

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4556365号
(P4556365)

(45) 発行日 平成22年10月6日(2010.10.6)

(24) 登録日 平成22年7月30日(2010.7.30)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 2 B 6/00 (2006.01)

G 0 2 B 6/00 3 9 1

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-257784 (P2001-257784)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成13年8月28日(2001.8.28)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2002-148451 (P2002-148451A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成14年5月22日(2002.5.22)	(72) 発明者	小林 久晃
審査請求日	平成20年6月18日(2008.6.18)		愛知県名古屋市西区堀越1丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2000-260625 (P2000-260625)		東レ株式会社 愛知工場内
(32) 優先日	平成12年8月30日(2000.8.30)	(72) 発明者	金子 敦久
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		愛知県名古屋市西区堀越1丁目1番1号
			東レ株式会社 愛知工場内
		審査官	大石 敏弘

最終頁に続く

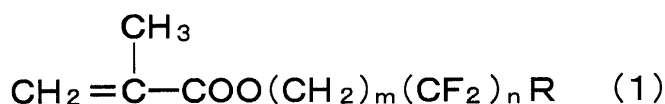
(54) 【発明の名称】 プラスチック光ファイバおよびプラスチック光ファイバコード

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メチルメタクリレートを主成分とする(共)重合体からなるコアと、式(1)で示されるパーフルオロアルキルメタクリレート

【化1】



10

(ただし、Rはフッ素原子または水素原子、mは1または2、nは1から10の整数を表わす。)、メチルメタクリレートを含む共重合体である第1クラッドと、

ヘキサフルオロプロピレン 10～30重量%

テトラフルオロエチレン 45～75重量%

弗化ビニリデン 10～35重量%

パーフルオロアルキルビニルエーテル 1～10重量%

を共重合成分とし、かつ弗素組成重量率が70～74%である共重合体からなる第2クラッドからなり、次式で表わされる理論開口数NAが0.45～0.52であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

$$\text{理論開口数} = \left((\text{コアの屈折率})^2 - (\text{第1クラッドの屈折率})^2 \right)^{1/2}$$

20

【請求項 2】

第 2 クラッドが

ヘキサフルオロプロピレン	14 ~ 25 重量%
テトラフルオロエチレン	49 ~ 70 重量%
弗化ビニリデン	14 ~ 30 重量%
パーフルオロアルキルビニルエーテル	2 ~ 7 重量%

を共重合成分とし、かつ弗素組成重量率が 71 ~ 74 % である共重合体からなることを特徴とする請求項 1 に記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 3】

第 1 クラッドが、パーフルオロアルキルメタクリレート 60 ~ 95 重量%、及びメチルメタクリレート 5 ~ 40 重量%を共重合成分として含有する共重合体からなり、さらにガラス転移温度が 80 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプラスチック光ファイバ。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバの外周に少なくとも 1 層以上の被覆層を有し、該被覆層が、オレフィン系ポリマー、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロンエラストマー、ポリエステルエラストマー、ウレタン樹脂、弗素樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂であるプラスチック光ファイバコード。

【請求項 5】

被覆層が、多層構造からなる請求項 4 に記載のプラスチック光ファイバコード。

20

【請求項 6】

被覆層が、ポリアミド樹脂である請求項 4 または 5 に記載のプラスチック光ファイバコード。

【請求項 7】

ポリアミド樹脂が、ナイロン 12 である請求項 6 に記載のプラスチック光ファイバコード。

【請求項 8】

被覆層が、ナイロンエラストマーである請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載のプラスチック光ファイバコード。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透光性、耐熱性、耐屈曲性、耐曲げ特性などがバランス良く優れたプラスチック光ファイバに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プラスチック光ファイバ（以下、POFと略記する）は、コア、クラッドの 2 種の重合体により構成されている。コアには、ポリメチルメタクリレート（以下、PMMAと略記する）に代表されるように、透明性に優れ耐候性の良好な重合体が一般に使用される。一方、クラッドには、コア内部に光を閉じ込めておくために、コアよりも低屈折率であることが必要であり、弗素含有重合体が広く使用されている。

40

【0003】

この弗素含有重合体としては、弗化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体（特公昭 63 - 67164 号公報）、ヘキサフルオロアセトン/弗化ビニリデン共重合体（特開昭 61 - 22305 号公報）などの弗化ビニリデン系共重合体が一般的に使用されている。

【0004】

これらの弗化ビニリデン系共重合体は、メチルメタクリレート（以下、MMAと略記する）を主成分とする重合体との相溶性が良いため、それをクラッドに用いた POF は、コア

