

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7364239号
(P7364239)

(45)発行日 令和5年10月18日(2023.10.18)

(24)登録日 令和5年10月10日(2023.10.10)

(51)国際特許分類		F I	
G 0 2 B	6/44 (2006.01)	G 0 2 B	6/44 3 0 1 A
C 0 8 F	220/06 (2006.01)	C 0 8 F	220/06
C 0 8 F	290/06 (2006.01)	C 0 8 F	290/06
D 0 6 M	13/203 (2006.01)	G 0 2 B	6/44 3 3 6
D 0 6 M	15/333 (2006.01)	D 0 6 M	13/203
請求項の数 15 (全51頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-523366(P2020-523366)	(73)特許権者	521400615
(86)(22)出願日	平成30年11月5日(2018.11.5)		コベストロ (ネザーランズ) ビー. ブイ.
(65)公表番号	特表2021-502495(P2021-502495 A)		オランダ王国, 6 1 6 7 アールディーヘレーン, ウルモンデルバーン 2 2
(43)公表日	令和3年1月28日(2021.1.28)	(74)代理人	100107456
(86)国際出願番号	PCT/US2018/059205		弁理士 池田 成人
(87)国際公開番号	WO2019/090218	(74)代理人	100128381
(87)国際公開日	令和1年5月9日(2019.5.9)		弁理士 清水 義憲
審査請求日	令和3年6月23日(2021.6.23)	(74)代理人	100162352
(31)優先権主張番号	62/581,191		弁理士 酒巻 順一郎
(32)優先日	平成29年11月3日(2017.11.3)	(72)発明者	カオ, ファイミン
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		アメリカ合衆国, イリノイ州, エルジン, セイント チャールズ ストリート 1 1 2 2, ディーエスエム ファンクシ
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 液体放射線硬化性 S A P 組成物でコーティングされたファイバーを含む水遮断システム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次コーティングと、
前記一次コーティングに付着してそれを取り囲む二次コーティングと、
前記二次コーティングに付着してそれを取り囲む水膨潤性外部コーティングと、
を含むコーティングされた光ファイバーであって、
前記水膨潤性外部コーティングは、前記コーティングされた光ファイバーが脱イオン水に浸された後、3分以内に、前記コーティングされた光ファイバーのセクションに沿った少なくとも1つの点で歪み前記二次コーティングから剥離するように構成され、
前記水膨潤性外部コーティングは、240ミクロンの外径を有する5つの光ファイバーのうち少なくとも2つに塗布され、前記5つの光ファイバーは、1mmの内径及び75cmの長さを有する水平に配置された水不透過性チューブに挿入され、前記挿入されたファイバーは、本明細書に記載される縦方向の水遮断チューブ試験に従って、0.5mの垂直水柱によって1時間重力供給される脱イオン水に第1の端部で曝される場合、前記脱イオン水の移動は、前記第1の端部から測定される前記水不透過性チューブの長さに沿って60センチメートル（cm）超広がらないように構成され、
前記水膨潤性外部コーティングは、水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物の硬化された生成物であり、前記水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、水と、前記組成物全体の重量に対して、
10重量%～35重量%のアクリル酸と、

5重量%～15重量%のアクリル酸塩であって、前記アクリル酸とアルカリ塩の反応生成物であるアクリル酸塩と、

10重量%～30重量%の単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤と、

0.1重量%～5重量%の光重合開始剤と、

10重量%～25重量%の粘度調整剤と、

0.1重量%超～5重量%の多官能架橋剤と、

を含み、前記水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、室温で液体であり、

前記水膨潤性外部コーティングは、1～20ミクロンの厚さを有し、

前記水膨潤性外部コーティングは、約3倍～約300倍の三次元膨潤比を有するように更に構成され、

前記水膨潤性外部コーティングは、FTIR方法に従って試験した場合、少なくとも80%の上面パーセント反応化アクリレート不飽和(%RAU)を有する、

コーティングされた光ファイバー。

【請求項2】

前記水膨潤性外部コーティングは、2～5ミクロンの厚さを有する、請求項1に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項3】

前記水膨潤性外部コーティングは、前記コーティングされた光ファイバーが脱イオン水に浸された後、2分以内に、前記コーティングされた光ファイバーのセクションに沿った少なくとも1つの点で歪み前記二次コーティングから剥離するように構成される、請求項1又は2に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項4】

前記水膨潤性外部コーティングは、約5倍～約250倍の三次元膨潤比を有するように更に構成される、請求項1～3のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項5】

前記水膨潤性外部コーティングは、約30倍～約200倍の三次元膨潤比を有するように更に構成される、請求項1～4のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項6】

前記アルカリ塩は、リチウム、ナトリウム、又はカリウムカチオンを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項7】

前記単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤は、メトキシ（ポリエチレングリコール）アクリレート、エトキシ（ポリエチレングリコール）アクリレート、エチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、テトラテチレン（tetraethylene）グリコールメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、テトラテチレン（tetraethylene）グリコールエチルエーテルアクリレート、又はジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテルアクリレートを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項8】

前記粘度調整剤は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、変性セルロース、ゼラチン、ポリグリコール化合物、又はポリアクリル酸を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項9】

前記多官能架橋剤は、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレート、メチルエーテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、

10

20

30

40

50

1, 3-ブタンジオールジアクリレート、グリセロール-1, 3-ジグリセロレートジアクリレート、1, 6-ヘキサンジイルビス[オキシ-2-ヒドロキシ-3, 7-エポキシジイル]ビスアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールトリアクリレート、1, 4, 7-ブタンジオールジアクリレート、及び1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、並びにこれらの任意の組み合わせからなる群から選択される平均して1.9超の官能基を有するフリーラジカル重合性化合物を含み、前記多官能架橋剤は、200～20,000 g／モルの数平均分子量を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項10】

前記組成物はインクを更に含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項11】

前記組成物は1つ以上の添加剤を更に含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項12】

前記水膨潤性外部コーティングは、FTIR方法に従って試験した場合、少なくとも90%の上面パーセント反応化アクリレート不飽和(%RAU)を有する、請求項1～11のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項13】

前記水膨潤性外部コーティングは、FTIR方法に従って試験した場合、少なくとも99%の上面パーセント反応化アクリレート不飽和(%RAU)を有する、請求項1～12のいずれか一項に記載のコーティングされた光ファイバー。

【請求項14】

コーティングされた光ファイバーを準備する工程と、

液体水膨潤性コーティング組成物をコーティングされた光ファイバーのセクションの外面に塗布して、液体水膨潤性外部コーティング組成物でコーティングされた光ファイバーを形成する工程と、

前記液体水膨潤性外部コーティング組成物でコーティングされた前記光ファイバーを紫外線を放射することができる光源に曝して前記液体水膨潤性外部コーティング組成物の硬化に作用し、請求項1～13のいずれか一項に記載の水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーを形成する工程と、

を含む、コーティングされた光ファイバーに液体水膨潤性コーティングを塗布する方法であって、前記水膨潤性外部コーティングでコーティングされた前記光ファイバーが脱イオン水に浸された後、3分以内に、前記コーティングされた光ファイバーのセクションに沿った少なくとも1つの点で、前記水膨潤性外部コーティングは歪み前記コーティングされた光ファイバーから剥離するように構成される方法。

【請求項15】

長さ方向の少なくとも一部に渡って空洞を有する可撓性緩衝チューブと、

前記一部に沿って前記可撓性緩衝チューブの前記空洞内に配置された複数のコーティングされた光ファイバーであって、前記複数のコーティングされた光ファイバーの少なくとも1つは請求項1～13のいずれか一項に記載される複数のコーティングされた光ファイバーと、

を含む光ファイバーの緩衝束であって、前記複数のコーティングされた光ファイバーの少なくとも1つは、水膨潤性外部コーティングを含み、前記空洞が脱イオン水で満たされた時間から、3分以内に、そのセクションに沿った少なくとも1つの点で、前記水膨潤性外部コーティングは歪み前記コーティングされた光ファイバーから剥離するように構成される、光ファイバーの緩衝束。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

10

20

30

40

50

[001]本発明は、光ファイバーなどの水遮断性ファイバーを、それとともに使用するのに適した水膨潤性組成物でコーティングする方法に関し、得られた水遮断性光ファイバー、及びこのような水遮断性光ファイバーを組み込んだ緩衝チューブに関する。

【0002】

[関連出願の相互参照]

[002]本出願は、2017年11月3日に提出された米国仮特許出願番号62/581191号に対する優先権を主張し、その全内容は、本明細書に完全に記載されているかのように、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0003】

[背景技術]

[003]光ファイバーは、光信号の誘導送信を可能にする。信号強度を大幅に損なうことなく、より長い距離に渡りデータを送信できるため、代替の有線系のデータ送信媒体よりも適している。過去数十年に渡って、光ファイバーの使用の増加により、世界的なデジタル変革が促進されてきた。従って、電気通信産業は、現在、データ送信のための好ましい媒体として、光ファイバー、特にガラスで作製されたものを使用している。

【0004】

[004]延伸と呼ばれる、光ファイバー製造用の長く薄いガラスのストランドを調製するプロセスが、周知である。ガラスファイバーは、通常、例えば、約2000℃の温度に局所的に均一に加熱された特別に調製された円筒形のプリフォームから延伸される。プリフォームを炉内に又は炉内を通して供給するなどしてプリフォームを加熱すると、ガラスファイバーが、熔融材料から延伸される。しかしながら、保護されないままにしておくと、裸のガラス光ファイバーは、光信号が送信される薄いガラスのストランドが壊れやすいため、現場での使用には適していない。コーティングされていない光ファイバーは、物理的な損傷を受けやすいことに加えて又、水との接触によって悪影響を受ける可能性がある。結果として、表面コーティングは、長年、保護のために光ファイバーに塗布されており、高いレベルの性能を確保している。表面コーティング組成物は、典型的には、プリフォームから延伸された直後、好ましくは冷却直後にガラスファイバーに塗布される。次いで、コーティング組成物を硬化させて、コーティングされた光ファイバーを製造する。

【0005】

[005]最適な保護を提供するために、光ファイバーは、延伸によって製造された直後に、2つ以上の重ね合わせた放射線硬化性コーティングでコーティングされることが多い。光ファイバーに直接接触するコーティングは、「内側一次コーティング」と呼ばれ、その上に重なるコーティングは、「外側一次コーティング」と呼ばれる。しかしながら、時間の経過とともに、内側一次コーティングは、単に「一次コーティング」と呼ばれることが多く、一方、外側一次コーティングは、単に「二次コーティング」と呼ばれることが多い。一次コーティングは、典型的には、二次コーティングよりも大幅に低い弾性率を有するように配合される。

【0006】

[006]比較的柔らかい一次コーティングは、コーティングされた光ファイバーの信号送信が更に減衰し（即ち、信号損失）、従って望ましくないマイクロベンドに対する耐性を提供する。マイクロベンドは、数マイクロメートルの局所的な軸方向の変位と数ミリメートルの空間的波長（spatial wavelength）を伴う光ファイバーの微視的な曲率である。マイクロベンドは、熱応力及び／又は機械的側方力によって誘発され得る。コーティングは、光ファイバーをマイクロベンドから保護する側方力の保護を提供できるが、コーティングの厚さが減少すると、提供される保護の量が減少する。より硬い外側一次コーティング、即ち、二次コーティングは、コーティングされたファイバーがリボン化及び／又はケーブル接続されたときに遭遇する力などの取り扱いの力に対する耐性を提供する。

【0007】

[007]一次コーティングは、誤った光信号を光ファイバーのコアから取り除くことがで

10

20

30

40

50

きるようにするために、関連する光ファイバーの被覆よりも高い屈折率を有することが好ましい。一次コーティングは、熱及び加水分解を経ている間にガラスファイバーへの適切な付着を維持する必要があるが、（必要な場合）スプライシングの目的でそこから剥がすことができる。一次コーティングは、典型的には、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ （例えば、約 25 又は $32.5 \mu\text{m}$ ）の範囲の厚さを有し、 $200 \mu\text{m}$ ファイバーの場合、 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲のより薄い厚さを有する。

【0008】

【008】二次コーティングは、一次コーティングに接触しそれを囲む。二次コーティングは、例えば、重合したときに分子が高度に架橋されたコーティング組成物の重合生成物である。本明細書に記載される実施形態では、二次コーティングは、高いその場での弾性率（例えば、 25°C で約 800 MPa を超え、より好ましくは約 1 GPa から約 3 GPa ）及び高い T_g （例えば、約 50°C を超える）を有する。その場での二次弾性率は、好ましくは約 1000 MPa を超える。二次コーティングは、多くの場合に約 $40 \mu\text{m}$ 未満の厚さを有する。

【0009】

【009】一次層及び二次層を含む光ファイバーコーティングは、2つのプロセス：ウェットオンウェット（WOW）及びウェットオンドライ（WOD）のうちの1つを使用して塗布される。WODプロセスでは、ファイバーは、最初に電磁（典型的には、紫外線）放射線への曝露によって硬化する一次コーティング塗布を通過し、次いで、その後同様の方法で硬化する二次コーティング塗布を通過する。WOWプロセスでは、ファイバーは、硬化工程に入る前に、一次コーティング塗布と二次コーティング塗布の両方を通過する。従って、ウェットオンウェットプロセスでは、一次コーティング塗布と二次コーティング塗布の間の硬化ランプが省略される。

【0010】

【010】放射光エネルギーは、光ファイバーの放射線硬化性コーティングの製造に使用される。特に、硬化プロセスでは、UVランプからの放射エネルギーを使用して光ファイバーコーティングを硬化する。広帯域水銀スペクトルを備えたUVランプは、このような放射線硬化性コーティングの迅速で完全な硬化を確実にするために、その高輝度と幅広い発光スペクトルにより、業界で一般的に使用されている。UV-LED（発光ダイオード）ランプを使用した硬化システムもますます使用され始めており、その効率的な構造により、エネルギー入力の少ないファイバー製造プロセスが可能になる。

【0011】

【011】上記のプロセスに従ってコーティングされた後、複数の別のコーティングされた光ファイバーと一緒に束ねられ又はグループ化され、光ファイバーケーブルの機能性部分を形成する。このいわゆる光ファイバーの束ねは、複数の一般的な構成をとることができる。1つの一般的な「マトリックス」構成では、複数の光ファイバーがリボンによって（多くの場合に線形で）一緒にグループ化される。このような光ファイバーリボンは、典型的にはUV硬化性であり、光ファイバー一次及び二次コーティング自体を含む同じ成分のいくつかから形成され得る、マトリックス材料から構成される。次いで、いくつかのリボンを一緒に積み重ね、実質的に正方形又は長方形の断面に配置して、マトリックスと呼ばれるものを形成する。次いで、マトリックスを中空の円筒形保護鞘に挿入して、いわゆる緩衝チューブを生じる。正方形（又は長方形）のマトリックスと円形の緩衝チューブの間の断面形状に不一致があるため、光ファイバーマトリックスの周りにはかなりの非占有体積が作成される。この隙間空間は、多くの場合ゲル材料で満たされ、下流での処理中に光ファイバーに加わる可能性のある様々な衝撃や応力を更に吸収する。このようなゲルは、光ファイバーへの水の進入を防ぐバリアとしても作用する。

【0012】

【012】別の一般的な「フローティング（floating）」構成では、いくつかの場合では、中心の強度部材の周りで、コーティングされた光ファイバーのグループがリボンなしで個別に緩衝チューブに挿入される。この例の緩衝チューブは、緩い構成又はきつい

10

20

30

40

50

構成のどちらの形態も取ることができる。緩い緩衝チューブ構成では、コーティングされた光ファイバーと周囲の緩衝チューブの間に大きな空洞が残っている。この空隙は、実質的に同じ目的を果たすために、マトリックス又はリボン構成で使用されるのと同じ種類のゲルタイプの緩衝チューブ充填材料で満たされることができる。

【0013】

[013]対照的に、きつい緩衝チューブ構成では、緩衝チューブのほぼ全体積が、コーティングされた光ファイバーで占有されている。このような構成では、使用される可撓性緩衝チューブは、2.7mm以下などの小さな直径を有する場合がある。従って、この構成ではゲルはほとんど使用されない。このような構成は、任意の所定の体積当たり高密度の光ファイバー（従って、付随して送信されるデータの量が多い）を設置できるため、空間が貴重なケーブル用途で非常に望ましい。これは、家庭までの光ファイバー（fiber-to-home）用途で、都市環境で、又はケーブルの設置を完了するための空間が少ない他の用途で特に有利である。

【0014】

[014]束の構成に関係なく、ケーブルは、最終的に、1つ以上の緩衝チューブと、強度及び保護部材などの更なるケーブル構成要素を組み合わせて製造される。多くの場合、複数の緩衝チューブは、ケーブルコアを確立するために強度部材と一緒に結合される。次いで、コア鞘の中に置くことにより、コアを更に保護することができる。この鞘は、複数の層を含むことができ、層はそれぞれ、当技術分野で周知の方法で、更なる強度を付加するために様々な潜在的な進入を防ぐための有機又は無機材料から形成することができる。最後に、ケーブルをポリマー（ポリエチレンなど）のアップジャケット用材料で囲んで、ケーブルを環境の露出から保護するための外側ジャケットを形成する。

【0015】

[015]過酷な環境条件下での光ファイバーの長期的な性能を保証するために、上記の様々な保護対策を実施する必要があった。地上ケーブルシステム（空中ケーブルを含む）で、海底システムで、地下ケーブルインコンジット（cable-in-conduit）システムで、又は直接地下埋設を介して設置されようと、光ファイバーは極端な温度サイクル、湿気、及び水に曝される。光ファイバーケーブルは、このような過酷な条件に長年又は数十年間耐えることができなければならない。しかしながら、前述の保護対策にもかかわらず、湿気又は水の浸入を十分に防ぐという課題は業界に依然残っている。

