



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116348512 B

(45) 授权公告日 2024. 12. 06

(21) 申请号 202180061862.3

(22) 申请日 2021.08.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116348512 A

(43) 申请公布日 2023.06.27

(30) 优先权数据
2020-168494 2020.10.05 JP
2020-168496 2020.10.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/028643 2021.08.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/074913 JA 2022.04.14

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 本间祐也

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
专利代理师 常海涛 金小芳

(51) Int. Cl.
C03C 25/326 (2006.01)
G02B 6/44 (2006.01)
C03C 25/6226 (2006.01)
C03C 25/285 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2009237284 A, 2009.10.15
US 2018244831 A1, 2018.08.30

审查员 谢伟伟

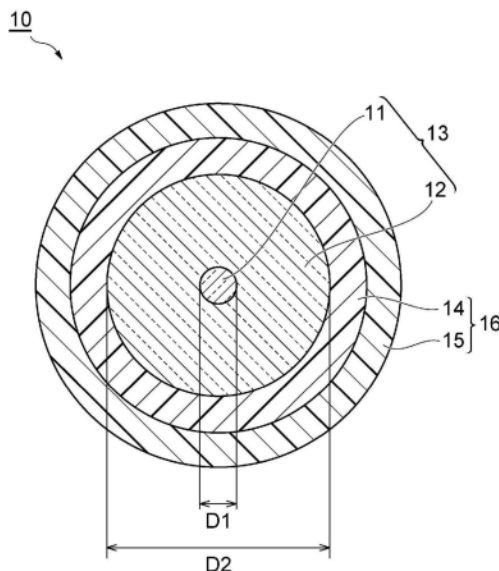
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

树脂组合物、光纤以及光纤的制造方法

(57) 摘要

一种光纤的初级被覆用的树脂组合物,含有:包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺的光聚合性化合物、和光聚合引发剂,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺在氨基甲酸酯键的至少一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基。



1. 一种光纤的初级被覆用的树脂组合物,含有:
包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的光聚合性化合物、和光聚合引发剂,
所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺在氨基甲酸酯键的至少一个末端具有(甲基)丙烯酰胺基,
所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺包含:在氨基甲酸酯键的两个末端具有(甲基)丙烯酰胺基的氨基甲酸酯低聚物;和在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酰胺基、且在另一个末端具有基于含有活性氢的硅烷化合物的基团的氨基甲酸酯低聚物。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
以所述树脂组合物的总量100质量份为基准,所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的含量为10质量份以上90质量份以下。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的树脂组合物,其中,
所述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的数均分子量为10000以上37000以下。
4. 根据权利要求1或权利要求2所述的树脂组合物,其中,
所述光聚合性化合物进一步包含(甲基)丙烯酸酯。
5. 根据权利要求1或权利要求2所述的树脂组合物,其中,
所述光聚合性化合物进一步包含N-乙烯基化合物。
6. 根据权利要求1或权利要求2所述的树脂组合物,其中,
所述光聚合性化合物进一步包含(甲基)丙烯酰胺化合物。
7. 一种光纤,具备:
含有芯部和包层的玻璃纤维、
与所述玻璃纤维接触并被覆所述玻璃纤维的初级树脂层、以及被覆所述初级树脂层的次级树脂层,
所述初级树脂层包含权利要求1至权利要求6中任一项所述的树脂组合物的固化产物。
8. 一种光纤的制造方法,包括:
将权利要求1至权利要求6中任一项所述的树脂组合物涂布在含有芯部和包层的玻璃纤维的外周的涂布工序;以及
在所述涂布工序之后通过照射紫外线使所述树脂组合物固化的固化工序。

树脂组合物、光纤以及光纤的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及光纤的初级被覆用的树脂组合物、光纤以及光纤的制造方法。

[0002] 本申请要求基于2020年10月5日提出的日本申请第2020-168494号和日本申请第2020-168496号的优先权,并且援引了所述日本申请中记载的全部记载内容。