50

との界面密着性が良く機械特性も良好である。しかしながら、それら弗化ビニリデン系共重合体はいずれも結晶性の重合体で透明性に劣るため、それをクラッドとして用いたPOFは透光性に劣るという問題がある。さらに本クラッドは、ガラス転移温度が低く、また高温下、高温湿熱下にさらされると、結晶成長により白濁化が促進されるため、本クラッドを用いたPOFは耐熱性が約70℃と低く用途が限定されるという難点があった。

【0005】

そのため、透明性が高くガラス転移温度が高い次のa～dのような弗素含有重合体をクラッドに用いたPOFが提案されている。

a：パーフルオロアルキルメタクリレートとMMAとの共重合体（特公昭43-8978号公報、特開昭62-265606号公報）、

b：フルオロアクリレート共重合体（特開昭59-227908号公報）、

c：上記a，bなどのイミド化反応物（特開昭61-121005号公報、特開昭61-246703号公報）、あるいは酸無水物（特開昭60-184211号公報）、

d：環状弗素重合体（特開昭63-261204号公報、特開昭63-302303号公報）。

【0006】

これらの弗素含有重合体は、弗化ビニリデン系共重合体に比べ、透明性に優れ、ガラス転移温度は高いが、MMAを主成分とする重合体との相溶性が良くない。そのため、これらをクラッドに用いたPOFは、従来の弗化ビニリデン系共重合体をクラッドに用いたPOFに比べ、耐熱性は優れる反面、コアとの界面密着性が十分でなく機械特性、特に耐屈曲性に劣ったり、またポリ塩化ビニルなどに含有する可塑剤の浸透に対し弱いという問題があった。

【0007】

そのため、特開平4-51206号公報、特開平5-249325号公報などのように、第2クラッドとして、弗化ビニリデン系共重合体を第2クラッドとすることにより、両者の長所を兼ね備えるPOFを提案している。

【0008】

しかしながら、現実的には耐熱性、耐湿熱性が不十分であった。

【0009】

そこで、特開平11-101915号公報においては、弗化ビニリデン組成を減らし、さらに第3成分としてヘキサフルオロプロピレンを共重合して結晶性を抑えた重合体（Dyneon社の商品名“THV200”）を第2クラッドに用いたPOFを提案している。しかし、本公報にも示すように、“THV200”が柔軟で巻き取り時に粘着するなどの問題があったり、耐熱性がまだ不十分であったりして実用化が困難であるため、さらなる保護層（弗化ビニリデン系共重合体あるいは弗化ビニリデンホモポリマー、ナイロン12など）を被せるのが好ましいとしている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主な目的は、透光性、耐熱性、耐屈曲性、耐曲げ特性などバランス良い特性を有する保護層の必要ない2層クラッドのPOFを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は主として次の構成を有する。

【0012】

すなわち、本発明は、「MMAを主成分とする（共）重合体からなるコアと、式（1）で示されるパーフルオロアルキルメタクリレート

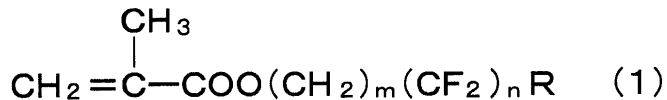
【化2】

10

20

30

40



(ただし、Rはフッ素原子または水素原子、mは1または2、nは1から10の整数を表わす。)、MMAを含有する共重合体である第1クラッドと、

ヘキサフルオロプロピレン	10 ~ 30 重量%
テトラフルオロエチレン	45 ~ 75 重量%
弗化ビニリデン	10 ~ 35 重量%
パーフルオロアルキルビニルエーテル	1 ~ 10 重量%

10

を共重合成成分とし、かつ弗素組成重量率が70 ~ 74%である共重合体からなる第2クラッドからなり、次式で表わされる理論開口数NAが0.45 ~ 0.52であることを特徴とするPOF。