【0016】

[016]上述したように、ガラス光ファイバーと接触する水は、ガラス強度を低下させる傾向がある。又、ケーブル又は緩衝チューブへの水の浸入は、特に浸入した水がその後凍結した場合に、ファイバーを介したデジタル光送信を損なう可能性がある（即ち、減衰の増加のリスク）。更に、水の浸入による減衰損失は、水がファイバーの長い長さを横切って浸入すると悪化し、従って、ファイバーの設計が、いったん漏れが発生した損傷の範囲を制限することが重要である。

【0017】

[017]従って、水が光ファイバーケーブルに侵入した場合でも、縦方向に水を遮断する、即ち、漏れた水がファイバー又はケーブルに沿って移動する後続の長さを制限する解決策を提供することが非常に望ましい。これにより、水の浸入による前述の減衰の増加だけでなく、水漏れ時に修理及び／又は交換を行う必要があるファイバーの長さも最小限に抑えられ、結果、ケーブルの関連するメンテナンス費用が削減される。十分に縦方向に水を遮断する設計により、ケーブル接続点で敏感で高価な機器にケーブルに沿って水が移動するリスクも制限される。

【0018】

[018]ファイバー及び／又はケーブルの水遮断特性を改善する多くの試みが、長年に渡って行われてきた。

【0019】

[019]1つの手法は、とりわけ、国際公開第1999026095号パンフレットでは

10

20

30

40

50

、チキソトロピーゲル又は石油系グリースの使用を規定している。このようなゲル系の手法は、緩衝チューブ内の自由空間を満たし、光ファイバーを緩衝チューブに機械的に結合することで、ケーブルへの水の進入を十分に遮断することが知られている。しかしながら、このような材料は、現場での操作（スプライシングなど）での作業が面倒で扱いにくい
ため、設置時間と費用が増加する。

【0020】

[020]ファイバーのスプライシング操作中の水遮断ゲルに関連する取り扱いの欠点を排除するために、他の手法は、粉末の又は液体の超吸収性ポリマー（SAP）を含浸又はコーティングした糸状又はテープなどの水遮断基材系の要素の緩衝チューブ設計への組み込みを促進する。このタイプの粒子が含浸されたフィラメント又はテープは、一般的に、米
国特許第5157752号明細書に記載されている。又、例えば、欧州特許第1170614号明細書は、その上で少なくとも部分的に硬化された液体ポリマー材料でコーティ
ングされた「防御（armor）」テープ系基材を記載している。

【0021】

[021]米国特許出願公開第20030124350号明細書では、コーティングされた光ファイバーの束の間、又は束と緩衝チューブの間に織り込まれた糸状又はポリマーファ
イバー内に乾燥SAP粒子が含浸されている。米国特許出願公開第20080181564号明細書は、同様の方法で束の間で織り込まれた水膨潤性ポリマーファイバーを使用す
る可能性を含む更なる改善を記載している。

【0022】

[022]前述のテープ、糸状、又はファイバーは、ゲルに関連するクリーニングの問題を
軽減するが、コーティングされた又は含浸された基材の不均一性が部分的な原因で、縦方
向の水遮断性能は低いままであり得る。又、粉末系又は粒子系溶液は、環境上の懸念を引
き起こす場合があり、それらが関連するコーティングされた光ファイバーのマイクロベン
ド性能の低下となる可能性がある。更に、使用されるSAP系又はSAP含浸基材（又は
粒子自体でさえ）の必要なサイズと体積が比較的大きいため、所定の直径の緩衝チュー
ブごとに使用できる光ファイバーの数が減少する、又はより大きな直径の緩衝チューブが使
用されることになる。いずれにしても、このような溶液は、高いケーブル密度を必要とす
る用途（家庭までの光ファイバー（FTTX）又は都市（metro）用途など）には適
していない。

【0023】

[023]更に他の手法は、専用のSAPコーティングされた又は含浸された基材要素の必
要性を排除することで使用可能な空間を最大化するために、直接既存のケーブル設計要素
へのオーダーメイドの液体SAPコーティングの使用を促進する。米国特許第5684904号明細書に記載されているこのような手法の1つは、緩衝チューブの内径をUV硬化
可能な吸水層で覆うことを提案している。しかしながら、この手法の主な欠点は、緩衝チ
ューブの長い広がり内径に沿ってUV硬化プロセスを実行することが難しいことである
。更に、この参考文献は、透明な緩衝チューブのあり得る使用を示唆しており、これは、
ケーブル設計費用を増加させるだけでなく、処理及び硬化に関連する全ての困難さを依然
として解消しない。

【0024】

[024]特開平03-137607号公報で提案されている別の手法は、コーティングさ
れた光ファイバー自体の組成物に吸水性成分を組み込むことである。この参考文献は、二
次層として一次層に接続されている図に示されている、光ファイバーの「最外」コーティ
ング層へのSAPポリマーの潜在的な組み込みについて論じている。この手法により、光
ファイバーコーティングプロセスの中断が最小限に抑えられる。しかしながら、厚い二次
コーティング全体にSAP機能を付与すると、費用が増加し、加工性が妨げられ、機能が
損なわれるため、乾燥した状態でも、高価であるが劣ったコーティングされた光ファイ
バーになる。更に、参考文献の最適化されたSAP化学作用に関する特質の欠如、及びこの
ような厚いコーティング層（コーティングされたファイバーの例SAPレイヤーの厚さは

50ミクロン)にSAPを含めることへの選好は、最適な又は更に十分な一縦方向に水を遮断するコーティングされた光ファイバーの構築を可能にしない。

【0025】

[025]前述のことから、縦方向の水輸送を最小限に抑え、光ファイバー製造プロセスに不必要な複雑さを導入せず、又は標準の光ファイバーの性能属性を損わず、清潔で容易なメンテナンスを促進し、高密度及び／又はサイズの小さい緩いチューブケーブル構成の構築を可能にする水遮断溶液を提供するという、満たされていない必要性が存在することは明らかである。

【0026】

[026]この満たされていない必要性を解決する本発明のいくつかの実施形態が、本明細書に記載される。第1の実施形態は、アクリル酸、アクリル酸の塩、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤、光開始剤、粘度調整剤、ある量の水、及び多機能性架橋剤を含む光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、室温で液体である。

【0027】

[027]第2の実施形態は、一次コーティング、一次コーティングに付着してそれを囲む二次コーティング、及び二次コーティングに付着してそれを囲む水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、コーティングされた光ファイバーが脱イオン水に沈められた後3分以内に、コーティングされた光ファイバーのセクションに沿った少なくとも1つの点で、水膨潤性外部コーティングは歪み二次コーティングから剥離するように構成される。

【0028】

[028]第3の実施形態は、コーティングされた光ファイバーを準備する工程と、液体水膨潤性コーティング組成物をコーティングされた光ファイバーのセクションの外面に塗布して、液体水膨潤性外部コーティング組成物でコーティングされた光ファイバーを形成する工程と、液体水膨潤性外部コーティング組成物でコーティングされた光ファイバーを紫外線を発することができる光源に暴して、前述の液体水膨潤性外部コーティング組成物の硬化に作用し、水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーを形成する工程とを含む、コーティングされた光ファイバーに液体水膨潤性コーティングを塗布する方法であり、この場合に、水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーが脱イオン水に沈められた時間から3分以内に、コーティングされた光ファイバーのセクションに沿った少なくとも1つの点で、水膨潤性外部コーティングは歪みコーティングされた光ファイバーから剥離するように構成される。

【0029】

[029]第4の実施形態は、長さ及びその長さの少なくとも一部に渡る空洞を有する可撓性緩衝チューブと、その一部に沿って可撓性緩衝チューブの空洞内に配置された複数のコーティングされた光ファイバーとを含む光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、複数のコーティングされた光ファイバーの少なくとも1つは、水膨潤性外部コーティングを含み、更に、空洞が脱イオン水で満たされた時間から3分以内に、そのセクションに沿った少なくとも1つの点で、前述の水膨潤性外部コーティングは歪みコーティングされた光ファイバーから剥離するように構成される。

【0030】

[030]本発明の更なる実施形態を以下に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】[031]本発明の一実施形態によるコーティングされた光ファイバーの断面図である。

【図2】[032]様々なコーティング、コーティングされた光ファイバー、及び／又はケーブル設計の相対的な縦方向の水遮断性能を評価するために本明細書で使用された試験の概略図である。

10

20

30

40

50

【図 3 a】[033]歪み及び剥離挙動を伴う本発明による S A P コーティングされたファイバーの顕微鏡画像を示す。

【図 3 b】[033]歪み及び剥離挙動を伴う本発明による S A P コーティングされたファイバーの顕微鏡画像を示す。

【図 4】[034]歪みも剥離挙動も示さない S A P コーティングされたファイバーの顕微鏡画像を示す。

【図 5】[035]平衡膨潤状態に達した後、歪んだが関連するコーティングされたファイバーから剥離していない S A P コーティングされたファイバーの顕微鏡画像を示す。

【0032】

[発明を実施するための形態]

[036]第 1 の実施形態は、アクリル酸、アクリル酸の塩、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤、光開始剤、粘度調整剤、ある量の水、及び多官能架橋剤を含む、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、室温で液体である。このような組成物は、プラスチック又はガラスから作製されたものなどの細長い細径ファイバーに適している。一実施形態では、このような組成物は、D y n e e m a（登録商標）などの超高分子量ポリエチレンポリマーからなるファイバーをコーティングするのに適している。しかしながら、好ましい実施形態では、本明細書に記載される組成物は、光ファイバーのコーティングに使用するのに特に適している。

【0033】

[037]発明者らは、水膨潤性であることに加えて、光ファイバー塗布において最適に機能し、光ファイバーコーティングプロセスの要件を満たすように独自に調整された、本発明による組成物を構築した。組成物に対するこれらの処理要件には、UV 硬化性、室温で液体であること、及びかなりの度合いの均質性を有することが含まれる。本発明による組成物は、超吸収性ポリマー（S A P）とみなされることができる。S A P は、それ自体の質量に比べて非常に大量の液体を吸収し保持する膨潤性の熱硬化性ネットワークである。

【0034】

[038]UV 硬化性 S A P 組成物は公知であり、例えば、欧州特許第 1 5 2 2 5 4 5 号明細書に記載されている。このような S A P は、一般的に、（メタ）アクリルアミド又は（メタ）アクリル酸モノマーから形成される架橋ポリマー鎖に基づく。形成されたポリマー鎖は、多数のカルボキシ基を含む。水素原子は、水との接触により放出され、その結果、カルボキシレート基が形成される。理論に縛られることを望まないが、これらのカルボキシレート基は、相互反発性であり、ポリマーネットワークに足場を作り、これにより通過する水分子を包み込み閉じ込めることができると考えられる。

【0035】

[039]強塩基でアクリル酸を中和すると、超吸収性ポリマーの吸収能力が更に高まることが知られている。得られた中和されたカルボキシレート基は、浸透水の大幅な吸収を促進する。正に帯電したイオンは水和し、結果、連続するカルボン酸基間の物理的ギャップが増加する。残りの遊離カルボキシレート基は、再び互いに反発し合うため、鎖は更に伸び始め、余分な水分を吸収するための空間が更に広がる。

【0036】

[040]本発明の特定の実施形態による組成物の 1 つの特徴は、室温で液体であることである。このことは、このような組成物が光ファイバーコーティング塗布で処理可能である可能性を維持し、更に、配合物内の S A P 成分が一般的に液体樹脂全体に均一に分散又は溶解されることを確実にする。液体の S A P 材料は、粉末の又は粒子系の S A P システムよりも光ファイバー塗布で有利であり、その理由は、液体のシステムは、粉末を用いた作業に関連する健康と安全性の懸念を回避するからであり、対応する光ファイバーで望ましくない信号損失（別名、マイクロバンドが誘発する減衰）を引き起こす S A P 粒子が誘発するマイクロバンドの発生を更に軽減するからである。更に、多くの一般的な S A P 粉末は、最適なコーティング厚さと同じ又はそれより大きい粒子サイズを有するため、粒子サ

10

20

30

40

50

イズがシステム設計の制約にならない液体系のシステムを使用することが望ましい。

【0037】

【041】従って、本発明の問題を解決する、本明細書の他所に記載される水膨潤性コーティング、コーティングされた光ファイバー、光ファイバーをコーティングする方法、又は緩衝チューブは、必ずしも任意の特定のSAP組成物又はSAP組成物の一式に限定されず、好ましい実施形態では、液体組成物は、アクリル酸、アクリル酸塩、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤、光開始剤、粘度調整剤、ある量の水、多官能架橋剤、及び更に任意で1つ以上の添加剤を含む。次いで本明細書でそれぞれの成分について順に説明する。

【0038】

【アクリル酸】

【042】従って、一実施形態では、組成物はアクリル酸を含む。アクリル酸は、式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ の有機化合物である。これは、カルボン酸末端に直接結合したビニル基からなる最も単純な不飽和カルボン酸である。高分子量のポリアクリル酸もアクリル酸と見なされることができる。

【0039】

【043】最終組成物におけるアクリル酸の存在は、任意である。しかしながら、発明者らは、最終配合物中の残留量の中和されていないアクリル酸の存在が、配合後のアクリル酸塩の沈殿を最小限に抑えるのに役立つという点で、組成物の均一性の確保に寄与し得ることを発見した。従って、一実施形態では、アクリル酸は、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、0重量%～60重量%、又は10重量%～60重量%、又は15重量%～40重量%、又は18重量%～35重量%、又は20重量%～30重量%の量で存在する。

【0040】

【044】或いは、配合物中のアクリル酸の相対量は、モル濃度の観点から記載されることができる。所与の単位質量当たりの特定の物質のモル数を表すモル濃度の概念は周知である。モル濃度のSI単位は、キログラム当たりのモルである。これは、組成物全体の1キログラム当たりに測定される特定の成分の質量を、その成分のモル質量で割ることにより決定され得る。一方、モル質量は、（測定される理想的な化合物の）標準の原子量に定数 $1 \times 10^{-3} \text{ kg} / \text{mol}$ を掛けて決定される。

【0041】

【045】従って、一実施形態では、アクリル酸は、モル濃度に関して表して光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体に対して、0～4.2モル/kg、又は0.14～4.2モルm/kg、又は0.7～2.1モル/kgの量で存在する。

【0042】

【046】或いは、配合物中のアクリル酸の相対量は、アクリロイル当量に関して記載されることができる。当量（アクリロイル当量など）を決定する方法は、モル濃度に類似しており、又周知であり、即ち、米国特許第7,183,040号明細書に記載されている。本明細書で使用される場合、組成物中の特定の成分のアクリロイル当量の数、式：

【数1】

$$\text{成分Zの当量} = \frac{\text{重量\%}}{N \times M \text{重量}}$$

に従って計算され、式中、「重量%」は、組成物全体の1kgの重量に対して測定される成分のキログラムでの重量であり、「N」は、成分Zの理想化された分子のアクリロイル基の数であり、「M重量」は、測定される特定の化合物の理想化された分子の分子量である。式中、「重量%」は、組成物全体の1kgの重量に対して測定される成分のキログラムでの重量であり、「N」は、成分Zの理想化された分子のアクリロイル基の数であり、

10

20

30

40

50

「M重量」は、測定される特定の化合物の理想化された分子の分子量である。

【0043】

[047]アクリル酸は、その分子中に単一のアクリロイル基しか有さないので、アクリロイル当量は、上記で表されたモル濃度と異ならないであろう。従って、一実施形態では、全組成物は、アクリル酸成分を含めることにより、約0.14～約4.2のアクリロイル当量、又は0.7～2.1のアクリロイル当量を有する。別の言い方をすれば、アクリル酸成分は、全組成物で0.14～約4.2、又は0.7～2.1のアクリロイル当量となる。

【0044】

[048]別の実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物が検出可能な量のアクリル酸自体を有さない場合でも、アクリル酸は、存在するであろう、アクリル酸の塩誘導体を形成するための反応物として使用されたであろう。従って、様々な実施形態では、アクリル酸は、様々な中和度で存在し得る。本明細書で使用される場合、中和度は、適切な塩基によってアクリル酸塩に変換される（即ち、中和される）出発となるアクリル酸のパーセントで表した相対重量を指す。これは、アクリル酸塩の総重量を、アクリル酸塩と（中和されていない）アクリル酸の総重量で割ることにより、最終配合物で決定することができる。

【0045】

[アクリル酸塩]

[049]従って、一実施形態では、本発明の組成物は、アクリル酸と塩基の反応生成物であるアクリル酸塩も含む。選択される塩基は、塩基性塩を含む任意の適切なアルカリ性成分であり得る。塩基性塩自体は、強塩基と弱酸の中和の反応生成物であり、これは塩基性塩自体も塩基であることを示している。塩基性塩には、イオン化可能なヒドロキシル基を含む塩が含まれる。

【0046】

[050]塩基性塩の例は、アルカリ塩である。アルカリ塩は、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の水溶性水酸化物である。アルカリ塩の一般的な例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ液、水酸化カルシウム、及び水酸化マグネシウムが含まれるが、当業者によって理解されるように他のものも存在する。一実施形態では、アルカリ塩は、リチウム、ナトリウム、又はカリウムカチオンを含む。

【0047】

[051]一実施形態では、アクリル酸塩は、アクリル酸と、アルカリ金属カチオン及び水酸化物アニオンからなるイオン性化合物との反応生成物である。アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、又はフランシウムを含む適切なⅠ族元素のいずれかから選択することができる。好ましい実施形態では、イオン性化合物は、ナトリウムカチオンを有し、これは、アクリル酸との反応時に、アクリル酸ナトリウムの形態の塩の形成をもたらす。

【0048】

[052]アクリル酸塩は、いくつかの点で、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物の成功した配合を可能にするのに有用である。第1に、アクリル酸塩は、アクリル酸塩が組み込まれているコーティングの改善された水膨潤性に寄与する。又、関連するコーティングの平衡弾性率値の増加をもたらすその傾向によって示されるように、より完全性のある硬化されたコーティングの配合を可能にする。

