングとして最初に設計した組成物を再調合し、所望の添加剤を含有させることがある。

輻射線硬化性コーテイングおよび輻射線硬化性コーテイングインキ用のビヒクルは業界で周知であり、そして成分は、通常、アクリレートまたはメタクリレート官能性オリゴマー、単官能性または多官能性アクリレート希釈剤、光開始剤、安定剤、顔料とワックスから選ばれる。最も普通に用いられるオリゴマーは、飽和ポリエステルのアクリレートとメタクリレート誘導体、芳香族、脂肪族と脂環式エポキシ樹脂、芳香族と脂肪族ポリウレタンとポリエーテルポリオールである。また、チオール－エンとチオールアミド系も適切であり、何故ならば、重合がアリル性不飽和を有する基と第３級アミンまたはチオールを含む基の間で起きるからである。強靱性、接着力、光沢と柔軟性のようなフィルム特性は、使用するオリゴマーに依存して決まる。

コーテイングおよびインキ組成物は、さらに１種またはそれ以上の希釈剤を含有できる。反応性希釈剤としては、それらの系の粘度を調節し、硬化速度と架橋密度を制御するために基本的に用いるモノマーがある。アクリレートまたはビニルエーテル官能基、とC_4～C_{20}アルキルまたはポリエーテル成分を有するモノマーまたはモノマー混合物が使用できる。また、反応性希釈剤として芳香族基を有する化合物を用いることができる。好適な希釈剤には、ペンタエリスリトール、トリおよびテトラ－アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートとそれらのアルコキシル化誘導体がある。

追加する適切な反応性希釈剤には、ヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、２－エトキシ－エチルアクリレート、ラウリルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、ｎ－ビニルホルムアミド、イソデシルアクリレート、ビニル－カプロラクタム、イソオクチルアクリレート、ｎ－ビニルピロリドンなどがある。芳香族基を含む希釈剤には、エチレングリコールフェニルエーテル－アクリレート、ポリエチレングリコールフェニルエーテル－アクリレート、ポリプロピレングリコールフェニルエーテル－アクリレートとそれらの化合物のアルキル置換フェニル誘導体がある。

もし、オリゴマーまたはモノマーの官能基がチオール－エンまたはアミン－エン系を含むならば、アリル性不飽和基を有する反応性希釈剤、例えば、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートとジアリルイソフタレートが使用できる。アミン－エン系では、例えば、トリメチロールプロパン、イソホロンジイソシアネートとジエチル（またはメチル）エタノールアミンのアダクト、またはヘキサンジオール、イソホロンジイソシアネートとジプロピルエタノールアミンの