背景技术

[0003] 通常,光纤具备用于保护作为光传输体的玻璃纤维的被覆树脂层。被覆树脂层例如由与玻璃纤维接触的初级树脂层和形成在初级树脂层的外层的次级树脂层这2层构成。已知:光纤的初级被覆用的树脂组合物使用了作为多元醇、二异氰酸酯、含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。例如,专利文献1~5中记载了含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯作为低聚物的初级被覆用的树脂组合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2009-197163号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2012-111674号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2013-136783号公报

[0009] 专利文献4:日本特表2013-501125号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2014-114208号公报

发明内容

[0011] 本公开的一个方式涉及的光纤的初级被覆用的树脂组合物含有:包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的光聚合性化合物、和光聚合引发剂,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺在氨基甲酸酯键的至少一个末端具有(甲基)丙烯酰胺基。

附图说明

[0012] [图1]图1是示出本实施方式涉及的光纤的一个例子的示意性剖面图。

具体实施方式

[0013] [本公开所要解决的课题]

[0014] 与次级被覆用的树脂组合物相比,初级被覆用的树脂组合物的固化速度倾向于变慢,为了提高光纤的生产性,要求提高初级被覆用的树脂组合物的固化速度。当初级树脂层的固化不充分时,可能会在初级树脂层中产生缺陷(空隙)、或者在玻璃纤维与初级树脂层间产生剥离,从而容易导致传输损耗的增加。

[0015] 本公开的目的在于提供固化速度快且能够形成适合光纤的初级被覆的树脂层的树脂组合物、以及生产性优异的光纤。

[0016] [本公开的效果]

[0017] 根据本公开,可以提供固化速度快且能够形成适合光纤的初级被覆的树脂层的树脂组合物、以及生产性优异的光纤。

[0018] [本公开的实施方式的说明]

[0019] 首先,列举本公开的实施方式的内容并进行说明。本公开的一个方式涉及的光纤的初级被覆用树脂组合物含有:包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺的光聚合性化合物、和光聚合引发剂,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺在氨基甲酸酯键的至少一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基。

[0020] 这样的树脂组合物的固化速度快,不会产生初级树脂层内的缺陷和玻璃纤维与初级树脂层间的剥离,因此能够形成适合光纤的初级被覆的树脂层,从而能够提高光纤的生产性。

[0021] 从提高初级树脂层的固化速度的观点来看,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺可以包含:在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物、在氨基甲酸酯键的两个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物、或者它们的混合物。

[0022] 从进一步提高初级树脂层的固化速度的观点来看,在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物可以包含:在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基、且在另一个末端具有(甲基)丙烯酸氧基的氨基甲酸酯低聚物。

[0023] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺可以包含:在氨基甲酸酯键的两个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物;和在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基、且在另一个末端具有基于选自1元醇和含有活性氢的硅烷化合物中的至少1种化合物的基团的氨基甲酸酯低聚物。由此,容易调整树脂组合物的固化速度与初级树脂层的杨氏模量之间的平衡。

[0024] 从提高树脂组合物的光固化性的观点来看,以树脂组合物的总量100质量份为基准,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺的含量可以为10质量份以上90质量份以下。

[0025] 从降低树脂组合物的杨氏模量的观点来看,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺的数均分子量可以为10000以上37000以下。

[0026] 为了调整初级树脂层的杨氏模量,光聚合性化合物可以进一步包含(甲基)丙烯酸酯。

[0027] 为了进一步提高树脂组合物的固化速度,光聚合性化合物可以进一步包含N-乙烯基化合物、也可以进一步包含(甲基)丙烯酸胺化合物。

[0028] 本公开的一个方式涉及的光纤具备:含有芯部和包层的玻璃纤维、与玻璃纤维接触并被覆玻璃纤维的初级树脂层、以及被覆初级树脂层的次级树脂层,初级树脂层包含上述树脂组合物的固化产物。这样的光纤不会产生初级树脂层的缺陷和玻璃纤维与初级树脂层间的剥离,从而生产性优异。