【0049】

[053]発明者らは、アクリル酸の中和度が、アクリル酸が組み込まれるコーティング組成物が光ファイバーコーティング塗布で処理可能である速度の改善に関連していることを発見した。言い換えれば、発明者らは、驚くべきことに、塩に変換される初期のアクリル酸の割合が増加するにつれて、光ファイバーの延伸又はインク処理中に迅速に硬化するコーティング組成物の能力が向上することを見出した。これは、高速で及び／又はエネルギー入力を減らして硬化を実行することが非常に望ましい、光ファイバーコーティング塗布

10

20

30

40

50

において有益である。理論に縛られることを望まないが、中和の度合いは、フリーラジカル重合反応速度に冷却の効果があることが知られている現象である酸素阻害の減少に結びついていると考えられる。

【0050】

[054]更に、中和の度合いは、初期の膨潤性能に大きな影響を与えるようには見えないが、発明者らは、中和の度合いが低くなりすぎると、アクリル酸から形成される光ファイバーコーティングは経時的に膨潤性能の低下を示す傾向があると考えている。理論に縛られることを望まないが、これは、大量の中和されていないアクリル酸が、経時的に更なるネットワーク架橋の二次的形成に寄与した結果である可能性がある。

【0051】

[055]従って、一実施形態では、初期のアクリル酸の少なくとも一部が、塩基性塩によって中和される。一実施形態では、アクリル酸と塩基性塩の反応は、アクリル酸の少なくとも10%、より好ましくはアクリル酸の少なくとも25%、又はアクリル酸の少なくとも33%、又はアクリル酸の少なくとも50%、又はアクリル酸の少なくとも75%、又はアクリル酸の少なくとも90%を中和する。代替の実施形態では、アルカリ塩は、反応前に存在するアクリル酸の量に対して、アクリル酸の10~100重量%、又は25~90重量%、又は33~95重量%、又は50~98重量%、又は75~100重量%を中和する。別の実施形態では、アクリル酸は、10~100%、又は25~99%、又は33~98%、又は50~95%、又は75~90%の中和度を有する。更に他の実施形態では、中和度は、少なくとも10%、又は少なくとも20%、又は少なくとも30%、又は少なくとも40%、又は少なくとも50%、又は少なくとも60%、又は少なくとも70%、又は少なくとも80%、又は少なくとも90%、又は少なくとも95%、又は少なくとも98%である。一実施形態では、中和度は、約100%である。

【0052】

[056]又、光ファイバーの液体膨潤性放射線硬化性コーティングに存在する塩基性塩によって中和されたアクリル酸の量に対する中和されていないアクリル酸の比は、コーティング及び硬化プロセス中の組成物の硬化速度、並びに光ファイバーで硬化された後の潜在的な膨潤挙動を決定する上で重要な役割を果たすことができる。従って、一実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、約12:1~約1:12、又は約6:1~約1:6、又は約3:1~約1:1のアクリル酸のアクリル酸塩に対する比を含む。上記の比は、モル比として又は重量比に関して表され得る。

【0053】

[057]光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約1重量%~約30重量%、又は約5重量%~約15重量%などの、任意の適切な量のアクリル酸塩を含み得る。

【0054】

[058]一実施形態では、アクリル酸由来の成分（即ち、アクリル酸及びアクリル酸塩）の総量は、組成物全体に対して、約1.4~約8.3モル/kg、又は2.1~5.6モル/kg、又は2.5~4.9モル/kg、又は2.8~4.2モル/kgの量で存在する。

【0055】

[単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤]

[059]光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、エチレン系不飽和でありSAP成分の均一な分散を確実にするのに寄与する少なくとも1つの化合物を含み得る。好ましい実施形態では、エチレン性不飽和成分は、アクリル酸エステル又はアクリルアミドを含む。アクリル酸エステル又はアクリルアミドは、任意の適切な分子量であり得るが、好ましくは単量体である。好ましい実施形態では、エチレン性不飽和成分は単官能である。本明細書で使用される場合、「単官能」とは、関連する成分が1分子当たり平均0.9~1.1の官能基を有することを意味する。一実施形態では、官能基はアクリロイル基である。

【0056】

[060]最も一般的なアクリル酸エステルいくつかは、メチルー、エチルー、*n*-ブチルー及び2-エチルヘキシル(2EHA)-エステルである。いくつかの特定の例には、2-エチルヘキシルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ポリアクリル酸、*n*-ブチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、及びジメチルアミノエチルアクリレートが含まれる。

【0057】

[061]1つの二重結合を含む低分子量モノマーの他の典型的な例は、アルキル又はヒドロキシアルキルアクリレート、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、及びメチル及びエチルアクリレートである。これらのモノマーの更なる例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、*n*-(2-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、*N*-イソプロピルアクリルアミドなどの*N*-置換アクリルアミド、酢酸ビニルなどのビニルエステル、スチレン、アルキルスチレン、ハロスチレン、*N*-ビニルピロリドン(*n*-ビニルピロリドン(1-ビニル-2-ピロリドンなど)などの他のエチレン系不飽和モノマー、*N*-ビニルカプロラクタム、塩化ビニル、並びに塩化ビニリデンである。

【0058】

[062]一実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、ヒドロキシ官能アクリレート化合物であるエチレン系不飽和膨潤化合物を含む。ヒドロキシ官能アクリレート化合物の例には、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-1-(ヒドロキシメチル)エチルアクリレート、又は2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸が含まれる。

【0059】

[063]一実施形態では、エチレン性不飽和化合物は、エトキシ化アクリレートエーテルである。エトキシ化アクリレートエーテルの例には、メトキシ(ポリエチレングリコール)アクリレート、エトキシ(ポリエチレングリコール)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、エチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、テトラテチレン(tetraethylene)グリコールメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、テトラテチレン(tetraethylene)グリコールエチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテルアクリレートが含まれる。

【0060】

[064]前述の反応性エチレン性不飽和ネットワーク形成剤の1つ以上は、本発明による組成物に任意の適切な量で使用でき、単独で又は本明細書に列挙されるタイプの1つ以上を組み合わせる選択することができる。光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約5重量%~約50重量%、より好ましくは約10重量%~約30重量%の重量でエチレン不飽和ネットワーク形成剤を含み得る。

【0061】

[065]モル濃度に関して代替的に表現すると、別の実施形態では、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤は、組成物全体に対して、約0.38~約3.8モル/kg、又は約0.75~約2.3モル/kgの量で存在し得る。更に、一実施形態では、組成物全体は、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤により0.38~約3.8のアクリロイル当量、又は単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤により約0.75~約2.3のアクリロイル当量を有する。言い換えると、組成物に存在する単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤の総量は、約0.38~約3.8、又は約0.75~2.3のアクリ

ロイル当量となる。

【0062】

〔光開始剤〕

〔066〕本発明の組成物は、光開始剤を含む。好ましい実施形態では、組成物は、少なくとも1つのフリーラジカル光開始剤を含む。その最も広い意味で、光開始剤は、光の作用、又は光の作用と増感色素の電子励起との相乗作用により化学的に変化して、ラジカル、酸、及び塩基の少なくとも1つを生成する化合物である。

【0063】

〔067〕本発明の実施形態によれば、フリーラジカル光開始剤は、アシルホスフィンオキシド光開始剤である。アシルホスフィンオキシド光開始剤は、例えば、米国特許第4324744号明細書、同第4737593号明細書、同第5942290号明細書、同第5534559号明細書、同第6020529号明細書、同第6486228号明細書、及び同第6486226号明細書に開示されている。

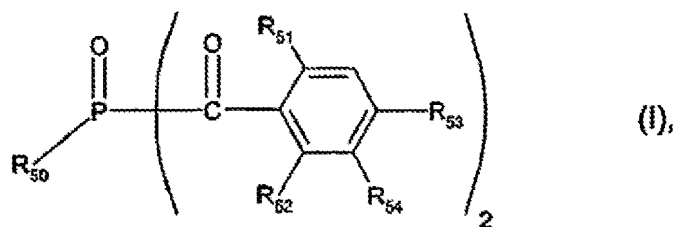
【0064】

〔068〕アシルホスフィンオキシド光開始剤は、ビスアシルホスフィンオキシド（BAP O）又はモノアシルホスフィンオキシド（MAPO）である。

【0065】

〔069〕ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は式I：

〔化1〕



（式中、R₅₀は、非置換である或いは1～4のハロゲン又はC₁～C₈アルキルで置換されているC₁～C₁₂アルキル、シクロヘキシル又はフェニルであり、

R₅₁及びR₅₂は、それぞれ独立して、他のC₁～C₈アルキル又はC₁～C₈アルコキシであり、

R₅₃は、水素又はC₁～C₈アルキルであり、

R₅₄は、水素又はメチルである）である。

【0066】

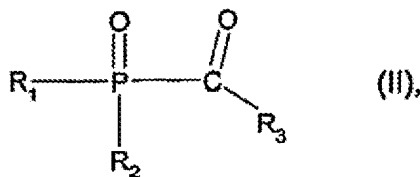
〔070〕例えば、R₅₀は、非置換である或いは1～4のC₁～C₄アルキル、C I又はB rで置換されているC₂～C₁₀アルキル、シクロヘキシル又はフェニルである。別の実施形態は、R₅₀は、非置換である或いは2、3、4、又は2、5位でC₁～C₄アルキルにより置換されているC₃～C₈アルキル、シクロヘキシル又はフェニルである。例えば、R₅₀は、C₄～C₁₂アルキル又はシクロヘキシルであり、R₅₁及びR₅₂は、それぞれ独立して、他のC₁～C₈アルキル又はC₁～C₈アルコキシであり、R₅₃は、水素又はC₁～C₈アルキルである。例えば、R₅₁及びR₅₂は、C₁～C₄アルキル又はC₁～C₄アルコキシであり、R₅₃は、水素又はC₁～C₄アルキルである。別の実施形態は、R₅₁及びR₅₂はメチル又はメトキシであり、R₅₃は水素又はメチルである。例えば、R₅₁、R₅₂、及びR₅₃はメチルである。別の実施形態は、R₅₁、R₅₂及びR₅₃はメチルであり、R₅₄は水素である。別の実施形態は、R₅₀は、C₃～C₈アルキルである。例えば、R₅₁及びR₅₂はメトキシであり、R₅₃及びR₅₄は水素であり、R₅₀はイソオクチルである。例えば、R₅₀はイソブチルである。例えば、R₅₀はフェニルである。本ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、例えば、ビス（2，4，6－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシド（CAS番号162881-26-7）又はビス（2，4，6－トリメチルベンゾイル）－（2，4－ビス－ペンチルオキシフェニ

ル) ホスフィンオキシドである。

【0067】

[071]モノアシルホスフィンオキシド光開始剤は、式II:

【化2】



10

(式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、非置換である或いはハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル及び／又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシで1～4回置換されている $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、ベンジル、フェニル、或いはシクロヘキシル又は基 $-\text{COR}_3$ であり、

或いは R_1 は $-\text{OR}_4$ であり、

或いは R_3 は、非置換である或いは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルチオ及び／又はハロゲンにより1～4回置換されているフェニルであり、

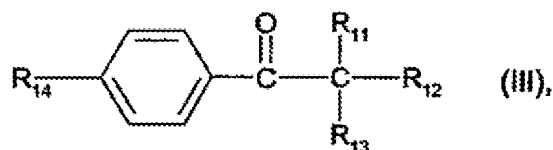
R_4 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、フェニル又はベンジルである)である。例えば、 R_1 は $-\text{OR}_4$ である。)例えば、 R_2 は、非置換である或いはハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル及び／又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシで1～4回置換されているフェニルである。例えば、 R_3 は、非置換である又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルで1～4回置換されているフェニルである。例えば、本モノアシルホスフィンオキシドは、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド(CAS番号84434-11-7)又は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(CAS番号127090-72-6)である。

20

【0068】

[072]又、本発明による組成物は、更なる光開始剤、例えば、式III:

【化3】



30

(式中、 R_{11} 及び R_{12} は、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、フェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ、 $\text{OSiR}_{16}(\text{R}_{17})_2$ 又は $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり、

或いは R_{11} 及び R_{12} は、それらが結合している炭素原子とともに、シクロヘキシル環を形成し、

q は、1～20の数値であり、

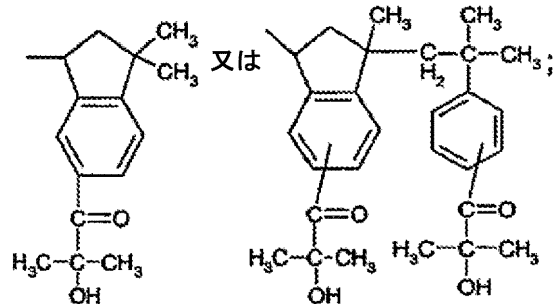
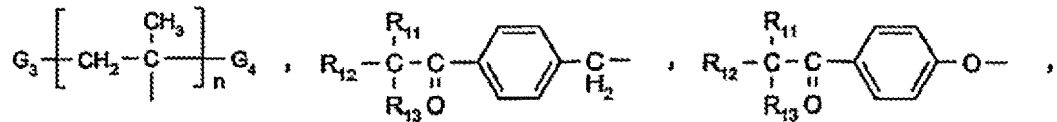
R_{13} は、 OH 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ アルコキシ又は $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり、

40

R_{14} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ ヒドロキシアルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{15}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、或いは

50

【化 4】



10

であり、

n は 2 ～ 10 の数値であり、

R_{15} は、水素、 $-\text{COCH}=\text{CH}_2$ 又は $-\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ であり、

R_{16} 及び R_{17} は、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル又はフェニルであり、

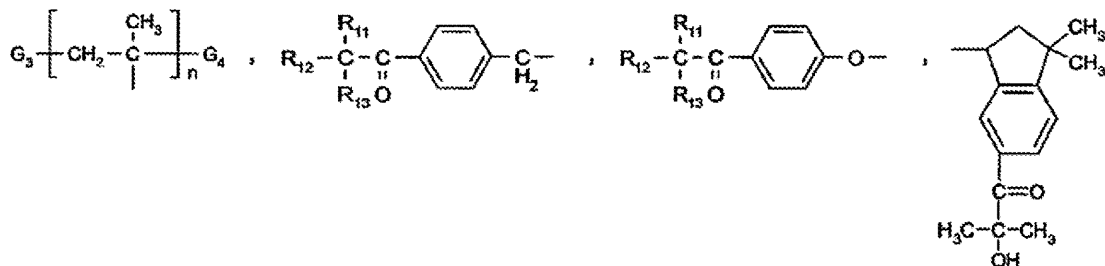
20

G_3 及び G_4 は、互いに独立して、ポリマー構造の末端基、好ましくは水素又はメチルである) の α -ヒドロキシケトン光開始剤を使用することができる。

【0069】

[073]対象となる α -ヒドロキシケトン光開始剤は、 R_{11} 及び R_{12} は、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル又はフェニルであり、或いは R_{11} 及び R_{12} は、それらが結合している炭素原子とともに、シクロヘキシル環を形成し、 R_{13} は OH であり、 R_{14} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシ、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{15}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 又は

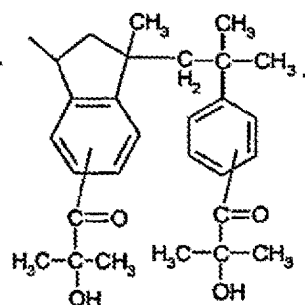
【化 5】



30

又は

【化 6】



40

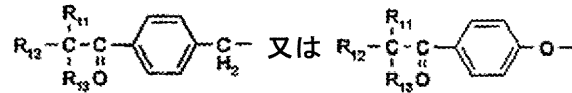
50

であるものである。

【0070】

【074】例えば、 α -ヒドロキシケトン光開始剤として適切なものは、 R_{11} 及び R_{12} は、互いに独立して、メチル又はエチルであり、或いは R_{11} 及び R_{12} は、それらが結合している炭素原子とともに、シクロヘキシル環を形成し、 R_{13} は水素であり、 R_{14} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又は OCH_2CH_2OH であるものである。又、対象となるものは、 R_{14} が

【化7】



10

である化合物である。

【0071】

【075】例えば、適切な α -ヒドロキシケトン光開始剤は、
 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、
 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン、
 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-イソプロピルフェニル)プロパノン、
 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-ドデシルフェニル)プロパノン、
 2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン及び
 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパノンである。

20

【0072】

【076】本 α -ヒドロキシケトン光開始剤は、例えば、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンである。直鎖又は分岐鎖アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、イソオクチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル又はドデシルである。同様に、アルコキシ又はアルキルチオは、同じ直鎖又は分岐鎖である。

30

【0073】

【077】本発明による光開始剤は、単独で又はブレンドとして1つ以上を組み合わせで使用することができる。適切な光開始剤ブレンド(PIブレンド)は、例えば、米国特許第6,020,528号明細書及び米国特許出願60/498,848号明細書に開示されている。本PI(光開始剤)ブレンドは、例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(CAS番号162881-26-7)及び2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド(CAS番号84434-11-7)の約1:11、1:10、1:9、1:8又は1:7の重量比の混合物である。

【0074】

【078】別の特に適切なPIブレンドは、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン(CAS番号7473-98-5)の、例えば、約3:1:15又は3:1:16又は4:1:15又は4:1:16の重量比の混合物である。別の適切なPIブレンドは、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニ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-1-プロパノンの、例えば、約1:3、1:4又は1:5の重量比の混合物である。本アシルホスフィンオキシドPI又はPIブレンドは、組成物の重量に基づいて、約0.2~約10重量%の放射線硬化性組成物に存在する。例えば、PI又はPIブレンドは、放射線硬化性組成物の重量に基づいて、約0.5~約8重量%、約1~