アダクトを含む、アミン官能性希釈剤を使用できる。
本発明の方法は、光開始剤を用いずに、インキコーテイング組成物の硬化に使用できる。所望により、インキまたはコーテイングは、１種またはそれ以上の光開始剤を含んでもよく、その場合、通常は約０．１～１０重量％の量で存在している。カチオン性開始剤、例えば、トリアリールスルホニウム塩、アルキルアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、ジアリールクロロニウム塩とジアリールブロモニウム塩、アリールアンモニウム、アリールホスホニウムとアリールアルソニウム塩とトリフェニルセレノニウム塩が適している。とくに、混合したトリアリールスルホニウムとヘキサフルオロアンチモネートおよび混合したトリアリールスルホニウムとヘキサフルオロホスフェートが適している。
フリーラジカル型の光開始剤の例として、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ヒドロキシメチルフェニルプロパン；ジメトキシフェニルアセトフェノン；２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）－フェニル〕－２－モルホリノプロパノン－１；１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン；１－（４－ドデシルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン；４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル－２（２－ヒドロキシ－２－プロピル）－ケトン；ジエトキシフェニルアセトフェノン；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスホン；（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシドと２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オンの混合物、およびそれらの混合物がある。
紫外線放射システムで用いるアクリレート官能性希釈剤とオリゴマーに加えて、メタクリレート、マレイン酸とある種のアリル官能性オリゴマーと希釈剤は、活性化された電子の存在下に基づいて光開始剤なしに電子ビームにより容易に共重合する。
コーテイングとインキにおける顔料の使用、およびそれらの用途は業界では周知である。着色剤を光ガラスファイバーの外層一次コーテイングに添加するか、またはインキコーテイング外層一次コーテイング上に形成して、着色塗装光ファイバーを得ている。インキ組成物と外層一次コーテイングに加える着色剤は、業界では周知である。適切なインキ組成物の例は、例えば、欧州特許出願番号０６１４０９９Ａ２公報、と米国特許第４，９００，１２６号と第４，９５３，９４５号に記載されたものがあり、それらの開示全文を参考文献としてここに編入する。
本発明の方法は、業界で知られた有機および／または無機顔料の全ての組み合わせを含むコーテイングとインキ組成物を硬化するために使用できる。顔料は電子ビームに対して比較的不活性であるため、通常は、顔料は照射硬化時には大きな役割を果たしていない。しかし、顔料は化合物の密度に実質的な影響を与え、それにより電子ビームの浸透深さに影響を及ぼすため、顔料は間接的影響力をもっている。それ故、電子ビームのエネルギーは、使用する特定の顔料の特性ならびに組成物密度に関連して変更する必要はない。また、電子ビーム照射で硬化する組成物は、硬化媒体中での電子の平均自由行程を実質的に超える厚みにはならない。
適切な無機顔料には、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黒色亜クロム酸銅、酸化鉄、緑色酸化クロム、紺青、クロムグリーン、バイオレット（マグネシウムバイオレット、リン酸コバルト、$CoLiPO_4$）クロム酸鉛、モリブデン酸鉛、チタン酸カドミウム、真珠光沢顔料とメタリック顔料がある。
適切な有機顔料は、例えば、モノアゾ顔料、ジアゾ顔料、ジアゾ縮合顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジンバイオレット、バット顔料、ペリレン顔料、チオインヂゴ顔料、フタロシアニン顔料とテトラクロロイソインドリニオンである。
硬化型コーテイング組成物と硬化型インキは、さらにポリマー業界で周知の他の成分、例えば安定剤、接着促進剤、光安定と光吸収成分、触媒、開始剤、滑剤、湿潤剤、酸化防止剤と分散剤などを含んでもよい。
本発明の方法は、マトリックス形成コーテイング組成物の硬化に使用できる。許容できる

マトリックス形成組成物は、少なくとも１種のオリゴマーと、また好ましくは、硬化時に重合を受ける反応性官能基をもつ反応性希釈剤から成るものである。このような官能基の例には、エポキシ基、チオール－エンまたはアミン－エン系およびエチレン性不飽和基、例えばアクリルアミド、アクリレート、メタクリレート、ビニルエーテル、またはマレエートビニルエーテル基がある。好ましくは、硬化したマトリックス材料は、溶媒ストリップ法を用いる塗装光ガラスファイバーのミッドスパンアクセス（midspan access）および加熱ストリップ法を用いる光ガラスファイバーのエンドアクセス（end access）に備える膨潤指数とＴｇをもっている。

また、電子ビーム硬化性マトリックス形成組成物は、組成物中のオリゴマーが有する反応性官能基と共重合できる官能基をもつ希釈剤を含有してもよい。希釈剤の例には、イソボルニルアクリレートのようなアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレートまたはプロパンジオールトリアクリレートがある。

さらに、マトリックス形成組成物は、適切な光開始剤、安定剤または耐ブロッキング剤を含んでもよい。

硬化した材料の膨潤指数は、マトリックス材料の初期容積の測定と、マトリックス材料を溶媒に浸漬した後、マトリックス材料の容積を測定することにより容易に決定できる。膨潤指数はマトリックスの容積の百分率変化である。ガラス光ファイバー上のマトリックスコーテイングに悪影響を及ぼさない適切な溶媒の例には、エタノールおよび／またはイソプロパノールがある。

本発明に従い使用する電子ビーム硬化性内層一次または外層一次（二次）コーテイング用の典型的組成物は、

（Ａ）約０％～約９５％の少なくとも１種の反応性オリゴマー
（Ｂ）約０％～約９５％の少なくとも１種の反応性希釈剤
（Ｃ）所望により、約０％～約１０％の少なくとも１種の光開始剤
（Ｄ）所望により、約０％～約１０％の少なくとも１種の添加剤

より成る。好適には、少なくとも約１０重量％の反応性オリゴマーと少なくとも約１０重量％の少なくとも１種の反応性希釈剤が存在する。

本発明に従い使用する電子ビーム硬化性マトリックス材料コーテイングまたはインキの典型的組成物は、

（Ａ）約１０％～約９０％の少なくとも１種の反応性オリゴマー
（Ｂ）約０％～約８０％の少なくとも１種の反応性希釈剤
（Ｃ）所望により、約０％～約１０％の少なくとも１種の光開始剤
（Ｄ）所望により、約０％～約１０％の少なくとも１種の添加剤