[0029] 本公开的一个方式涉及的光纤的制造方法包括:将上述树脂组合物涂布在含有芯部和包层的玻璃纤维的外周的涂布工序;以及在涂布工序后通过照射紫外线使树脂组合物固化的固化工序。由此,能够制作生产性优异的光纤。

[0030] [本公开的实施方式的详细情况]

[0031] 根据需要参照附图对本实施方式涉及的树脂组合物和光纤的具体例进行说明。需要说明的是,本公开不限于这些示例,而是由权利要求书所表示,并且意图包括与权利要求

书等同的意义和范围内的所有变化。在以下的说明中,在附图的说明中对相同的要素标注相同的符号,并且省略重复的说明。本说明书中的(甲基)丙烯酸胺是指丙烯酸胺或与其相对应的甲基丙烯酸胺。对于(甲基)丙烯酸酰氧基、(甲基)丙烯酸酯等其他类似表述也是同样的。

[0032] (树脂组合物)

[0033] 本实施方式涉及的树脂组合物含有:包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺的光聚合性化合物、和光聚合引发剂。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺是在氨基甲酸酯键的至少一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物。(甲基)丙烯酸胺基的光聚合性比(甲基)丙烯酸酰氧基优异,因此与不具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯相比,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺的固化速度快,从而能够提高光纤的生产性。

[0034] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺可以是在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物,也可以是在氨基甲酸酯键的两个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物。即,本实施方式涉及的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺可以包含:在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物、在氨基甲酸酯键的两个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物、或者它们的混合物。

[0035] 从进一步提高树脂组合物的固化速度的观点来看,本实施方式涉及的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺可以包含在氨基甲酸酯键的两个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物。在氨基甲酸酯键的两个末端具有(甲基)丙烯酸胺基的氨基甲酸酯低聚物可以是多元醇、二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺的反应产物。

[0036] 作为多元醇,例如可以列举出:聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇以及双酚A-环氧乙烷加成二醇。作为聚醚多元醇,例如可以列举出:聚四亚甲基醚二醇、聚乙二醇以及聚丙二醇。从容易调节树脂层的杨氏模量和断裂伸长率的观点来看,作为多元醇,优选使用聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇或聚碳酸酯多元醇。

[0037] 从获得适合初级树脂层的杨氏模量的观点来看,多元醇的数均分子量(Mn)优选为2000以上20000以下、更优选为2400以上19000以下、进一步优选为2800以上18000以下。

[0038] 作为二异氰酸酯,例如可以列举出:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、1,5-五亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯以及三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

[0039] 作为N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺,例如可以列举出:N-羟甲基(甲基)丙烯酸胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酸胺以及N,N-二羟甲基(甲基)丙烯酸胺。作为N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺,优选使用N-羟乙基丙烯酸胺。

[0040] 从调节初级树脂层的杨氏模量的观点来看,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺可以进一步具有基于选自1元醇和含有活性氢的硅烷化合物中的至少1种化合物的基团。这样的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺可以是多元醇、二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺、以及选自1元醇和含有活性氢的硅烷化合物中的至少1种化合物的反应产物。

[0041] 从调节树脂组合物的固化速度与初级树脂层的杨氏模量之间的平衡的观点来看,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺可以进一步包含在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯

酰胺基、且在另一个末端具有基于选自1元醇和含有活性氢的硅烷化合物中的至少1种化合物的基团的氨基甲酸酯低聚物。

[0042] 通过在氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺中导入基于1元醇的基团,可以减少作为光聚合性基团的(甲基)丙烯酸胺基的比例,从而可以降低初级树脂层的杨氏模量。

[0043] 通过使本实施方式涉及的树脂组合物含有在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基、且在另一个末端具有基于1元醇的基团的氨基甲酸酯低聚物,减少光聚合性基团的比例,从而容易降低初级树脂层的杨氏模量。具有(甲基)丙烯酸胺基和基于1元醇的基团的氨基甲酸酯低聚物是多元醇、二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺以及1元醇的反应产物。