40

50

約 7 重量%、又は約 2、3、4、5 又は 6 重量%で存在する。

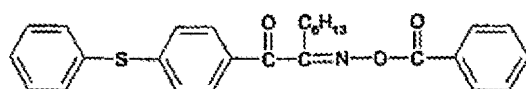
【0075】

[079]本発明による他の適切な光開始剤は、例えば、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又はビス(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などの他のモノ-又はビスアシルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン又は2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノンなどの α -ヒドロキシケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-ホルホルニル)-1-プロパノン、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン、2-(4-メチルベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン又は2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[3,4-ジメトキシフェニル]-1-ブタノンなどの α -アミノケトン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(クロロメチル)-ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、メチル2-ベンゾイルベンゾエート、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチル-4'-フェニルベンゾフェノン又は3-メチル-4'-フェニルベンゾフェノンなどのベンゾフェノン、ケタール化合物、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタノン、並びにメチルフェニルグリオキシル酸エステル、5,5'-オキソージ(エチレンオキシジカルボニルフェニル)又は1,2-(ベンゾイルカルボキシ)エタンなどの一量体又は二量体のフェニルグリオキシル酸エステルである。

【0076】

[080]本発明に従って使用される他の適切な光開始剤は、アシルホスフィンオキシド光開始剤の有無にかかわらず、例えば、米国特許第6,596,445号明細書に開示されているオキシムエステルである。適切なオキシムエステル光開始剤は、例えば：

【化8】



である。

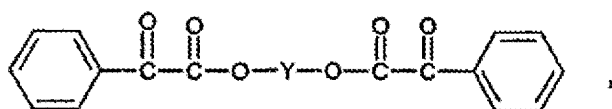
【0077】

[081]オキシムエステル光開始剤に加えて、スルホニウム又はヨードニウム塩タイプのものなどの特定のいわゆるカチオン光開始剤もフリーラジカルを生成し、本発明の実施形態では光開始剤として使用することができる。このような光開始剤は、例えば、米国特許第9,708,442号明細書に記載されている。

【0078】

[082]本発明による別の部類の適切な光開始剤は、アシルホスフィンオキシド光開始剤の有無にかかわらず、例えば、米国特許第6,048,660号明細書に開示されている、フェニルグリオキサレートである。例えば、式：

【化9】



(式中、Yは、C₁~C₁₂アルキレン、シクロヘキシレン、シクロヘキシレン、O、S、

又はNR₃₀で1回以上中断されたC₂～C₄₀アルキレンであり、R₃₀は、水素、C₁～C₁₂アルキル又はフェニルであり、好ましくは、YはCH₂CH₂-O-CH₂CH₂である)のフェニルグリオキサレートである。

【0079】

【083】前述の光開始剤の1つ以上は、本発明による組成物において任意の適切な量で使用する事ができ、単独で又は本明細書に列挙されるタイプの1つ以上の組み合わせで選択することができる。好ましい実施形態では、光開始剤成分は、光ファイバーをコーティングするための液体水膨潤性組成物全体の重量に対して、約0.1重量%～約10重量%、又は約0.1重量%～約5重量%、又は約1重量%～約5重量%の量で存在する。

【0080】

【粘度調整剤】

【084】発明者らは、十分な水膨潤性の液体放射線硬化性コーティングの形成に寄与する前述のSAP成分(本明細書の他所で言及される)が、光ファイバーコーティングプロセスにおける組成物の処理性を犠牲にして多くの場合にそうする傾向があることを発見した。従って、コーティングが光ファイバーコーティング塗布に適した粘度を有することを確実にするために、1つ以上の更なる成分が含まれることができる。粘度調整剤がこの重要なコーティング特性を著しく妨げないことが望ましいが、これらのいわゆる粘度調整剤は、粘度調整剤が組み込まれる組成物の膨潤性を向上させる意図で必ずしも添加されない。

【0081】

【085】必ずしもそれに限定されるわけではないが、前述のSAP関連の成分は、低すぎて光ファイバー処理用途に適さない粘度の組成物を生成することが多いため、典型的には、本明細書に記載の粘度調整剤は、それらが組み込まれる組成物の粘度を高めるために含まれる。本明細書に記載されるアクリル酸塩、エチレン性不飽和ネットワーク形成剤(特に、例えば、より低分子量の単官能アクリレートモノマーなど)を含む組成物の多くは、不適切に低い粘度を有する。組成物の粘度が低すぎる場合、十分な厚さのコーティングは、事前にコーティングされた層に付着しない、或いは流れ及び/又は垂れを被る可能性があり、結果、厚さが均一に塗布されない。

【0082】

【086】一方、場合によっては、粘度調整剤が関連する組成物の全体的な粘度を低下させる粘度調整剤を含む必要があり得る。組成物の粘度が高すぎる場合、コーティングはコーティングダイを通して十分に流動せず、事前にコーティングされた層に最適な被覆をもたらすことができない場合がある。

【0083】

【087】一実施形態では、粘度調整剤は水溶性である。一実施形態では、水溶性粘度調整剤は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、変性セルロース、ゼラチン、分子量250,000～4,000,000g/molのポリエチレングリコールなどのポリグリコール化合物、又はポリアクリル酸を含む。

【0084】

【088】ポリビニルアルコールは、理想的な式[CH₂CH(OH)]_nを有する水溶性の合成ポリマーである。これらは、PVOH、ポリ(エテノール)、エテノール、ホモポリマー、PVA、ポリビオール、ビノール、Alvyl、Alcotex、Covol、Gelvatol、Lemol、Mowiol、Mowiflex、Alcotex、Elvanol、Gelvatol、Lemol、Mowiol、Nelfilcon A、ポリビオール及びRhodoviolとして類似的に(analogously)及び/又は商業的に知られている場合がある。

【0085】

【089】ポリビニルピロリドンは、モノマー、N-ビニルピロリドンから作られる水溶性ポリマーである。PVP、ポビドン、コポビドン、PVPP、クロスポビドン、ポリビドン、PNVP、ポリ[1-(2-オキソ-1-ピロリジニル)エチレン]、1-エテニル-2-ピロリドンホモポリマー、又は1-ビニル-2-ピロリジノン-ポリマーとして、

類似的に及び／又は商業的に知られている場合がある。

【0086】

[090]デンプンは、グリコシド結合によって結合された多数のグルコース単位からなる高分子炭水化物である。デンプンは、任意の適切な分子量を有することができ、化学式 ($C_6H_{10}O_5$)_n によって表される。

【0087】

[091]変性セルロース化合物の例には、メチルセルロース又はヒドロキシエチルセルロース化合物を含むものが含まれる。

【0088】

[092]特定の化合物は、特定の化合物が含まれることにより、組成物の膨潤性に著しく悪影響を与えることなく、特定の化合物が組み込まれる組成物の処理性を改善することから、粘度調整剤としての使用に特に好ましい。発明者らは、例えば、ポリビニルピロリドンが好ましい粘度調整剤であることを発見したが、その理由は、適切な分子量で有効量にて使用される場合、ポリビニルピロリドンは、ポリビニルピロリドンが組み込まれる組成物の粘度を、水への導入後にその組成物が膨潤する能力に著しく有害な影響を誘発することなく、光ファイバーコーティング塗布での処理を確実にするのに十分なレベルまで十分に増加させるからである。

【0089】

[093]一実施形態では、光ファイバーの液体水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、ポリビニルピロリドン化合物を含む。ポリビニルピロリドンは、例えば、1キロダルトン (kDa) ~ 5メガダルトン (MDa)、又は5kDa ~ 1000kDa、又は50kDa ~ 500kDa、又は75kDa ~ 300kDa、100kDa ~ 200kDaの任意の適切な分子量を有することができる。一実施形態では、ポリビニルピロリドンが組み込まれる組成物の粘度を十分に高めるために、ポリビニルピロリドンは、100kDa ~ 300kDa、又は120kDa ~ 200kDaなどの高分子量を有する。本発明が当てはまる当業者によって理解されるように、組成物を占有したり配合物全体の特性に影響を与えたりすることがなく、十分な粘度調整を確実にするために、十分に高い分子量の粘度調整剤を適切な量で使用する必要がある。

【0090】

[094]前述の分子量は、本明細書では、本明細書の他所で表される任意の他の分子量値とともに、特に指定のない限り、ASTM D5296-11又は他の同様の標準によって決定される数平均分子量を意味すると解釈される。

【0091】

[095]粘度調整剤は、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約5重量% ~ 約40重量%、又は約8重量% ~ 約30重量%、又は約10重量% ~ 約25重量%、又は約15重量% ~ 約20重量%などの任意の適切な重量で存在し得る。粘度調整剤は、粘度調整剤が組み込まれる組成物が、組成物が典型的には延伸タワー又はインク機における光ファイバーにコーティングされ硬化される粘度など、光ファイバーをコーティングする際の処理に適した粘度を有することを確実にするのに十分な任意の量で含まれる必要がある。一実施形態では、粘度調整剤は、粘度調整剤が組み込まれる水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物の粘度を、25℃で約500センチポアズ (cPs) ~ 約5000cPs、又は約600cPs ~ 約4000cPs、又は約700cPs ~ 約3000cPs、又は約800cPs ~ 約2000cPs、又は800cPs ~ 1200cPsのレベルにするための周知の方法による量で含まれる。他の実施形態では、粘度調整剤は、粘度調整剤が組み込まれる水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物の粘度を、25℃で約1200 ~ 約3000cPs、又は約1400 ~ 約2800cPs、又は約1600 ~ 約2700cPs、又は約1700 ~ 約2500cPsのレベルにするための周知の方法による量で含まれる。処理される配合物の正確な粘度は、コーティング塗布プロセスが行われるライン又はインク速度とともに、塗布される水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物の厚さを含むいくつかの要因に応じて、当技術分野で知られる値に

10

20

30

40

50

従って調整される。

【0092】

〔水〕

【096】本発明による組成物にこれまで記載された様々な成分は、多くの場合に水を含むことを伴う。即ち、均質性を確保するため、又は安全性、環境、又は取り扱いの懸念を回避するために、他所で記載されている成分の多くは、水溶液の形態をとることができる液体として市販されている。従って、本発明による組成物に（意図的でなくても）水が多くの場合に存在する。しかしながら、発明者らは、光ファイバーが硬化してその後外部流体に曝される前に、光ファイバーをコーティングするための水膨潤性放射線硬化性組成物に水を加えると、コーティングの膨潤性能が実際に向上することを確認した。更に、発明者らは、驚くべきことに、添加された水の濃度の分量が付随して上昇するにつれて、添加された水の性能を増強させる膨潤性の効果（performance-enhancing swellability effect）が持続することを発見した。理論に縛られることを望まないが、発明者らは、初期の水分含有量が環化反応を増加させ、鎖配座の変化を誘発し、又は組成物に存在する架橋剤を加水分解するということにより、このことが生じる可能性がある」と理論付けている。このような前述の現象のいずれか1つは、更なる水が組み込まれたコーティングの相対的な膨潤性能の向上に寄与する可能性がある。

【0093】

【097】従って又、一実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、ある量の水を含む。水は、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約0.1重量%～約50重量%、又は約5重量%～約45重量%、又は約10重量%～約40重量%、又は約15重量%～約35重量%の重量で存在し得る。量を増加することで膨潤性能が向上する傾向があるが、添加される水の量が多すぎると、コーティングの完全性（即ち、弾性率）及び硬化速度が悪影響を受け、結果、光ファイバー塗布の実行可能なコーティングを形成できなくなる。

【0094】

〔多機能性架橋剤〕

【098】光ファイバー塗布における適合性を確実にするために、本発明による組成物は又、少なくとも1つの架橋剤を含む必要がある。即ち、更なるネットワーク架橋を形成するために熱硬化性材料に組み込まれる少なくとも1つの試薬が含まれ、更なるネットワーク架橋は、高分子における小さな領域であり、そこから少なくとも4つの鎖が広がり、既存の高分子における部位又は基を伴う反応によって、或いは既存の高分子間の相互作用によって形成される。このような更なる架橋は、コーティングが水に曝された際にかかなりの構造的完全性を保持することを確実にするために必要である。発明者は、コーティングが膨潤した後にコーティングが十分な完全性を維持しない場合、コーティングは、膨潤プロセス中に多くの小さな断片に容易にバラバラになることを発見した。そうである場合、コーティングにより、閉じ込められていない水が流れるチャンネル又は経路が可能になり、結果、光ファイバー塗布における全体的な縦方向の水遮断効果が制限される。発明者らは、コーティング自体が十分な膨潤性能を有していたにもかかわらず、この縦方向の水遮断能力の低下が観察される可能性があることを驚くべきことに発見した。

【0095】

【099】好ましい実施形態では、本発明の光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、本明細書他所に記載されるエチレン性不飽和ネットワーク形成剤成分によって形成される架橋ポリマー鎖に更なるネットワーク架橋を誘発する架橋剤を含む。従って、このような架橋剤は、平均して1.0を超える官能基を有するフリーラジカル重合性化合物を含み、この場合に、官能基は、好ましくはアクリレート又はアクリルアミド官能基である。好ましい実施形態では、架橋剤は多官能である。本明細書で使用される場合、「多官能」とは、関連する成分が1分子当たり平均して少なくとも1.9の官能基を有することを意味する。

【0096】

[0100]一実施形態では、多官能架橋剤は、二官能化合物、即ち、官能基の平均数が1.9～2.1、又は好ましくは平均2.0の官能基を有する化合物を含む。一実施形態では、エチレン性不飽和成分は、多官能化合物、即ち、官能基の平均数が少なくとも2.1の化合物を含む。

【0097】

[0101]最適な架橋能力を確保するために、架橋剤は、好ましくは多官能アクリレート又は多官能アクリルアミドを含む。一実施形態では、多官能架橋剤は、二官能である、又は分子当たり平均で1.9～2.5の官能基を有する。別の実施形態では、多官能架橋剤は、三官能である、又は分子当たり平均で2.5を超えて3.5までの官能基を有する。別の実施形態では、多官能架橋剤は、四官能である、又は分子当たり平均で3.5を超えて4.5までの官能基を有する。一実施形態では、多官能架橋剤は、五官能である、又は分子当たり平均で4.5を超えて5.5までの官能基を有する。別の実施形態では、多官能架橋剤は、六官能である、又は分子当たり平均で5.5を超えて6.5までの官能基を有する。当然ながら、上記のタイプの複数の多官能架橋剤を、単独で又は任意の組み合わせで使用することができる。又、架橋剤は、本明細書の他所に記載されるように、少なくとも1つが、使用される単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成成分の少なくとも官能基と同じである少なくとも1つの官能基を有するように選択される必要がある。

【0098】

[0102]一実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、アクリレート官能架橋剤を含み得る。このような架橋剤のいくつかの非限定的な例には、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メチルエーテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、グリセロール-1,3-ジグリセロールジアクリレート、1,6-ヘキサンジイルビス[オキシ-2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル]ビスアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、又はエトキシ化ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート又は1,6-ヘキサジオールジアクリレート、或いはこれらの任意の組み合わせが含まれる。

【0099】

[0103]別の実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、アクリルアミド官能架橋剤を含む。このような架橋剤のいくつかの非限定的な例には、 n , n -メチレンビスアクリルアミド又は n - n -エチレンビスアクリルアミドが含まれる。

【0100】

[0104]2つ以上の二重結合を含む更なる多官能架橋剤の例は、ポリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート及びテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルアジペート、又はトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌレートである。一実施形態では、2つ以上の二重結合を含む多官能架橋剤は、200～20,000 g/モル、又は好ましくは200～15,000 g/モル、又は更により好ましくは400～10,000 g/モルの数平均分子量を有する。

【0101】

[0105]本発明の組成物は、任意の適切な量の架橋剤を含み得る。しかしながら、発明者らは、架橋剤が組み込まれる組成物が同時に最適に縦方向に水を遮断するとともに、光フ

アイバーコーティングプロセスでの使用に適することを確実にするために、多官能架橋剤成分を使用できる特定の量の範囲が存在することを発見した。ネットワークの架橋密度が低すぎる場合、コーティングは、水に曝されている間に単一構造を維持するのに十分な完全性を有さず、結果、光ファイバー塗布で十分な縦方向に水を遮断するコーティングの能力を制限する。しかしながら、架橋密度が高すぎる場合、コーティング自体が、十分に水膨潤性にならない。

【0102】

[0106]一実施形態では、従って、多官能架橋剤は、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、0.1重量%超から5重量%未満、より好ましくは約0.5重量%～約3重量%の重量で存在する。

10

【0103】

[0107]モル濃度に関して代替的に表すと、別の実施形態では、多官能架橋剤は、組成物全体に対して、約3.8～約190ミリモル/kg、又は約19～110ミリモル/kgの量で存在する。更に、一実施形態では、組成物全体は、多官能架橋剤により約1.9～約95のアクリロイルミリ当量、又は多官能架橋剤により約9.5～約55のアクリロイルミリ当量を有する。言い換えると、全組成物に存在する多官能架橋剤の総量は、約1.9～約95、又は約9.5～約55のアクリロイルミリ当量となる。

【0104】

[添加剤]

[0108]本発明の組成物は、任意で1つ以上の添加剤を更に含み得る。このような添加剤は、特定の水膨潤性コーティングが使用される特定の設計基準及び塗布要件に必要とされるように添加され得る。

20

【0105】

[0109]一実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、コーティングされた光ファイバーの最も外側のコーティングされた層としてのその位置により、ファイバーの識別目的に有用である。従って、一実施形態では、光ファイバーをコーティングするための液体水膨潤性組成物は、インクを更に含む。インクが組成物に存在する実施形態では、組成物は、インクプロセスにおいて光ファイバーの二次コーティングに塗布されることが好ましく、その理由は、これにより、コーティングされた光ファイバーに水遮断特性を付与するために更なる処理が必要とされないことが確認されるからである。インクは、光還元性染料、例えば、キサンテン、ベンゾキサンテン、ベンゾチオキサンテン、チアジン、ピロニン、ポルフィリン又はアクリジン染料などの着色剤、及び/又は放射線により開裂することができるトリハロメチル化合物を含む。同様の組成物は、例えば、米国特許第5,229,253号明細書に記載されている。又、インクは、蛍光増白剤、顔料、又は染料などの他の従来の着色剤を含み得る。