$$\text{理論開口数} = \left((\text{コアの屈折率})^2 - (\text{第1クラッドの屈折率})^2 \right)^{1/2}$$

。

【0013】

【発明の実施の形態】

まず、本発明のPOFの各構成について説明する。

【0014】

20

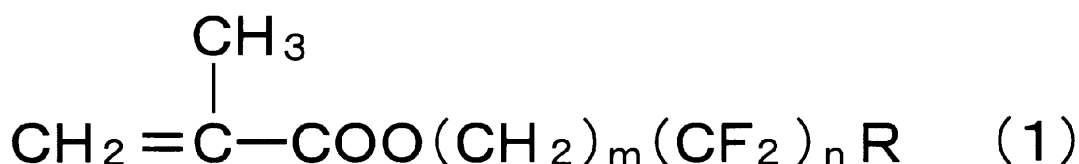
本発明のコアをなすMMAを主成分とする(共)重合体としては、PMMA、MMA主体の共重合体(例えば(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、置換スチレン、N-置換マレイミドなどを共重合)、あるいはそれらを高分子反応したグルタル酸無水物、グルタリミドなどの変性重合体などが挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ボルニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレートなどが、置換スチレンとしては、スチレン、メチルスチレン、-メチルスチレンなどが、N-置換マレイミドとしては、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-o-メチルフェニルマレイミドなどが挙げられる。これら共重合成分は、複数で用いても良く、これら以外の成分を少量使用してもよい。また、酸化防止剤などの安定剤が透光性に悪影響しない量だけ含まれていても構わない。これらの重合体の中で、実質的にPMMAであることが、生産性、透光性、耐環境性などの点から最も好ましい。

30

【0015】

本発明の第1クラッドは、式(1)で示すパーフルオロアルキルメタアクリレート、

【化3】



40

(ただし、Rはフッ素原子または水素原子、mは1または2、nは1から10の整数を表わす。)、MMAを含有する共重合体であることが必要である。さらには、上記パーフルオロアルキルメタクリレートが60 ~ 95重量%、及び、MMAが5 ~ 40重量%を共重合成成分として含有する共重合体であることが好ましい。一般的に入手が容易なパーフルオロアルキルメタクリレートとしては、n=8程度の長鎖エステル系と、n=1 ~ 4程度の

50

短鎖エステル系と大きく2分されるが、いずれか単独で用いても、混合して用いても、あるいは短鎖同士を混合して用いても構わない。パーフルオロアルキルメタクリレートが本構造以外の場合は、共重合体が白濁、黄変したり、機械特性が著しく劣ったりして、POFとすると透光性、耐熱性、耐屈曲性などが劣ったりする。なお、さらにMMA以外の(メタ)アクリル酸エステル類、脂環式炭化水素をエステルに有するメタクリル酸、(メタ)アクリル酸、(置換)スチレン、(N-置換)マレイミドなどを10重量%程度以内で共重合しても構わない。

【0016】

本発明における第1クラッドを構成する共重合体の好ましい物性としては、ガラス転移温度が80以上であり、メルトフローインデックス(235/5kg)が3~50g/10分の範囲である。ガラス転移温度を80以上とすれば、85耐熱性を有することができるので好ましい。

10

【0017】

本第1クラッドを使用したPOFの理論開口数は $NA = 0.45 \sim 0.52$ が必要である。なお、理論開口数は次式のようにコア、第1クラッドの屈折率差にて表わされる。

$$\text{開口数} = \left((\text{コアの屈折率})^2 - (\text{第1クラッドの屈折率})^2 \right)^{1/2}$$

開口数を0.45~0.52とすることにより、従来1層で用いていた物性バランスのとれたクラッドをそのまま本発明の第1クラッドとして使用することが可能である。

【0018】

本発明の第2クラッドは、

ヘキサフルオロプロピレン	10~30重量%
テトラフルオロエチレン	45~75重量%
弗化ビニリデン	10~35重量%
パーフルオロアルキルビニルエーテル	1~10重量%

20

からなる共重合体からなり、かつ弗素組成重量率が70~74%であることが必要である。この範囲外の組成では、低結晶化(無色透明化)が達成できなかったり、耐屈曲性などの機械特性が大幅に低下したり、また粘着性がある、耐熱性が不十分であったりなどの問題を有する。

【0019】

さらに、

ヘキサフルオロプロピレン	14~25重量%
テトラフルオロエチレン	49~70重量%
弗化ビニリデン	14~30重量%
パーフルオロアルキルビニルエーテル	2~7重量%

30

からなる共重合体からなり、弗素組成重量率が71~74%であることが好ましい。第2クラッドが第1クラッドより低屈折率となれば、上記に挙げた公知例のように、POFが曲げられたり、第1クラッドの不整部分から漏れだした光を反射して回収する働きをする。そのため、本組成及び弗素組成重量率であれば、曲げ時の漏光をかなり少なくできるばかりでなく、透明性、耐熱性、耐屈曲性も良好で、また柔軟で巻き取り時に粘着するなどの問題もない。

40

【0020】

上記好ましい弗素含有率とするために、本発明においては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、弗化ビニリデンに、パーフルオロアルキルビニルエーテルを共重合する。