より成る。また、通常、インキには、高官能性希釈剤および／またはオリゴマーを使用する。

下記実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例

実施例Ｉ－インキサンプルの作成と硬化

１２６０ｇのクリアーベース樹脂と２４０ｇの白色顔料混合物を混合し、２０ミクロンメッシュの焼結金属フィルターを用いてろ過を行い、白色に着色した紫外線硬化性インキを作成した。クリアーベース樹脂は、イソホロンジイソシアネート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、とポリカーボネートポリオール（パーマノールＫＭ１０．１７３３）から作成した輻射線硬化性ウレタンアクリレートオリゴマーをベースにして、フェノキシエチルアクリレート（ＳＲ３３９）と共に用いた。このオリゴマー組成物（４４．８４重量％）を、ビスフェノール－Ａ－エトキシル化ジアクリレート、ＳＲ３４９（４８．０１重量％）；エトキシル化ノニルフェノールアクリレート、アロニクスＭ－１１３（４．７６重量％）２０とイルガキュアー１８４（２．３９重量％）と共に混合した。

１３５０ｇの同一クリヤーベース樹脂と１５０ｇの黒色顔料混合物を混合して黒色に着色したインキを作成した。

電子ビーム照射装置と速度調節式エンドレスコンベヤーベルトを組み合わせ、塗装フィルムの硬化用に据えつけた。サンプルのサイズは、０．５インチ幅、１ミル（２５ミクロン）の厚みであり、１１インチ長のマイラー細片または顕微鏡スライドガラス上で硬化させた。大気中で電子ビーム下を１度の通過で、全サンプルは硬化した。
黒色と白色インキを２５ミクロンの厚みで顕微鏡スライドガラスまたはマイラーシートに塗布した。サンプルをＥＢラスタースキャンを用いて、１０フィート／分の速度で６０ｋＶ電子ビーム照射（２０ワット、約３４０ｍＡ）に暴露した。下層にある基体に変色は認められなかった。赤外線法で硬化の程度を測定し、結果を下の表１に記載した。また、硬化フィルムの機械的特性値を測定し、下の表２に記載した。

実施例II－コーテイングサンプル

２つの内層一次輻射線硬化性コーテイングを作成したが、１つは光開始剤を含み、他の１つは含んでいない（それぞれ、実施例II－１－Ａと実施例II－１－Ｂ）。また、２つの外層一次輻射線硬化性コーテイングを作成したが、１つは光開始剤を含み、他の１つは含んでいない（それぞれ、実施例II－２－Ａと実施例II－２－Ｂ）。
内層一次コーテイングII－１－Ａは、式：
Ｈ－Ｉ－ＰＰＧ－Ｉ－ＰＣ－Ｉ－Ｈ
〔式中、Ｈは２－ヒドロキシエチルアクリレート、Ｉはイソホロンジイソシアネート、ＰＣはポリヘキシルカーボネート（分子量９００）、そしてＰＰＧはポリプロピレングリコール（分子量１０００）である〕
で表されるウレタンアクリレートオリゴマー（約３０～約６０重量％、好適には約５０重量％）を基にして作成した。希釈剤は、イソデシルアクリレート（１４重量％）とエトキシル化ノニルフェノールアクリレート（約１５～約３５重量％、好適には約２５重量％）であった。光開始剤系は、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－プロパン（約０．２～約１．０重量％、好適には約０．７５重量％）とビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）（２，４，４－トリメチルフェニル）ホスフィンオキシド（約０．５～約３．５重量％、好適には約２．２５重量％）より成るものを用いた。また、熱酸化防止剤（約０．１～約１．５重量％、好適には約０．５重量％）と所望によるメルカプトプロピルトリメトキシシラン接着促進剤（約０～約５重量％、好適には約１重量％）を用いた。一次コーテイングII－１－Ｂは、II－１－Ａと同一成分を含んだが、光開始剤系は用いなかった。
外層一次コーテイングII－２－Ａは、式：
Ｈ－Ｔ－ＰＴＧＬ－Ｔ－Ｈ
〔式中、Ｈは２－ヒドロキシエチルアクリレート、Ｔはトルエンジイソシアネート、そしてＰＴＧＬはポリテトラメチレングリコール（分子量５００～４，０００、好適には１，０００）である〕
で表されるウレタンアクリレートオリゴマー（約３０～約６０重量％、好適には約３５重量％）を基にして作成した。希釈剤は、エトキシル化ビスフェノール－Ａ－ジアクリレート（約３０～約６０重量％、好適には約５０重量％）とエトキシル化ノニルフェノールアクリレート（約４～約１２重量％、好適には約８重量％）であった。光開始剤系は、所望により１－ヒドロキシシクロヘキシルフェノール（約０～約４重量％、好適には約２重量％）と所望によりジフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド（約０～約６重量％、好適には約１重量％）より成るものを用いた。また、所望により熱酸化防止剤（約０～約０．５重量％）を用いてもよい。外層一次コーテイングII－２－Ｂは、II－２－Ａと同一成分を含んだが、光開始剤系は用いなかった。