30

【0106】

[0110]一実施形態では、インクは、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約0.01重量%～約5重量%、又は約0.05重量%～約2重量%、又は約0.1重量%～約1重量%の量で存在する。

【0107】

40

[0111]又、添加剤は、典型的には、光ファイバーコーティングに添加されて、向上した貯蔵寿命、向上したコーティングの酸化及び加水分解安定性、向上した表面特性などの特定の望ましい特性を達成する。多くの異なるタイプの望ましい添加剤があり、本明細書で論じられる本発明は、これらによって限定されることを意図しないが、これらは望ましい効果を有するので、これらは想定される実施形態に含まれる。

【0108】

[0112]これらの例は、フィラー、スリッパ添加剤、湿潤剤又はレベリング助剤 (leveling assistant) である。時期尚早の重合を防止することを意図した熱抑制剤も使用することができる。例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、β-ナフトール、又は2,6-ジ(tert-ブチル)-p-ク

50

レゾールなどの立体障害フェノールが挙げられる。暗所での貯蔵寿命は、例えば、ナフテン酸銅、ステアリン酸銅又はオクタン酸銅などの銅化合物、例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル又は亜リン酸トリベンジルなどのリン化合物、例えば、塩化テトラメチルアンモニウム又は塩化トリメチルベンジルアンモニウムなどの第4級アンモニウム化合物を使用することによって増加できる。

【0109】

[0113]重合中に大気中の酸素を遮断するために、パラフィン又は類似のワックス状物質を加えることができ、これらは、ポリマーへの溶解度が低いため、重合の開始時に表面に移動し、空気の進入を防ぐ透明な表面層を形成する。同様に、酸素バリア層を塗布することが可能である。

10

【0110】

[0114]添加できる光安定剤は、UV吸収剤、例えば、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルベンゾフェノン、オキサラミド又はヒドロキシフェニル-s-トリアジンタイプの周知の市販のUV吸収剤である。立体障害のある比較的非塩基性のアミン光安定剤(HALS)の使用の有無にかかわらず、個々のこのような化合物又はこれらの混合物を使用することが可能である。立体障害アミンは、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンに基づく。UV吸収剤及び立体障害アミンは、例えば以下である。

【0111】

20

[0115]2-(2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、例えば、米国特許第3, 004, 896号明細書、同第3, 055, 896号明細書、同第3, 072, 585号明細書、同第3, 074, 910号明細書、同第3, 189, 615号明細書、同第3, 218, 332号明細書、同第3, 230, 194号明細書、同第4, 127, 586号明細書、同第4, 226, 763号明細書、同第4, 275, 004号明細書、同第4, 278, 589号明細書、同第4, 315, 848号明細書、同第4, 347, 180号明細書、同第4, 383, 863号明細書、同第4, 675, 352号明細書、同第4, 681, 905号明細書、同第4, 853, 471号明細書、同第5, 268, 450号明細書、同第5, 278, 314号明細書、同第5, 280, 124号明細書、同第5, 319, 091号明細書、同第5, 410, 071号明細書、同第5, 436, 349号明細書、同第5, 516, 914号明細書、同第5, 554, 760号明細書、同第5, 563, 242号明細書、同第5, 574, 166号明細書、同第5, 607, 987号明細書、同第5, 977, 219号明細書、及び同第6, 166, 218号明細書に開示されている公知の市販のヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-sec-ブチル-5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ビス- α -クミル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-(ω -ヒドロキシ-オクター(エチレンオキシ)カルボニル-エチル)-フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-ドデシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニル)エチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、ドデシル化2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾ

30

40

50

トリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)-カルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)-カルボニルエチル)-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-tert-オクチル-(6-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3- α -クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-オクチル-5- α -クミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-フルオロ-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ- α -クミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ- α -クミルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3- α -クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3- α -クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、メチル3-(5-トリフルオロメチル-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート、5-ブチルスルホニル-2-(2-ヒドロキシ-3- α -クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3- α -クミル-5-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-ブチルスルホニル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール及び5-フェニルスルホニル-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールなど。

【0112】

[0116] 2-ヒドロキシベンゾフェノンには、例えば、4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクチルオキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4,2',4'-トリヒドロキシ及び2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ誘導体が含まれる。

【0113】

[0117] 置換及び非置換安息香酸のエステルには、例えば、4-tert-ブチルフェニルサリチル酸、フェニルサリチル酸、オクチルフェニルサリチル酸、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4,6-ジ-tert-ブチルフェニル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートが含まれる。

【0114】

[0118] 他の添加剤として、光重合を促進するために、例えば、欧州特許出願公開第A-438123号明細書及び英国特許出願公開第A-2180358号明細書に記載される

10

20

30

40

50

ように、促進剤、共開始剤、及びチオール、チオエーテル、ジスルフィド及びホスフィンなどの自動酸化剤を添加することが可能である。

【0115】

【0119】又、光重合は、分光感度をシフト又は拡大する光増感剤の添加によって促進され得る。これらは、特に、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体及び3-アシルクマリン誘導体などの芳香族カルボニル化合物、又3-(アロイルメチレン)チアゾリン、又エオシン、ローダミン及びエリスロシン染料である。

【0116】

【0120】硬化手順は、米国特許第4,753,817号明細書に記載されるように、特に、(例えば、二酸化チタンで)着色された組成物により、又、熱条件下でフリーラジカルを形成する成分、例えば、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、トリアゼン、ジアソスルフィド、ペンタザジエンなどのアゾ化合物、或いはヒドロペルオキシド又はペルオキシカーボネート、例えば、 α -ブチルヒドロペルオキシドなどのペルオキシ化合物を添加することにより支援され得る。

【0117】

【0121】前述の添加剤の1つ以上は、本発明による組成物において任意の適切な量で使用する事ができ、単独で又は本明細書に列挙されるタイプの1つ以上を組み合わせで選択することができる。一実施形態では、添加剤成分は、組成物全体の重量に対して、約0.01重量%~約5重量%、より好ましくは約0.1重量%~約2重量%の量で存在する。別の実施形態によれば、前述の添加剤の1つ以上は、約1重量%~約5重量%の量で含まれる。

【0118】

【0122】発明者らは更に、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物を形成するための組成物の適合性が、前述の成分のいくつかが互いに対して特定の量で配合される場合に改善され得ることを発見した。従って、一実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、アクリル酸及びアクリル酸塩成分の単官能エチレン性不飽和モノマー成分に対する特定のモル比を有する。一実施形態では、その比は、約1:1~約9:1、又は約1.05:1~約6:1、又は約3:2~約4:1である。

【0119】

【0123】別の実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、アクリル酸及びアクリル酸塩成分の多官能架橋剤成分に対する特定のモル比を有する。一実施形態では、この比は、約24:1~約100,000:1、又は約32:1~約1000:1、又は約50:1~約200:1である。

【0120】

【0124】別の実施形態では、光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤成分の多官能架橋剤成分に対する特定のモル比を有する。一実施形態では、その比は、約4:1~約1000:1、又は約9:1~約200:1、又は約20:1~約100:1である。

【0121】

【0125】前述の組成物の多くは、アクリル酸に由来するアシル基を有する化合物を含む。好ましい実施形態では、それらは、メタクリル酸に由来するアシル基を有する化合物を更に含まない。メタクリレート、メタクリレートエステル、及び/又はメタクリルアミドを伴うSAP組成物は、優れた水膨潤性組成物を生成するために一般的に使用されるが、発明者らは、メタクリレート、メタクリレートエステル、及び/又はメタクリルアミドの実質的な使用は、本発明の組成物での使用に適していないと判断した。これは、メタクリレート官能成分が実質的に含まれていると、このような成分が含まれている組成物の硬化速度が妨げられると考えられ、その結果、組成物が最新の光ファイバーコーティングプロセスの高速硬化要件にもはや適さなくなっているためであると考えられる。

【0122】

【0126】従って、一実施形態では、組成物は、メタクリレート成分を実質的に含まない。

一実施形態では、組成物は、メタクリル酸に由来するアシル基を有する化合物を実質的に含まない。一実施形態では、組成物は、メタクリル酸に由来するアシル基を有する化合物を3重量%未満、又は2重量%未満、又は1重量%未満、又は0.5重量%未満有する。別の実施形態では、組成物は、フリーラジカル重合性官能基を有する1つ以上の化合物を含む。フリーラジカル重合性官能基を有するこのような化合物は、例えば、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤又は多官能架橋剤などの、既存の組成要素の1つから得られることができる。このような代替の実施形態では、全てのこのような化合物のフリーラジカル重合性基は、本質的にアクリレート官能基からなる。

【0123】

[0127]第2の実施形態は、一次コーティング、一次コーティングに付着してそれを取り囲む二次コーティング、及び二次コーティングに付着してそれを取り囲む水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、コーティングされた光ファイバーが脱イオン水に浸された後、3分以内、又は2分以内、又は1分以内、又は30秒以内、又は20秒以内、又は10秒以内、又は5秒以内に、コーティングされた光ファイバーのセクションに沿った少なくとも1つの点で、水膨潤性外部コーティングは歪み二次コーティングから剥離するように構成される。

【0124】

[0128]第2の実施形態の一態様によるコーティングされた光ファイバーが、図1に示される。図1を参照すると、本発明の実施形態による水膨潤性外部コーティング10でコーティングされた光ファイバーの断面が示される。水膨潤性外部コーティング10でこのようなコーティングされた光ファイバーは、直径 D_2 を有するクラッド12によって囲まれた直径 D_1 を有するガラスコア11を含む。クラッド12は、それ自体が二次コーティング14でコーティングされている一次コーティング13でコーティングされる。最後に、水膨潤性コーティング層15は、二次コーティングを取り囲みそれに接触し、これにより、コーティングされた光ファイバーの外層を形成する。水膨潤性コーティング層15が塗布される光ファイバーの直径は、典型的には約240ミクロンであるが、ただし、本発明の原理に従って、例えば、180~240 μm 、又は240~250 μm など、任意のサイズのコーティングされた光ファイバーを使用することができる。

【0125】

[0129]発明者らは、可能な限り最も効率的及び効果的な水遮断特性を有するコーティングを設計するために、本明細書で記載されるように、水膨潤性コーティングが（速度及び総量の点で）十分に膨潤性であり、膨潤後のコーティングの崩壊を防止するように強固であることだけでなく、水に曝されて膨潤し始めた後、このようなコーティングが歪みコーティングされた光ファイバーから剥離するように構成されていることが重要であることを発見した。

【0126】

[0130]コーティングの剥離性は、特定のコーティングの膨潤能力を最大化できるため望ましい。光ファイバー塗布の関連では、コーティングの1つがコーティングされたファイバーから剥離可能であるのに2つ目のコーティングが剥離可能でない場合、同様のフィルム膨潤能力の2つのコーティングは、他の全てでは同等であるが、縦方向の水遮断に関して同一には機能しない。この場合、ファイバーの第1の（剥離可能な）コーティングは、第2のコーティングよりも高い体積膨張率、及び優れた縦方向の水遮断性能を示す。発明者らは、これは、コーティングがあらゆる方向に妨げられずに膨潤することを可能にすることから、コーティングの剥離性が必要とされるためであると推測している。事前に付着した層から剥離しない非常に水膨潤性のコーティングでさえ、1つの自由度（即ち、半径方向の外側の厚さの増加）でのみ膨潤することができる。これは、このようなコーティングが前の層と接触することは、接線方向（即ち、円周に沿って）と軸方向（コーティングの長さに沿って）の寸法において更なる膨潤を抑制するからである。しかしながら、コーティングが前の層から剥離する場合、外径、内径、及び長さに沿ってなど、3つの自由度を有する。従って、言い換えると、3つの自由度全ての実際の体積膨潤は、同一のフィル

ム膨潤性プロファイルを有する２つのコーティングであっても、１つの自由度のみで膨潤が発生した場合よりも大幅に高くなる。

【０１２７】

【０１３１】剥離の問題は、連続するコーティング自体の形状のため、光ファイバーコーティングの状況で特に深刻である。即ち、外部コーティングの膨潤プロセスによって引き起こされる局所的な力は、部分的には薄い細長い円筒形ファイバーにおける２つの連続するコーティングの間に本質的に形成される相当な接触パッチのために、隣接層への相当な付着を克服できない場合がある。いずれにせよ、膨潤プロセスにより、コーティングに軸方向の圧縮応力が蓄積される。圧縮力がコーティングの臨界歪み力を超えると、膨潤性層は歪み（即ち、最初に歪みのピークが隣接するコーティング層から離れる方向にシフトした状態で軸方向に沿って周期的なパターンを形成し）、最終的にファイバーから剥離し、これにより更なる膨潤を誘発する。

10

【０１２８】

【０１３２】発明者らは、特定のコーティングの化学作用、処理、及び構造に応じて、軸方向の圧縮応力と臨界歪み力の両方を調整できることを発見した。従って、発明者らは、驚くべきことに、特定の水膨潤性コーティングが、いくつかの要因によって事前に接着された層から剥離するように構成される場合、最大の縦方向の水遮断性能が得られるように調整できることを発見した。これらの要因は限定を意図したものではないが、この驚くべき関係が認識されると、剥離性を形成する他の方法を想定することができる。

【０１２９】

20

【０１３３】剥離性を形成する第１の要素は、コーティング自体の化学作用である。優れた膨潤性及び構造的完全性を有するコーティングの好ましい実施形態は、本明細書の上記他所に記載される。本明細書に記載されるコーティングは、コーティングされた光ファイバー塗布で優れた膨潤性を示すことから、最大量の軸方向の応力を促進する。

【０１３０】

【０１３４】剥離性を形成する第２の要素は、水膨潤性コーティング層自体の厚さである。これは、公知の処理方法に従って調整できる。発明者らは、驚くべきことに、特定の所定の範囲内の厚さのコーティングが最大の剥離性を促進することを見出した。従って、一実施形態では、水膨潤性外部コーティングは、０．１～２０ミクロン未満、又は１～２０ミクロン、又は０．２～１０ミクロン、又は０．３～５ミクロン、又は２～５ミクロン、又は１～４ミクロンの厚さを有する。厚さが小さくなりすぎると、十分な膨潤が生じない場合がある。厚さが大きくなりすぎると、一貫した剥離性が十分に迅速に確保されない場合があり、小さいサイズの緩衝チューブ構成で許容されるファイバーの量は、それぞれのコーティングの比較的拡大した直径によって減少する場合がある。

30

【０１３１】

【０１３５】水膨潤性外部コーティングの全体的な縦方向の水遮断性能にプラスの影響を与える更に別の要因は、そのコーティングがコーティングされ硬化される条件の最適化である。コーティングに与えられる硬化線量の相対的な減少は、水が浸入する条件下でコーティングされたファイバーからその後剥離するそのコーティングの能力に影響を与えることが観察された。理論に縛られることを望まないが、これは、硬化線量の低減により架橋密度が低下した部分的に硬化していないコーティングが生じ、次いでこれにより膨潤によって誘発される圧縮応力の蓄積が低くなるという効果があるため生じると考えられる。このような場合、膨潤によって与えられる局所的な軸方向の応力は、臨界歪み力を克服するのに十分なほど常に大きいとは限らないため、歪みと剥離は発生しない、又は完全に発生しない。従って、一実施形態では、コーティングは、FTIR方法による、少なくとも８０％、より好ましくは少なくとも９０％、又は少なくとも９５％、又は少なくとも９８％、又は少なくとも９９％の上面パーセント反応化アクリレート不飽和％RAU（top surface percent reacted acrylate unsaturation %RAU）を与えるのに十分な硬化線量で処理され、FTIR方法は、とりわけ国際公開第２０１１／０７５５４９号パンフレット（「The degree of cur

40

50

e of the secondary coating on an optical fiber by FTIR」)に記載され、参照により全体が本明細書に組み込まれる。

【0132】

【0136】又、発明者らは、硬化線量に加えて、硬化強度が、コーティングの剥離性、膨潤性、及び／又は縦方向の水遮断性能に影響を及ぼし得る重要な処理パラメーターであり得ると判断した。他の事情が同じならば、UV強度が高いほど、動的鎖長が短くなり、従って、架橋濃度が低くなることが判明している。これは、コーティング自体の膨潤性及び剥離性の改善をもたらす傾向がある。しかしながら、UV強度が高くなりすぎると、動的鎖長がますます短くなり、架橋密度が許容できないほど低くなり、完全性が低下し膨潤プロセス中に崩壊又は溶解しやすくなるコーティングが生成される傾向がある。

10

【0133】

【0137】他の潜在的な要因には、いくつか挙げれば、コーティングプロセス中のコーティングの粘度とともに、硬化された水膨潤性コーティング自体におけるポリマーネットワークの前述の架橋密度が含まれる。

【0134】

【0138】コーティングされたファイバーから歪み及び／又は剥離するように構成されているかどうかに関係なく、本発明による光ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティングが十分に膨潤可能であることを確実にするために、前述の要因を調整する必要がある。この膨潤性のプロファイルは、コーティングが十分に縦方向に水を遮断するシステムの構築を容易にすることを確実にするためにコーティングが有しなければならない必要な（十分ではない）特性である。この特性は、硬化されたコーティングのフィルム膨潤比を決定することによって測定できる。一実施形態では、組成物は、約5倍超、又は約3.1倍超、又は約5.6倍超、又は8.0倍超、又は10.0倍超、又は20.0倍超、又は22.0倍超のフィルム膨潤比を有する。別の実施形態では、放射線硬化性コーティングは、ガラスプレート上の10ミルのドローダウン（drawdown）フィルムにコーティングされ、コンベヤシステムにおいて8W/cm²の放射照度を与えるFusion 600 W/in Dランプを使用して、1パス当たり1J/cm²の3つのパスで硬化された場合、少なくとも5倍、又は少なくとも10倍、又は少なくとも20倍、又は少なくとも30倍、又は少なくとも40倍、及び300倍未満、又は200倍未満、又は100倍未満、又は5倍～250倍、又は20倍～225倍、又は10倍～100倍、又は20倍～100倍、又は40倍～80倍、又は35倍～250倍のフィルム膨潤比を有する。