【0021】

本発明の第2クラッドを構成する共重合体の好ましい物性としては、ショアD硬度(ASTM D2240)は35~55の範囲にあり、メルトフローインデックス(265/5kg)が5~80g/10分の範囲である。

【0022】

また、第1クラッド、第2クラッドの厚みは、それぞれ2~10μmであることが好まし

50

い。

【0023】

本発明のPOFは一般的な製造法と同様にして製造することができる。例えば、コアと第1クラッド、第2クラッドとを加熱溶融状態で、同心円状複合用の複合口金から吐出してコア/第1クラッド/第2クラッドの3層芯鞘構造を形成させる複合紡糸法が好ましく用いられる。続いて、機械特性を向上させる目的で1.2～3倍程度の延伸処理が一般的に行なわれPOFとなる。このPOFの外径は通常0.1～3mm程度であり、目的に応じて適宜選択すればよいが、取扱性などの面から0.5～1.5mmのものが好ましい。

【0024】

本発明のPOFには、更に、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいはそれらの共重合体、ブレンド品、有機シラン基を含有するオレフィン系ポリマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ナイロン12などのポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロンエラストマー、ポリエステルエラストマーあるいはウレタン樹脂、弗素樹脂といった樹脂を被覆し、コードとすることができる。被覆層は1層でも多層でも良く、多層の場合は間にケブラーなどのテンションメンバーを入れても良い。これらの被覆材には、難燃剤の他、酸化防止剤、耐老化剤、UV安定剤などの安定剤、着色のためのカーボンブラック、顔料、染料などを含んでも良い。なお、被覆層はクロスヘッダダイを使用した溶融押し出し成形法等の公知の方法によって形成することができる。

【0025】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明する。なお、作製したPOFの評価は以下の方法で行った。

【0026】

透光性：ハロゲン平行光（波長650nm）を使用して30/2mカットバック法により測定した。

弗素含有率：元素分析にて求めた。

屈折率：測定装置としてアッペ屈折率計を使用して、室温25℃雰囲気にて測定した。

【0027】

連続屈曲回数：ファイバの一端に500gの荷重をかけ、直径30mmのマンドレルで支持し、その支持点を中心にファイバの他端を角度90°で連続的に屈曲させて、ファイバが切断するまでの回数を測定した（n=5の平均値）。

耐熱性：高温オープン（タバイエスベック社製PHH-200）内に試長28mのファイバ（両末端各1mはオープン外）を85℃、500時間投入し、試験前後の光量を測定してその変化量を指標とした（n=3の平均値。マイナスは光量ダウンを示す）。

【0028】

耐湿熱性：同様にして温度85℃、湿度85%にて評価した。

曲げ損失：660nmLEDを使用し、金属製半径10mmの棒に360度巻き付けた時の光量を測定してその前後での減少量を指標とした（n=3の平均値）。

【0029】

【実施例1】

表1に挙げる第1クラッド（1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロデシルメタクリレート（17FM）/2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート（3FM）/MMA/メタクリル酸共重合体（屈折率1.409、理論開口数0.49）、第2クラッド（弗化ビニリデン（2F）/テトラフルオロエチレン（4F）/ヘキサフルオロプロピレン（6F）/ヘプタフルオロプロピルビニルエーテル共重合体（屈折率1.351、弗素含有率72.8%）、さらに、連続塊状重合によって製造したPMMA（屈折率1.492）をコアとして、それぞれ複合紡糸機に供給して、235℃にてコア、第1クラッド、第2クラッドを芯鞘複合溶融紡糸し、ファイバ径1000μm（コア径980μm、第1/第2クラッド厚各5.0μm）のベアフाइバを得た。さらに、カーボンブラック入りポリエチレンを被覆して外径2.2mmのコードとした。

【 0 0 3 0 】

こうして得られた P O F を前記の評価方法により評価し、その結果を表 1 に示した。表 2 からわかるように、透光性、耐屈曲性、耐熱性、耐湿熱性、耐曲げ特性が良好であり、P O F として好適なものであった。

【 0 0 3 1 】

[実施例 2 ~ 3 および比較例 1 ~ 6]

第 1 クラッド / 第 2 クラッドを表 1 のとおりに変更した以外は実施例 1 と同様にして P O F を得た。これらの P O F を使用して実施例 1 と同じ評価を行い、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 2 】