実施例III－硬化度

ＡＴＲ－ＩＲ赤外線分析装置を用いて、８種のサンプルの上部表面（ビームに暴露）と底部表面（支持体上に位置する）を含む表面の硬化度を試験した。各サンプルの底部表面は、硬化浸透効果を試験したものである。硬化度は反応したアクリレート不飽和百分率（％ＲＡＵ）として表し、表１に示した。

表１．硬化度

			% RAU	
コーティング同定	説明	支持体	上部	底部
実施例 II-1-A	内層一次 光開始剤を含む	マイラー	９６	９５
実施例 II-2-A	外層一次 光開始剤を含む	マイラー	６９	６７
実施例 II-1-B	内層一次 光開始剤を含まない	マイラー	９７	９４
実施例 II-2-B	外層一次 光開始剤を含まない	マイラー	５５	７２
実施例１	白色インキ	マイラー	３４	５７
実施例１	黒色インキ	マイラー	３５	５８
実施例 II-1-B	内層一次 光開始剤を含まない	顕微鏡 スライドガラス	９８	６８
実施例 II-2-B	外層一次 光開始剤を含まない	顕微鏡 スライドガラス	６８	６５

また、引張り特性を試験した。引張り特性を測定する試験パラメーターは、０．２５インチ幅の引張りバー試料で、２．０インチのゲージ長と１．０インチ／分の引張り速度とした。弾性モジュラスは、２．５％伸長時の慣用セカント法または最小自乗法を用いて計算した。結果葉、各試験サンプルについて、表２に掲載した。実施例II－１－Ａは脆くて試験できなかった。

表２．引張り測定

サンプル	引張り(MPa)	伸　び	モジュラス(MPa)
実施例１	２６	４	８４９
（白）	２４	５	７６６
	２６	１２	７７７
	２９	５	９２６
	２７	５	８７１
	２９	８	８５１
	２８	５	９０８
実施例１	２３	５	７５３
（黒）	２６	４	８７１
	２７	５	８９３
	２７	７	８２４
	２６	８	７７７
	２６	４	８１８
	２４	４	８０３
実施例２	１５	５	４６２
II-2-A	２３	１１	６２２
	２２	７	６４５
	２５	１３	６６８
	２３	１２	６２２
	１９	１１	４７４
	２１	６	６２０

サンプル	引張り(MPa)	伸　び	モジュラス(MPa)
実施例２＊	０．２	８	１．６
II-1-B	０．８	６９	１．６
	０．６	４８	１．５
	０．６	４８	１．９
実施例２	２５	１１	７２６
II-2-B	２０	３	７６９
	２１	３	７７０
	２３	１３	６７４
	２２	４	７０１
	２３	７	６８５
	２３	６	６７７
	２２	４	７１６

＊コイルに巻いた細片を試験した

特定の実施態様を参照して、本発明を詳細に説明した。しかし、当業者にとっては、本発明の精神と範囲から逸脱することなく、種々の変更と変性を成しうることは明白であろう。

フロントページの続き

(72)発明者 バンドバーグ，ジョン，トマス
アメリカ合衆国，イリノイ，バーリントン，ウエスト オークウッド ドライブ ４１５
(72)発明者 クロンガウズ，バディム，バレリー
アメリカ合衆国，イリノイ，バーレット，クノルウッド ロード １０３１

審査官 長部 淳子

(56)参考文献 特開平０３－００９３１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０４５９４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１１２６４９（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５１０８６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C 25/00 - 25/70