20

30

【0135】

【0139】第3の実施形態は、コーティングされた光ファイバーを準備する工程と、液体水膨潤性コーティング組成物をコーティングされた光ファイバーのセクションの外面に塗布して、液体水膨潤性外部コーティング組成物でコーティングされた光ファイバーを形成する工程と、液体水膨潤性外部コーティング組成物でコーティングされた光ファイバーを紫外線を放射することができる光源に曝して、前述の液体水膨潤性外部コーティング組成物の硬化に作用し、水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーを形成する工程とを含む、コーティングされた光ファイバーに液体水膨潤性コーティングを塗布する方法であり、この場合に、水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーが脱イオン水に浸された時間の後、3分以内、又は2分以内、又は1分以内、又は30秒以内、20秒以内、又は10秒以内、又は5秒以内に、コーティングされた光ファイバーのセクションに沿った少なくとも1つの点で、水膨潤性外部コーティングは歪みコーティングされた光ファイバーから剥離するように構成される。

40

【0136】

【0140】コーティングされた光ファイバーを提供するプロセスは周知であり、本明細書の上記他所に記載されている。光ファイバーをコーティングする特定の方法は、ガラスの光ファイバーを延伸タワーを通して延伸する工程と、ガラス光ファイバーの表面に一次コーティング組成物を塗布する工程と、任意で、紫外線を放出することができる第1の光源に一次コーティング組成物を曝して前述の一次コーティング組成物の硬化に作用する工程と

50

、一次コーティング組成物に二次コーティング組成物を塗布する工程と、最後に、一次コーティング組成物及び二次コーティング組成物を紫外線を放出することができる第1の光源及び第2の光源の少なくとも1つに曝して前述の一次コーティング組成物及び前述の二次コーティング組成物の硬化に作用する工程とを伴う。コーティング組成物の二重層を移動するガラスファイバーに塗布する他の一般的な方法は、当技術分野で周知であり、Taylorの米国特許第4,474,830号明細書及びRennellらの米国特許第4,851,165号明細書に開示されている。新しいファイバー設計の概念は、米国特許第8,837,892号明細書、米国特許出願公開第2014/0294355号明細書、及び米国特許出願公開第2015/0071595号明細書に見出すことができる。

【0137】

【0141】第3の実施形態の好ましい態様では、水膨潤性外部コーティングは、コーティングされた光ファイバーに塗布されて、それが二次コーティングを取り囲みそれに接触するが、又、水膨潤性外部コーティングが完成したコーティングされたファイバーの最外層のままである限り、一次層、又は更に三次、四次、又は五次層などのファイバーの任意の他の層に塗布されることができる。

【0138】

【0142】水膨潤性外部コーティングは、延伸プロセス自体における既存の光ファイバーコーティングの上部の最外コーティングとして光ファイバーに塗布されることができ、又は後続の操作で塗布されることができる。一実施形態では、水膨潤性コーティングは、ファイバー延伸プロセス自体とは独立した操作で、コーティングされた光ファイバーに塗布される。水膨潤性外部コーティングが後続の操作でコーティングされた光ファイバーに塗布される場合、コーティングされた光ファイバーは、多くの場合、ファイバーの一部が巻き付けられてスプールに提供される。

【0139】

【0143】好ましい実施形態では、水膨潤性外部コーティングは、インク機での後続のインク操作を介して光ファイバーに塗布される。このようなプロセスでは、光ファイバーが提供された後、少なくともその一部が引き続きインク機に供給される。当然ながら、コーティングされた光ファイバーがスプールに提供される場合、ファイバーは、本発明が当てはまる当技術分野で周知の方法で、インク機に供給される前に巻き戻される。コーティングされた光ファイバーがインク機に供給されると、次いで水膨潤性コーティングは、コーティングされた光ファイバーのセクションの表面に液体組成物として塗布され、液体水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーを形成することができる。

【0140】

【0144】水膨潤性外部コーティングがコーティングされた光ファイバーに塗布される速度及び厚さは、任意の適切な値であり得る。一実施形態では、プロセスは、20m/分～約1000m/分、又は約50m/分～約500m/分の速度で実行される。一実施形態では、水膨潤性コーティングは、0.1～20ミクロン未満、又は1～20ミクロン、又は0.2～10ミクロン、又は0.3～5ミクロン、又は2～5ミクロン、又は1～4ミクロンの厚さで、コーティングされた光ファイバーに塗布されることができる。当技術分野で周知の方法で、実際に可能な限り均一に厚さが塗布されることを確実にするように注意する必要がある。

【0141】

【0145】典型的なインクプロセスの次の工程は、インクを有するコーティングされた光ファイバー（又は、本発明の場合は、任意のインクの有無にかかわらず水膨潤性外部コーティング）を、紫外線を放射できる光源に曝して、硬化された水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーを形成するために、液体水膨潤性外部コーティング組成物の硬化に作用する工程を伴う。上記のように、最適な硬化と十分な性能を確保するために、適切なレベルのUV強度と線量で液体水膨潤性コーティング組成物を処理するように注意する必要がある。従って、一実施形態では、光源は、液体水膨潤性外部コーティング組成物の表面で、少なくとも約1W/cm²、より好ましくは約1W/cm²～約9W/cm²

cm^2 、又は約 $2\text{ W}/\text{cm}^2 \sim$ 約 $6\text{ W}/\text{cm}^2$ 、又は約 $3\text{ W}/\text{cm}^2 \sim$ 約 $5\text{ W}/\text{cm}^2$ の放射照度を与えるように構成される。

【0142】

【0146】最後に、次いで硬化された水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーを別のスプールに巻き戻し、少なくとも部分的に巻き戻されたコーティングされた光ファイバーのセクションを形成することができる。コーティングは、過剰な粘着性を示さないように処理する必要がある、これにより、巻き戻されたスプール内のコーティングされたファイバーの異なる隣接したセクションが互いに粘着する。

【0143】

【0147】別の実施形態では、硬化された水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーは、代替として、押し出しプロセス中に緩衝チューブに直接供給されることができる。この直接供給の手法は、水膨潤性外部コーティングは粘着性が高すぎ、巻き取りプロセス中に互いに粘着する場合に有用であり得る。

【0144】

【0148】第4の実施形態は、長さ及びその長さの少なくとも一部に渡る空洞を有する可撓性緩衝チューブと、その一部に沿って可撓性緩衝チューブの空洞内に配置された複数のコーティングされた光ファイバーとを含む光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、複数のコーティングされた光ファイバーの少なくとも1つは、水膨潤性外部コーティングを含み、更に、空洞が脱イオン水で満たされた時間から、3分以内、又は2分以内、又は10秒以内、又は1～60秒、又は10秒～2分、又は3秒～10秒で、そのセクションに沿った少なくとも1つの点で、前述の水膨潤性外部コーティングは歪みコーティングされた光ファイバーから剥離するように構成される。

【0145】

【0149】発明者らは、驚くべきことに、本明細書の他所に記載される水膨潤性コーティング及び組成物によって付与される性能及び潜在的効率の向上により、それぞれの個々のファイバーを硬化された水膨潤性組成物でコーティングする必要がなく、十分に縦方向に水を遮断するファイバーの束を設計することが可能であることを発見した。この利点は、更なるコーティング材料の使用に関連する費用を最小限に抑えるケーブル設計が可能になることである。更に、これは、コーティングされたファイバーによって取り込まれる体積の減少を可能にし、使用される光ファイバーの密度を最大化することが望ましい、サイズの小さな緩衝チューブ構成において特に重要な態様である。

【0146】

【0150】従って、一実施形態では、束内の光ファイバーの100%未満が、水膨潤性外部コーティングでコーティングされる。実施形態では、束内の光ファイバーの90%未満、又は80%未満、又は70%未満、又は60%未満、又は50%未満、又は40%未満、又は30%未満、又は20%未満が、水膨潤性外部コーティングでコーティングされる。別の実施形態では、10%～90%、又は20%～75%、又は20%～50%、又は25%～50%のコーティングされた光ファイバーが、水膨潤性外部コーティングを含む。当然ながら、それぞれの水膨潤性外部コーティングが、最適な剥離性、完全性、及び膨潤性のために構成されていると仮定しても、十分な縦方向の水遮断性能を達成するために特定のケーブル設計でこのような水膨潤性外部コーティングを必要とするファイバーの量は、緩衝チューブの総自由体積に依存し、これは、いくつかの要因を挙げると、緩衝チューブの直径、それぞれの個々のコーティングされた光ファイバーの直径、チューブにおけるファイバーの数、及び水膨潤性外部コーティングの厚さに影響される。

【0147】

【0151】上記にかかわらず、発明者らは、驚くべきことに、膨潤後のコーティング自体が、緩衝チューブの自由体積全体を満たすように構成されていないシステムにおいてさえ、十分な縦方向の水遮断性能を達成できることを発見した。この一見逆説的な結果は、水に浸されたときに緩衝チューブの内部で剥離して再配列する本発明のコーティングの能力によるものであると考えられる。従って、3次元の空壁全体を満たすのではなく、このよう

なコーティングは、緩衝チューブの少なくとも1つの断面を遮断するのに十分に膨潤し再配列して、これにより、水をポケットに閉じ込め、水がケーブルの長さに渡り更に移動するのを防ぐ。従って、一実施形態では、光ファイバーの緩衝束は、緩衝束の自由体積の100%未満、又は自由体積の90%未満、又は80%未満、又は70%未満を満たすように膨潤するように構成されるある量の水膨潤性コーティング材料を有する。一実施形態では、水膨潤性コーティング材料は、緩衝束の自由体積の少なくとも50%、又は少なくとも60%、又は少なくとも70%、又は少なくとも80%を満たすように膨潤するよう構成される。

【0148】

【0152】従って、本発明による前述の外部水膨潤性コーティングの使用により、従来のシステムよりも効率的な「乾燥ケーブル (dry cable)」の設計が可能になる。これは、使用される水膨潤性外部コーティング材料の総体積が、縦方向の水遮断を維持又は更には改善する一方、従来の糸状、テープ、及び／又はSAPコーティングされたフィラメントの総体積よりも少なく、最大のファイバー密度を使用できるということに一部起因している。

【0149】

【0153】以下のこのような実施例は、本発明を更に説明するが、当然ながら、決してその範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【0150】

【実施例】

【0154】これらの実施例は、本発明の特定の実施形態を例示している。表1は、表2の全ての実施例で使用される基本組成の様々な成分を記載している。

【0151】

【0155】最初に、塩基性塩（表1の基本組成の50重量%水酸化ナトリウム溶液）を溶解により作成した（基本組成の水と等重量の水酸化ナトリウム）。連続した工程で使用する場合、溶液は、依然少量の固体粒子を有している場合があるが、これは最終溶液の均一性に大きな影響を与えるとは予想されない。並行して、粘度調整剤（基本組成については、水に溶解した数平均分子量が約160kDaの35%ポリビニルピロリドンの溶液を使用した）をロータリーエバポレーターを使用して50重量%に濃縮した。

【0152】

【0156】低粘度の基本配合物（SAP-f）は、溶液中の温度制御を備えた加熱プレート上の500mLエルレンマイヤーに、所定量のアクリル酸（89gのアクリル酸を基本組成に使用）、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤（基本組成で138.7gのHPA）、及び水（基本組成で22.6gの蒸留水）を加えることにより作成した。その後、所定量の塩基性塩溶液（基本組成当たり67.7gの50重量%水酸化ナトリウム溶液）をゆっくりと加えた。このプロセスの間、沈殿が最初に形成され、その後溶解し、温度が上昇し、最初に溶液を加熱する必要がなくなった。塩基性塩の添加中、温度を50℃～55℃に維持した。SAP-fは、塩基性塩溶液を完全に添加し、その後いかなる目にも見える残留沈殿物をも溶解した後を得られた。

【0153】

【0157】50重量%の粘度調整剤（基本組成で74.3gのPVP溶液）は粘度が高すぎて攪拌できないため、当量（基本組成で74.3g）のSAP-f溶液を加えてシステムを希釈し注ぐことができるようにした。

【0154】

【0158】次の最終配合物は、以下の成分をフラスコに加えて4分間FlackTechミキサーに入れて作成し、その後、最終均一溶液を得た。

【0155】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

配合の成分	化学的記載	供給者/製造業者	使用した量 (重量部)	最終配合の量 (重量%)
アクリル酸	アクリル酸	Alfa Aesar	28.8	19
塩基性塩	水酸化ナトリウム (水に溶解した50%)	Merck	10.24	0
アクリル酸塩	アクリル酸 ナトリウム	実験中に合成した	0	12
単官能 エチレン性 不飽和 ネットワーク 形成剤	ヒドロキシプロピル アクリレート	Sigma-Aldrich	21.12	21
光開始剤	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	Sigma-Aldrich	1	1
粘度調整剤	ポリビニル ピロリドン 分子量160KDa、 水に溶解した35%	Sigma-Aldrich	18	18
水	H ₂ O	複数	21.84	29
多機能性架橋剤	トリエチレン グリコール ジアクリレート	Sigma-Aldrich	-	-

【0156】

【実施例1～11】

【0159】次に、様々な量の多官能架橋剤トリエチレングリコールジアクリレートを上記の基本組成（及び「X連結基」の見出しに表2にて示す）に加えることにより、複数の水膨潤性組成物を本明細書に記載された方法に従って配合した。表2に記載されるコーティング組成物を、様々な強度レベルと様々なコーティング厚さで、毎分20リットルの流量の窒素パージにて、100m/分でFusion 600W/in 0.11mmマイクロ波Dバルブの硬化条件下で、外径240μmの市販の2層コーティングされた光ファイバーにおける薄い外側SAP層としてインクラインにて塗布し硬化した。選択された組成／処理／構造タイプのそれぞれの試料について、組成物のフィルムの水膨潤比、顕微鏡で観察したファイバーの歪み及び剥離性能など、複数の性能変数を以下に報告する。最後に、それぞれのコーティング構造タイプを縦方向の水遮断試験にかけた。それぞれの例について、水遮断試験から得られた全体的な結果を記録した。それぞれの試験の結果を以下の表2に報告する。

【0157】

【縦方向の水遮断試験】

【0160】縦方向の水遮断試験では、図2に示す構成を使用した。構成20では、インク機（図示せず）を介して様々な数のSAPコーティングが塗布された5つのコーティングさ

れた光ファイバーを、内径1mm、75cmの長さ26のPTFEチューブ24に手で挿入した。SAPコーティングが塗布されたファイバーの数、及びそれぞれの塗布された厚さを表2に示すが、それぞれのSAPコーティングの厚さは、所与の例に従って全てのファイバーに均一に塗布されたことが理解される。チューブ24は、針及びゴムチューブを介してビュレット21（それ自体は1cmの内径を有する）に接続され、微量の染料22を含む脱イオン水で50cmの高さ23まで満たされた。t=0で、ビュレット21の弁27が開かれ、ファイバーが満たされたチューブ24に水が流れ込んだ。水際の線（water front）は、時間とともに停止又は進行するように視覚的に観察できた。

【0158】

【0161】3分以内に観察された水の浸入の長さとして定義される初期の浸入25が観察された。任意の更なる水の浸入が1時間に渡って観察され、その後、最終移動距離が記録された。最後に、次いでそれぞれの試料の評価が、以下に示すスケールごとの観測された最終移動距離（「D」）に基づいて割り当てられ、次いで評価は「水遮断」という見出しの列に表2にて記録された。

【0159】

【表2】

1時間後の水浸入の距離	評価
10cm以下	優
10cm超から30cm以下	良
30cm超から60cm以下	平均
60cm超	劣

【0160】

【ファイバー上のSAPコーティングの歪み及び剥離試験】

【0162】単一のSAPコーティングされたファイバーを、40倍又は100倍の倍率の顕微鏡下でスライドに配置した。次いで、脱イオン水の液滴をファイバーに置き、SAPコーティングの膨潤を顕微鏡で観察した。写真を指定の間隔で撮影した。次いで、SAPコーティングの膨潤と変化の性質を観察し、表2に報告し、値を列の見出し「歪み」及び「剥離性」に記録した。いくつかの試料では、崩壊の現象が発生したことが観察され、これは、コーティングがほとんど液体状のゼリーに似ていて、容易に多くの小さな断片にばらばらになっていることを意味する。剥離を伴っていても、これは望ましい結果ではない。

【0161】

【フィルム膨潤比試験】

【0163】最初に、10ミルのドローダウンが提供され、このようなドローダウンは、ILT490ラジオメーターで測定される、放射照度が約8W/cm²であるコンベヤシステムにおけるFusion 600W/inDランプの下で1パス当たり1J/cm²の線量の3つのパスによって硬化された。次に、ドローダウン試料の一片を約2cm×2cmのサイズの正方形に切った。次いで、試料を秤量して乾燥重量を得た。この後、試料を脱イオン水に浸した。30分間浸した後、WypAll（登録商標）クリーニングワイプで水をろ過した。次いで、浸した試料を再び秤量して、膨潤した重量を得た。次いで、膨潤した重量を乾燥重量で割った値を決定することにより、重量増加比を計算した。SAPフィルムは水の密度と同様の密度を有することがわかっているため、体積膨潤比は、計算された重量増加比と同じ値に近似され、表2の「膨潤比」という見出しの列に記録した。

【0162】

【表 3】

表2

試料	X- 連結基	ランプ 出力	SAP コーティング 厚さ (μm)	SAP コーティング された ファイバーの数	歪み	剥離	膨潤比	水遮断
1	0.1%	100%	3.5	5	なし	剥離及び 崩壊	崩壊	劣
2	0.1%	67%	3.5	5	なし	剥離及び 崩壊	崩壊	劣
3	0.5%	100%	3.5	5	部分的	部分的剥離	78	良
4	0.5%	67%	3.5	5	部分的	部分的剥離	78	平均
5	1%	100%	3.5	5	あり	剥離	40	優
6	1%	67%	3.5	5	なし	なし	40	劣
7	5%	100%	3.5	5	あり	剥離	5	平均
8	5%	67%	3.5	5	なし	なし	5	劣
9	1%	100%	1	5	あり	なし	40	劣
10	1%	100%	10	5	あり	剥離	40	平均
11	1%	100%	3.5	3 (+2 未コーティング)	あり	剥離	40	良