10

本発明の実施例 2 ~ 3 は透光性、耐屈曲性、耐熱性、耐湿熱性、耐曲げ特性がいずれも優れていた。

【 0 0 3 3 】

すなわち、第 2 クラッドを有しない比較例 1、第 2 クラッドに第 4 成分を有さない比較例 2 (D y n e o n 社 " T H V 2 0 0 ") 及び比較例 3 (D y n e o n 社 " T H V 5 0 0 ")、第 2 クラッドが従来からの弗化ビニリデン主体の共重合体)である比較例 4 に比べて、実施例 2 ~ 3 は透光性、耐屈曲性、耐熱性、耐湿熱性、耐曲げ特性に優れる。また、第 2 クラッドの第 4 成分の共重合組成比が 1 0 重量 % を超える比較例 5 では耐屈曲性その他の物性バランスが悪かった。

【 0 0 3 4 】

20

【表 1】

表 1

	第 1 ク ラ ッ ド		第 2 ク ラ ッ ド	
	コ ア 組 成 (屈折率)	組 成 (wt%)	屈折率 (理論開口数)	組 成 (wt%)
実施例 1	P/MMA (1.492)	17FM/3FM/MMA/MAA =50/30/15/5	1.409 (0.49)	2F/4F/6F/ハジ/トリアルホロ [®] ロ [®] ビ [®] ニルエ [®] ニル =19/59/19/3
実施例 2	P/MMA (1.492)	17FM/3FM/MMA/MAA =50/30/15/5	1.409 (0.49)	2F/4F/6F/ハジ/トリアルホロ [®] ロ [®] ビ [®] ニルエ [®] ニル =24/53/19/4
実施例 3	P/MMA (1.492)	21FM/5FM/MMA/MAA =50/30/15/5	1.402 (0.51)	2F/4F/6F/ハジ/トリアルホロ [®] ロ [®] ビ [®] ニルエ [®] ニル =16/66/16/2
比較例 1	P/MMA (1.492)	17FM/3FM/MMA/MAA =50/30/15/5	1.409 (0.49)	なし —
比較例 2	P/MMA (1.492)	17FM/3FM/MMA/MAA =50/30/15/5	1.409 (0.49)	2F/4F/6F =40/40/20 1.364
比較例 3	P/MMA (1.492)	17FM/3FM/MMA/MAA =50/30/15/5	1.409 (0.49)	2F/4F/6F =20/60/20 1.359
比較例 4	P/MMA (1.492)	5FM/4FM/MMA =60/20/20	1.419 (0.46)	2F/4F =80/20 1.403
比較例 5	P/MMA (1.492)	5FM/4FM/MMA =60/20/20	1.419 (0.46)	2F/4F/6F/ハジ/トリアルホロ [®] ロ [®] ビ [®] ニルエ [®] ニル =18/57/13/12 1.350
比較例 6	P/MMA (1.492)	5FM/4FM/MMA =60/20/20	1.419 (0.46)	2F/4F/6F/トリアルホロ [®] ロ [®] ビ [®] ニルエ [®] ニル =38/40/19/3 1.364

PMMA : ポリメチルメタクリレート、 17FM : 1,1,2,2-テトラヒドロパールオロデシルメタクリレート
3FM : 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、 MAA : メタクリル酸

5 FM: 2, 2, 3, 3-ペンタフルオロピルメタクリレート、

4 FM: 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート

2F: 弗化ビニリデン、 4F: テトラフルオロエチレン、

6F:ヘキサフルオロプロピレン

【 0 0 3 5 】

【表 2】

表 2

	特 性 評 価 結 果				
	透光性 (dB/km)	連続屈 曲回数	耐熱性 (dB)	耐湿熱性 (dB)	曲げ損失 (dB)
実施例 1	1 3 0	25300	-0.2	-0.9	0.51
実施例 2	1 3 1	24600	-0.4	-0.8	0.62
実施例 3	1 3 0	20600	-0.7	-1.0	0.44
比較例 1	1 3 2	5200	-0.8	-1.5	3.2
比較例 2	1 3 3	18900	-1.7	-2.7	0.91
比較例 3	1 3 1	16000	-2.4	-4.5	1.5
比較例 4	1 3 2	12700	-1.3	-2.1	2.2
比較例 5	1 3 0	9300	-1.2	-2.0	0.60
比較例 6	—*	—*	—*	—*	—*

* : ボビン巻取り不可

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

本発明は、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンに更にパーフルオロアルキルビニルエーテルを共重合した第2クラッドを使用することにより、従来の開口数が0.5付近のPOFにおいて、透光性、耐熱性、耐屈曲性、耐曲げ特性などバランス良く優れたPOFを提供できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 0 1 9 1 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 4 7 1 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 2 1 5 4 3 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 8 5 7 0 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 3 3 2 9 9 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G02B 6/00

G02B 6/02-6/036