【0163】

【実施例12～24】

[0164]次いで、関連する水膨潤性外部コーティング組成物の膨潤性に対する、様々な量及び／又はタイプの単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤、粘度調整剤、及び多官能架橋剤の使用の影響を示すために、更なる実施例を調製した。このような組成物12～24は、以下の表3及び4に規定されるように、試薬及び相対量が異なるにもかかわらず、表1で使用された基本組成の配合に関して上記の一般的な方法に従って調製された。それぞれのコーティングの外観を記録し、相対膨潤性能値を「膨潤比」という見出しの行に記録し、このような試験を上記のフィルム比膨潤試験方法に従って実施した。

【0164】

10

20

30

40

50

【表 4】

表3

配合の成分	成分(及び略語)	供給者/製造業者	CAS番号
アクリル酸	アクリル酸	Alfa Aesar	79-10-7
塩基性塩	水酸化ナトリウム50%(NaOH)	BDH	1310-73-2
水	脱イオン水(DI水)	DSM Desotech	7732-18-5
単官能 エチレン性 不飽和 ネットワーク 形成剤	2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート (EOEOA)	TCI America	7328-17-8
	N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)	TCI America	2210-25-5
	2-アクリルアミド-2-メチル-1- プロパンスルホン酸(AMPS)	TCI America	15214-89-8
	ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)	TCI America	25584-83-2
	1-ビニル-2-ピロリジノン(NVP)	TCI America	88-12-0
粘度調整剤	水に溶解した35%ポリビニルピロリドンK60 (PVP/H ₂ O)	TCI America	9003-39-8
	ポリエチレングリコール、分子量250,000～ 4,000,000(PEO)	Acros Organics	25322-68-3
多機能性 架橋剤	Miramers M232 (Mw258) トリエチレン グリコールジアクリレート(TGD)	Miwon Specialty Chemical	1680-21-3
	アジピン酸ジビニル	TCI America	4074-90-2
	ポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)、 分子量8000	Alfa Aesar	26570-48-9
光開始剤	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(TPO)	IGM Resins	75980-60-8
添加剤	湿潤剤、PEG, PPG-18, 18 ジメチコン(DC-190)	Dow Corning	所有権
添加剤	非反応性シリコーングリコールコポリマー 界面活性剤(DC-57)	Dow Corning	70914-12-4

【 0 1 6 5 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表4
重量部で列挙した全ての量

成分/ 実施例番号	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
アクリル酸	24.46	26.18	26.04	39.27	29.45	27.90	23.79	28.14	41.91	33.09	28.24	28.57	27.49
NaOH	10.29	10.21	16.78	13.98	10.75	10.04	8.56	9.35	15.30	12.08	10.31	10.43	9.97
Dl水	5.44	7.11	13.88	15.62	3.58	4.28	16.43	3.95	5.10	23.63	3.44	3.48	5.95
EOEA	25.26				21.66				30.82	24.33	20.77	21.01	10.51
NIPAM		19.25				20.52							
AMPS			12.58				17.50						
HPA								10.65					9.67
NVP								10.65					
PVP/H ₂ O	32.73	35.29	28.93	29.17	32.73	35.29	31.76	35.29			35.29	19.05	25.80
PEO									4.90	4.90			
TGD	0.91	0.98	0.89	0.98	0.91	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98		0.47
PEGDA												16.40	8.20
TPO	0.91	0.98	0.89	0.98	0.91	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	1.06	1.47
DC-190													0.33
DC-57													0.16
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
外観	曇り	明瞭	明瞭	明瞭	曇り	明瞭	明瞭	明瞭	曇り	曇り	曇り	明瞭	明瞭
膨潤比	32	69	41	52	61	62	35	44	37	65	51	222	80

【0166】

[0165]図3 a及び3 bは、水に曝した後の2つの異なる時間間隔での表2の実施例5の画像を示す。実施例5は、水に浸した後に歪み剥離したファイバーの例を表す。図3 (a)は、SAPコーティングされたファイバーが水に浸されてから約3秒後の様子を示している。見てわかるように、SAPコーティング層はかなりの歪み挙動を示し、軸方向に沿った高周波の周期的なパターンによく似たパターンを形成し、歪みの山が二次コーティングから持ち上がっている。最大歪みモーメントでは、歪みの山と谷の間の平均距離は、少なくとも10 μm であった。これを超えると、SAPコーティング層は、二次コーティングから実質的に剥離し、歪みは弛緩し、フィルムは完全に膨潤した。この現象を、図3 (

b) に示し、図 3 (b) は、水に浸してから約 5 秒後に撮影した写真である。対照的に、図 4 は、コーティングされたファイバーからの歪みや剥離が見られない S A P コーティングされたファイバーの例を示す。これは、表 2 の実施例 6 に対応している。この S A P コーティング層は、その初期の $3.5 \mu\text{m}$ から約 $41 \mu\text{m}$ への実質的な厚さの増加を示した。コーティングはわずかなしわパターンを示したが、5 分の浸漬時間でさえ、S A P 層のフィルムの中の部分も関連する二次コーティングから浮き上がらなかった。コーティングは、軸方向の圧縮力が臨界歪み力を克服する必要がある歪み閾値に達しなかった。

【0167】

【0166】一方、図 5 は、平衡膨潤状態に達した後、歪んだが、関連するコーティングされたファイバーから剥離していないファイバーの例を示している。この図は、表 2 の実施例 9 の写真であり、コーティングされたファイバーに $1 \mu\text{m}$ の S A P 層が塗布された。図 3 (b) に示されるように、1 ミクロンの S A P コーティング層の膨潤は、周期的な歪みの形成に効果的であったが、薄い S A P コーティング層の歪みは安定しており、ファイバーから更に剥離することはなく、弛緩した完全に膨潤した状態を実現できた。表 2 の実施例 10 は、比較的厚い S A P 層が $10 \mu\text{m}$ であり、一方、かなりの歪み及び関連するコーティングされたファイバーからのかなりの剥離を示した。これにより、完全に膨潤した状態に到達することができたが、到達するのに実施例 5 より長い時間がかかった。ここでは、歪み段階がより長く続き (約 30 秒まで)、実施例 10 のコーティングが約 60 秒後に完全に剥離し、完全に弛緩した膨潤段階に到達することのみを可能にした。この相対的な遅延は、実施例 5 がより薄い S A P コーティング層を有していたとしても、実施例 5 のものと比較して縦方向の水遮断試験において実施例 10 の劣った性能をもたらした。

【0168】

【0167】「劣」の水遮断結果が割り当てられた試料の膨潤挙動は、歪むことができなかった、又は歪んだが剥離できなく完全に膨潤状態に弛緩できなかったことが観察された。

【0169】

【0168】発明者らは、驚くべきことに、S A P コーティング組成物の性質、S A P 層の厚さ、及び処理条件を制御することによる歪み及び剥離の理想的な挙動により、十分な縦方向の水遮断性能が、膨潤後の S A P コーティング自体は緩衝チューブの自由体積全体を満たすようには構成されていないシステムでさえ達成できることを発見した。この現象は、表 2 の少なくとも実施例 11 に関して観察される。このような実施例では、 $240 \mu\text{m}$ の外径を有する 5 つのコーティングされた光ファイバーの束が、1 mm の内径を有するチューブに配置された。5 つのファイバーのうち、3 つだけが S A P コーティング層でコーティングされ、それぞれの S A P 層は $3.5 \mu\text{m}$ の厚さで塗布された。この構成におけるチューブの計算された自由体積は、 0.55 mm^2 であった。この構成では、実際の膨潤比 (表 2 に示されるように、3.4 倍のフィルム膨潤比の立方体の計算に基づいた約 40 倍、ファイバー上の膨潤は 3 次元の体積膨張であると推定された場合) が理論的に必要な 69 倍の膨潤比を下回ったにも関わらず、「良好」と表された縦方向の水遮断性能を達成でき、これは、3 つの S A P コーティングされたファイバーのそれぞれが自由体積全体を満たすために必要な値であった。この一見逆説的な結果は、水に浸されると緩衝チューブの内側で剥離し再配列する本発明のコーティングの能力によるものと考えられる。従って、3 次元の空壁全体を埋めるのではなく、このようなコーティングは、緩衝チューブの少なくとも 1 つの断面を遮断するのに十分に膨潤し再配列するため、ポケットに水を取り込み、水がケーブルの長さに渡り更に移動するのを防ぐ。

【0170】

【0169】実施例 9 は、水遮断試験ではうまく機能しなかったが、表 3 のいくつかの高膨潤性組成物に従って使用された組成物の再構成が依然として合格点の結果をもたらすことができる。と推測される。

【0171】

[更なる例示的な実施形態]

【0170】本発明の第 1 の更なる例示的な実施形態の第 1 の態様は、

アクリル酸と、
アクリル酸塩と、
単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤と、
光重合開始剤と、
粘度調整剤と、
ある量の水と、
多機能性架橋剤と、

を含む、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、室温で液体であり、且つ／或いは、放射線硬化性コーティング組成物は、5つのコーティングされた光ファイバーにおいてコーティングされ、本明細書に記載の縦方向の水遮断チューブ試験に供される場合、脱イオン水に1時間曝された後に、60センチメートル（cm）以下、又は30cm未満、又は10cm未満、或いは10cm～30cm、又は30cm～60cmの水の侵入距離を達成する。

【0172】

【0171】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸は、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約10重量%～約50重量%、又は約10重量%～約50重量%、又は約10重量%～約30重量%、又は約10重量%～約25重量%、又は約15重量%～約40重量%、又は約18重量%～約35重量%、又は約20重量%～約30重量%の量で存在する。

【0173】

【0172】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸は、組成物全体に対して、約0.14～約4.2モル/kg、又は0.7～2.1モル/kgの量で存在する。

【0174】

【0173】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸塩は、アクリル酸と塩基性塩の反応生成物である。

【0175】

【0174】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸と塩基性塩の反応は、アクリル酸の少なくとも10%～99%、又はアクリル酸の少なくとも25%～約95%、又はアクリル酸の少なくとも33%～約90%、又はアクリル酸の少なくとも50%～約90%、又はアクリル酸の少なくとも75%、又はアクリル酸の少なくとも90%を中和する。

【0176】

【0175】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、約12：1～約1：12、又は約6：1～約1：6、又は約3：1～約1：1のアクリル酸のアクリル酸塩に対する比を含む。

【0177】

【0176】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、塩基性塩は、リチウム、ナトリウム、又はカリウムカチオンを更に含むアルカリ塩である。

【0178】

【0177】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸塩は、アクリル酸ナトリウムを含む。

【0179】

【0178】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸塩は、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約1重量%～約30重量%、より好ましくは約5重量%～約15重量%の重量で存在する。

【0180】

【0179】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸及び／又はアクリル酸塩は、組成物全体に対して、約1.4～約8.3モル/kg、又は2.1～5.6モル/g、又は2.5～4.9モル/kg又は2.8～4.2モル/kgの量で存在する。

10

【0181】

【0180】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸のアクリル酸塩に対するモル比は、9：1以下、又は3：1以下、又は1：1以下、又は1：3以下、又は1：10以下、又は9：1～1：10、又は3：1～1：3である。

【0182】

【0181】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤は、アクリル酸エステルを含む。

20

【0183】

【0182】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、エチレン系不飽和ネットワーク形成剤は、アクリルアミドを含む。

【0184】

【0183】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤は、ヒドロキシ官能アクリレート化合物を含む。

【0185】

【0184】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、ヒドロキシ官能アクリレート化合物は、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、4ヒドロキシブチルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、又は2-ヒドロキシ-1-（ヒドロキシメチル）エチルアクリレートを含む。

30

【0186】

【0185】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤は、エトキシ化アクリレートエーテルを含む。

【0187】

40

【0186】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、エトキシ化アクリレートエーテルは、メトキシ（ポリエチレングリコール）アクリレート、エトキシ（ポリエチレングリコール）アクリレート、エチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、テトラテチレン（tetraethylene）グリコールメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、テトラテチレン（tetraethylene）グリコールエチルエーテルアクリレート、又はジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテルアクリレートを含

50

む。

【0188】

[0187]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤は、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約5重量%～約50重量%、より好ましくは約10重量%～約30重量%の重量で存在する。

【0189】

[0188]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、単官能エチレン性不飽和ネットワーク形成剤は、組成物全体に対して、約0.38～約3.8モル/kg、又は約0.75～約2.3モル/kgの量で存在する。

10

【0190】

[0189]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、光開始剤は、ホスフィンオキシド化合物を含む。

【0191】

[0190]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、光開始剤は、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約0.1重量%～約5重量%、より好ましくは約0.2重量%～2重量%、又は約0.5重量%～約1.5重量%の重量で存在する。

20

【0192】

[0191]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、粘度調整剤は水溶性である。

【0193】

[0192]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、粘度調整剤は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、変性セルロース、ゼラチン、ポリグリコール化合物、又はポリアクリル酸を含む。

30

【0194】

[0193]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、変性セルロースは、メチルセルロース又はヒドロキシエチルセルロース化合物を含む。

【0195】

[0194]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、粘度調整剤は、ポリビニルピロリドンを含み、前述のポリビニルピロリドン化合物は、100kDa～500kDa、又は120kDa～200kDaの数平均分子量を有する。

40

【0196】

[0195]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、粘度調整剤は、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約5重量%～約40重量%、又は約8重量%～約30重量%、又は約10重量%～約25重量%、又は約15重量%～約20重量%の重量で存在する。

【0197】

[0196]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、水は、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約3重量%～約50重

50

量%、又は約5重量%～約45重量%、又は約10重量%～約40重量%、又は約15重量%～約35重量%の重量で存在する。

【0198】

【0197】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、多官能架橋剤は、平均1.9を超える官能基を有するフリーラジカル重合性化合物を含む。

【0199】

【0198】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、多官能架橋剤は、多官能アクリレート又は多官能アクリルアミドを含む。

【0200】

【0199】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、多官能架橋剤は、二官能アクリレート又は三官能アクリレート化合物を含む。

【0201】

【0200】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、多官能架橋剤は、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレート、メチルエテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、グリセロール-1,3-ジグリセロールジアクリレート、1,6-ヘキサジイルビス[オキシ-2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル]ビスアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,4,ブタンジオールジアクリレート、又は1,6ヘキサジオールジアクリレートを含む。

【0202】

【0201】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、多官能架橋剤は、200～20,000g/モル、又は好ましくは200～15,000g/モル、又は更により好ましくは400～10000g/モルの数平均分子量を有する。

【0203】

【0202】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、多機能性架橋剤は、n, n-メチレンビスアクリルアミド化合物又はn-n-エチレンビスアクリルアミド化合物を含む。

【0204】

【0203】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、多官能架橋剤は、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、0.1重量%～20重量%未満、又は0.1重量%～15重量%、又は0.1重量%～10重量%、又は0.1重量%～5重量%、より好ましくは約0.5重量%～約3重量%の重量で存在する。

【0205】

【0204】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、多官能架橋剤は、組成物全体に対して、約3.8～約190ミリモル/kg、又は約19～110ミリモル/kgの量で存在する。

【0206】

【0205】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイ

10

20

30

40

50

バーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸とアクリル酸塩の単官能エチレン性不飽和モノマーに対するモル比は、約1：1～約9：1、又は約1.05：1～約6：1、又は約3：2～約4：1である。

【0207】

[0206]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、アクリル酸とアクリル酸塩の多官能架橋剤に対するモル比は、約24：1～約100,000：1、又は約32：1～約1000：1、又は約50：1～約200：1である。

【0208】

[0207]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、単官能エチル不飽和ネットワーク形成剤の多官能架橋剤に対するモル比は、約4：1～約1000：1、又は約9：1～約200：1、又は約20：1～約100：1である。

【0209】

[0208]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物はインクを更に含む。

【0210】

[0209]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、インクは染料又は顔料を含む。

【0211】

[0210]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、インクは、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物全体の重量に対して、約0.01重量%～約5重量%、又は約0.05重量%～約2重量%、又は約0.1重量%～約1重量%の量で存在する。

【0212】

[0211]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、メタクリル酸に由来する成分を実質的に含まない、又はメタクリル酸に由来するアシル基を有する。

【0213】

[0212]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、3%未満、又は2%未満、又は1%未満、又は0.5%未満、又は0.1%未満のメタクリル酸に由来する成分を有する。

【0214】

[0213]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、メタクリル酸に由来する成分は、メタクリレート、メタクリレートエステル、又はメタクリルアミドを含む。

【0215】

[0214]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、複数のフリーラジカル重合性モノマーを有し、フリーラジカル重合性モノマーは、本質的にアクリル酸に由来する成分からなる。

【0216】

[0215]第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は添加剤を更に含む。

10

20

30

40

50

【0217】

【0216】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、ファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物は、25℃で700～2500 c P sの粘度を有する。

【0218】

【0217】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、水膨潤性放射線硬化性コーティングは、ガラス板に10ミルのドローダウンフィルムとしてコーティングされる場合、少なくとも5倍、又は少なくとも10倍、又は少なくとも20倍、又は少なくとも30倍、又は少なくとも40倍、及び300倍未満、又は200倍未満、又は100倍未満の膨潤比を有する。

【0219】

【0218】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、コーティングが、約3ミクロンの厚さで、約245ミクロンの直径を有する光ファイバーの4メートルのセクションに塗布され、約1mmの内径を有する水平に配置されたチューブに挿入され、0.5mの垂直水柱によって10秒間重力供給された脱イオン水に第1の端部で曝される場合、前述の脱イオン水の移動は、第1の端部から水不透過性チューブの長さに沿って3メートルを超えて広がらない。

【0220】

【0219】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、メタクリレート化合物を実質的に含まない。

【0221】

【0220】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、メタクリル酸に由来するアシル基を有する化合物を実質的に含まない。

【0222】

【0221】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、組成物全体の重量に対して、3重量%未満、又は2重量%未満、又は1重量%未満、又は0.5重量%未満のメタクリレート化合物を有する。

【0223】

【0222】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、組成物全体の重量に対して、3重量%未満、2重量%未満、又は1重量%未満、又は0.5重量%未満のメタクリル酸に由来するアシル基を有する化合物を有する。

【0224】

【0223】第1の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのファイバーの水膨潤性放射線硬化性コーティング組成物であり、この場合に、組成物は、フリーラジカル重合性官能基を有する1つ以上の化合物を含み、フリーラジカル重合性官能基は、本質的にアクリレート官能基からなる。

【0225】

【0224】本発明の第2の更なる例示的な実施形態の第1の態様は、
一次コーティングと、
前述の一次コーティングに付着してそれを取り囲む二次コーティングと、
前述の二次コーティングに付着してそれを取り囲む水膨潤性外部コーティングと、
を含むコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、コーティングされた光ファイバーが脱イオン水に10秒以内に、又は2分以内に浸された後、3分以内に、コーテ

ィングされた光ファイバーのセクションに沿った少なくとも1点で、水膨潤性外部コーティングは歪み二次コーティングから剥離するように構成される。

【0226】

【0225】第2の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、水膨潤性外部コーティングは、0.1～20ミクロン未満、又は0.2～10ミクロン、又は0.3～5ミクロン、又は1～4ミクロン、又は2～20ミクロン、又は2～15ミクロン、又は2～10ミクロン、又は2～8ミクロン、又は2～5ミクロンの厚さを有する。

【0227】

【0226】第2の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、コーティングされた光ファイバーの4メートルのセクションが、約1mmの内径を有する水平に配置された水不透過性チューブに挿入され、0.5mの垂直水柱によって10秒間重力供給された脱イオン水に第1の端部で曝される場合、前述の脱イオン水の移動は、第1の端部から水不透過性チューブの長さに沿って3メートルを超えて広がらない。

【0228】

【0227】第2の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、5つのコーティングされた光ファイバーの連続したセクションが、約1mmの内径を有する水平に配置された水不透過性チューブに挿入され、0.5mの垂直水柱によって10秒間重力供給された脱イオン水に第1の端部で曝される場合、前述の脱イオン水の移動は、第1の端部から水不透過性チューブの長さに沿って3メートルを超えて広がらない。

【0229】

【0228】第2の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、水膨潤性外部コーティングは、第1の更なる例示的な実施形態の態様のいずれかの水膨潤性放射線硬化性コーティングの硬化された生成物である。

【0230】

【0229】第2の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、水膨潤性外部コーティングは、約3倍～約300倍、又は約5倍～約250倍、又は約30倍～約200倍の三次元膨潤比を有するように更に構成される。

【0231】

【0230】第2の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかのコーティングされた光ファイバーであり、この場合に、水膨潤性外部コーティングは、FTIR方法に従って試験した場合、少なくとも80%、より好ましくは少なくとも90%、又は少なくとも95%、又は少なくとも98%、又は少なくとも99%の上面パーセント反応化アクリレート不飽和(%RAU)を有する。

【0232】

【0231】本発明の第3の更なる例示的な実施形態の第1の態様は、コーティングされた光ファイバーを準備する工程と、

液体水膨潤性コーティング組成物をコーティングされた光ファイバーのセクションの外面に塗布して、液体水膨潤性外部コーティング組成物でコーティングされた光ファイバーを形成する工程と、

液体水膨潤性外部コーティング組成物でコーティングされた光ファイバーを紫外線を放射することができる光源に曝して前述の液体水膨潤性外部コーティング組成物の硬化に作用し、水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーを形成する工程と、

を含む、コーティングされた光ファイバーに液体水膨潤性コーティングを塗布する方法であり、この場合に、水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーが脱イオン水に浸された時間の後3分以内に、コーティングされた光ファイバーのセクション

10

20

30

40

50

に沿った少なくとも1つの点で、水膨潤性外部コーティングは歪みコーティングされた光ファイバーから剥離するように構成される。

【0233】

【0232】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様による方法であり、この場合に、液体水膨潤性コーティング組成物は、第1の更なる例示的な実施形態の態様のいずれかの組成物によって規定される。

【0234】

【0233】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、この場合に、準備する工程は、第1のスプールからコーティングされた光ファイバーのセクションを巻き戻す工程を含む。

【0235】

【0234】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、この場合に、準備する工程は、コーティングされた光ファイバーのセクションをインク機に供給する工程を含む。

【0236】

【0235】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、この場合に、液体水膨潤性コーティング組成物は、0.1～20ミクロン、又は約0.2～約10ミクロン、又は約0.3～約5ミクロン、又は約1～約4ミクロンの厚さでコーティングされた光ファイバーのセクションの外面に塗布される。

【0237】

【0236】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、この場合に、液体水膨潤性コーティング組成物は、25℃で700～2500 cP sの粘度を有する。

【0238】

【0237】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、硬化された水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーの少なくとも一部を第2のスプールに巻き戻して部分的に巻き戻されたコーティングされた光ファイバーのセクションを形成する工程を更に含む。

【0239】

【0238】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、緩衝チューブ押し出しプロセスで、水膨潤性外部コーティングでコーティングされた光ファイバーを緩衝チューブに直接供給する工程を更に含む。

【0240】

【0239】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、この場合に、水膨潤性外部コーティングは、FTIR方法に従って試験した場合、少なくとも80%、より好ましくは少なくとも90%、又は少なくとも95%、又は少なくとも98%、又は少なくとも99%の上面パーセント反応化アクリレート不飽和(%RAU)を有する。

【0241】

【0240】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、この場合に、コーティングされた光ファイバーの巻き付けは、20m/分～約1000m/分、又は約50m/分～約500m/分の速度で生じる。

【0242】

【0241】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方法であり、この場合に、光源は、液体水膨潤性外部コーティングの表面で、少なくとも約1W/cm²、より好ましくは約1W/cm²～約9W/cm²、又は約2W/cm²～約6W/cm²、又は約3W/cm²～約5W/cm²の放射照度を与えるように構成される。

【0243】

【0242】第3の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかによる方

10

20

30

40

50

法であり、この場合に、水膨潤性外部コーティングは、約3倍～約300倍、又は約5倍～約250倍、又は約30倍～約200倍の三次元膨潤比を有するように更に構成される。

【0244】

【0243】本発明の第4の更なる例示的な実施形態の第1の態様は、

長さ及びその長さの少なくとも一部に渡る空洞を有する可撓性緩衝チューブと、

その一部に沿って可撓性緩衝チューブの空洞内に配置された複数のコーティングされた光ファイバーと、

を含む光ファイバーの緩衝束であり、

この場合に、複数のコーティングされた光ファイバーの少なくとも1つは、水膨潤性外部コーティングを含み、空洞が脱イオン水で満たされた時間から3分以内に、そのセクションに沿った少なくとも1つの点で、前述の水膨潤性外部コーティングは歪みコーティングされた光ファイバーから剥離するように構成される。

【0245】

【0244】第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様の光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、水膨潤性外部コーティングは、本発明の第1の更なる例示的な実施形態の態様のいずれかによって規定される組成物の硬化された生成物である。

【0246】

【0245】第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかの光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、少なくとも2つのコーティングされた光ファイバーは、水膨潤性外部コーティングを含む。

【0247】

【0246】第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかの光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、前述の水膨潤性外部コーティングの少なくとも1つは、約3倍～約300倍、又は約5倍～約250倍、又は約30倍～約200倍の三次元膨潤比を有する。

【0248】

【0247】第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかの光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、前述の水膨潤性外部コーティングの少なくとも1つは、0.1～20ミクロン未満、又は約0.2～約10ミクロン、又は約0.3～約5ミクロン、又は約1～約4ミクロンの厚さを有する。

【0249】

【0248】第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかの光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、前述の水膨潤性外部コーティングの少なくとも1つは、FTIR方法に従って試験した場合、少なくとも80%、より好ましくは少なくとも90%、又は少なくとも95%、又は少なくとも98%、又は少なくとも99%の上面パーセント反応化アクリレート不飽和(%RAU)を有する。

【0250】

【0249】第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかの光ファイバーの緩衝束であり、長さの一部に渡る空洞の体積から前述の一部に沿って内部に配置された複数のコーティングされた光ファイバーの体積を差し引くことによって規定される自由体積と、水膨潤性外部コーティングの総量とを更に含み、この場合に、水膨潤性外部コーティングの総量は、自由体積の100%未満、又は自由体積の50%～90%、又は自由体積の60%～90%、又は自由体積の70%～90%、又は自由体積の50%～80%、又は自由体積の50%～70%まで膨潤するように構成される。

【0251】

【0250】第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかの光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、コーティングされた光ファイバーの少なくとも25%は、水膨潤性外部コーティングを有する。

【0252】

【0251】第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかの光ファ

イバーの緩衝束であり、この場合に、25%～90%、又は25%～75%、又は25%～50%のコーティングされた光ファイバーは、水膨潤性外部コーティングを含む。

【0253】

[0252]第4の更なる例示的な実施形態の更なる態様は、前述の態様のいずれかの光ファイバーの緩衝束であり、この場合に、水平に配置され、0.5mの垂直水柱によって5分間重力供給された脱イオン水に第1の端部で曝される場合、緩衝束は、第1の端部から緩衝束の長さに沿って3メートルを超える前述の脱イオン水の移動を防止する。

【0254】

[0253]特に明記しない限り、用語重量%は、それが組み込まれる液体の放射線硬化性組成物全体に対する特定の成分の質量を意味する。

【0255】

[0254]用語「1つの(a)」及び「1つの(an)」及び「その(the)」並びに類似の指示対象の使用は、本発明を記載する文脈においては(とりわけ、以下の特許請求の範囲の文脈においては)、本明細書において別段の記載がないか又は文脈が明らかに矛盾しない限り、単数形と複数形の両方を包含すると解釈すべきである。用語「含む(comprising)」、「有する(having)」、「含む(including)」及び「含有する(containing)」は、別段の記載がない限り、無制限の用語(即ち、「これらに限定されないが、～が挙げられる(including, but not limited to)」を意味する)と解釈すべきである。本明細書における値の範囲の列挙は、本明細書において別段の記載がない限り、範囲内に収まるそれぞれの別個の値を個々に指す省略表現の方法として働くことを単に意図するに過ぎず、それぞれの別個の値は、本明細書に個々に列挙するかのごとく、本明細書に組み込まれている。本明細書に記載する方法は全て、本明細書において別段の記載がないか又は文脈が明らかに矛盾しない限り、任意の適切な順番で実施することができる。本明細書に示す、あらゆる例又は例示的な言葉遣い(例えば、「～など(such as)」)の使用は、本発明をより良好に明示することを単に意図するに過ぎず、別段の主張がない限り、本発明の範囲を限定しない。本明細書の言葉遣いはいずれも、何らかの主張されていない要素が、本発明の実行に不可欠であることを示すと解釈してはならない。

【0256】

[0255]本発明を実施するための、本発明者らに既知の最良の形態を含めて、本発明の好ましい実施形態を本明細書に記載する。それらの好ましい実施形態の変更形態が、前述の説明を読み取れば、当業者に明らかとなり得る。本発明者らは、当業者がこのような変更形態を必要に応じて利用することを予想し、本発明者らは、本発明が、本明細書の具体的な記載とは異なって実行されることを意図する。従って、本発明は、適用法が認めるものとして、本明細書に添付する特許請求の範囲に記載する主題の改変形態及び均等物を全て含む。更に、それらの可能な変更形態全てにおける上記記載の要素の任意の組合せも、本明細書において別段の記載がないか又は文脈が明らかに矛盾しない限り、本発明により包含される。

【0257】

[0256]本発明をその特定の実施形態を参照して詳細に説明したが、特許請求の範囲に記載した発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な変更及び改変を加えることができることは当業者には明らかであろう。

10

20

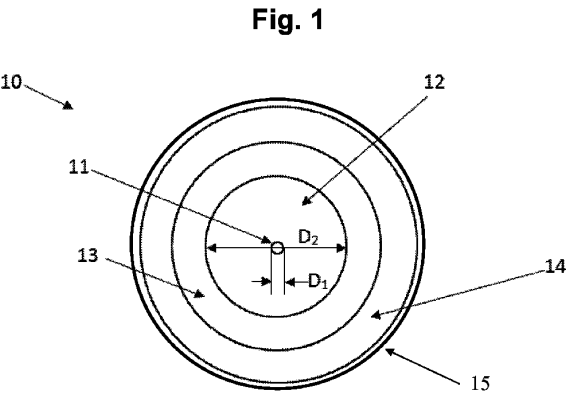
30

40

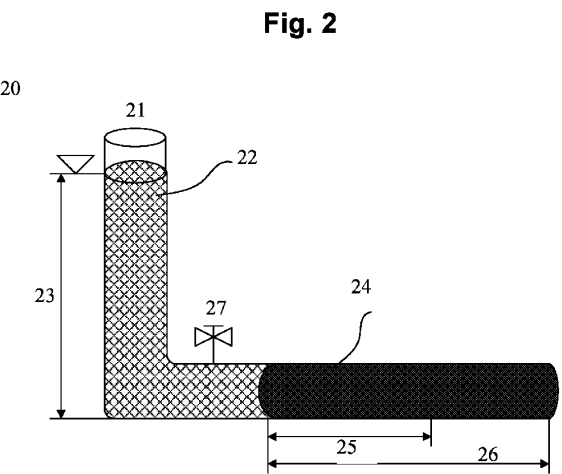
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



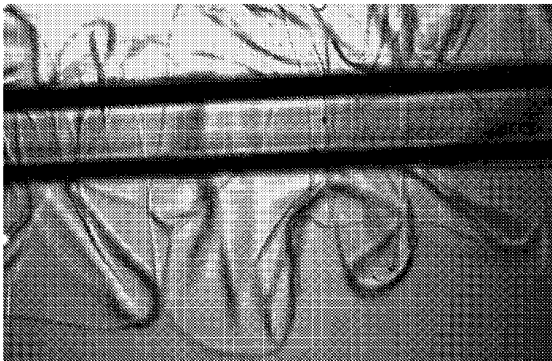
【図 3 a】

Fig. 3a



【図 3 b】

Fig. 3b



10

20

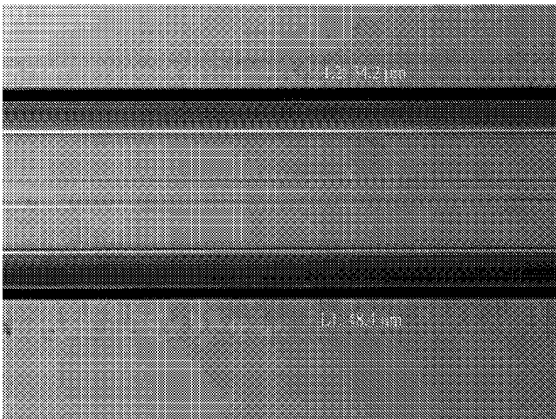
30

40

50

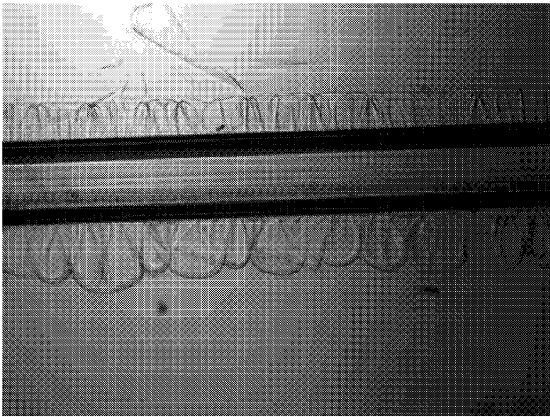
【図 4】

Fig. 4



【図 5】

Fig. 5



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

D 0 6 M	10/00 (2006.01)	D 0 6 M	15/333	
C 0 9 D	5/00 (2006.01)	D 0 6 M	10/00	K
C 0 9 D	201/00 (2006.01)	C 0 9 D	5/00	D
C 0 3 C	25/285 (2018.01)	C 0 9 D	201/00	
C 0 3 C	25/6226 (2018.01)	C 0 3 C	25/285	
C 0 3 C	25/1065 (2018.01)	C 0 3 C	25/6226	
D 0 6 M	15/263 (2006.01)	C 0 3 C	25/1065	
		D 0 6 M	15/263	

ヨナル マテリアルズ

(72)発明者

レン, カンタイ

アメリカ合衆国, イリノイ州, エルジン, セイント チャールズ ストリート 1 1 2 2, ディーエスエム ファンクショナル マテリアルズ

(72)発明者

ペペルス, マーク

オランダ, エーエー エヒト 6 1 0 0, ピー. オー. ボックス 4

(72)発明者

ヤンセン, ヨハン フランツ グラドゥス アントニウス

オランダ, エーエー エヒト 6 1 0 0, ピー. オー. ボックス 4

審査官 野口 晃一

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 6 / 1 6 0 2 2 7 (WO, A 1)

米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 2 0 7 9 5 8 (US, A 1)

米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 2 4 3 5 0 (US, A 1)

米国特許第 0 5 6 4 9 0 4 1 (US, A)

特表 2 0 0 3 - 5 1 0 4 4 2 (JP, A)

特開 2 0 1 0 - 0 7 9 2 9 9 (JP, A)

米国特許第 0 5 7 5 6 1 5 9 (US, A)

特開 2 0 0 5 - 2 3 4 3 6 0 (JP, A)

特公平 0 7 - 0 6 4 8 9 6 (JP, B 2)

欧州特許出願公開第 0 1 5 2 2 5 4 5 (EP, A 1)

特開平 0 3 - 1 3 7 6 0 7 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

G 0 2 B 6 / 0 2

6 / 0 3 6

6 / 1 0

6 / 4 4