[0044] 作为1元醇,例如可以列举出:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇以及3-甲基-2-丁醇。

[0045] 通过在氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺中导入基于含有活性氢的硅烷化合物的基团,可以减少作为光聚合性基团的(甲基)丙烯酸胺基的比例,从而可以降低初级树脂层的杨氏模量,可以提高与玻璃纤维的密合力。

[0046] 通过使本实施方式涉及的树脂组合物含有在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酸胺基、且在另一个末端具有基于含有活性氢的硅烷化合物的氨基甲酸酯低聚物,可以降低初级树脂层的杨氏模量,从而可以提高与玻璃纤维的密合力。具有(甲基)丙烯酸胺基和基于含有活性氢的硅烷化合物的基团的氨基甲酸酯低聚物是多元醇、二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺以及含有活性氢的硅烷化合物的反应产物。

[0047] 作为含有活性氢的硅烷化合物,例如可以列举出:N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷以及3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

[0048] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺的合成方法,例如可以列举出:使多元醇与二异氰酸酯反应,然后与N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)反应的方法;使二异氰酸酯与N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)反应,然后与多元醇反应的方法;以及使多元醇、二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺(根据需要的1元醇或含有活性氢的化合物)同时反应的方法。

[0049] 在使用2官能的多元醇的情况下,优选使多元醇的羟基(OH)与二异氰酸酯的异氰酸酯基(NCO)反应,然后与N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)反应的方法。在使用3官能以上的多元醇的情况下,优选使二异氰酸酯与N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)反应,然后与多元醇反应的方法。

[0050] 以下,对于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸胺的制备,列举具体例并进行说明。例如使用2官能的聚丙烯多元醇(聚丙二醇)作为多元醇,使用2,4-甲苯二异氰酸酯作为二异氰酸酯,使用N-羟乙基丙烯酸胺作为N-羟基烷基(甲基)丙烯酸胺,使用甲醇作为1元醇,使用3-巯基丙基三甲氧基硅烷作为含有活性氢的硅烷化合物。

[0051] 首先,使聚丙二醇与2,4-甲苯二异氰酸酯反应以合成NCO末端预聚物。接着,使N-

羟乙基丙烯酰胺、甲醇以及3-巯基丙基三甲氧基硅烷与NCO末端预聚物反应,以合成氨基甲酸酯丙烯酰胺。氨基甲酸酯丙烯酰胺可以表示为以下的(1)~(3)的混合物。

[0052] Am-(U-I-U-P)_n-U-I-U-Am(1)

[0053] Am-(U-I-U-P)_n-U-I-U-M(2)

[0054] Am-(U-I-U-P)_n-U-I-U-SC(3)

[0055] 这里,Am表示N-羟乙基丙烯酰胺的残基、M表示甲醇的残基、SC表示3-巯基丙基三甲氧基硅烷的残基、U表示(硫代)氨基甲酸酯键、I表示2,4-甲苯二异氰酸酯的残基、P表示聚丙二醇的残基,n为1以上的整数。

[0056] 在合成氨基甲酸酯丙烯酰胺时的反应产物中,有时包括以下的(4)~(6)作为副产物。(4)~(6)被称为加成体(adduct),作为1种单体而发挥作用。

[0057] Am-U-I-U-I-U-Am(4)

[0058] Am-U-I-U-I-U-M(5)

[0059] Am-U-I-U-I-U-SC(6)

[0060] 在合成氨基甲酸酯丙烯酰胺时的反应产物中,有可能包括以下的(7)~(12)作为副产物。由于(7)~(12)不具有光聚合性基团,因此期望不生成。

[0061] M-(U-I-U-P)_n-U-I-U-M(7)

[0062] Sc-(U-I-U-P)_n-U-I-U-SC(8)

[0063] M-(U-I-U-P)_n-U-I-U-SC(9)

[0064] M-U-I-U-M(10)

[0065] M-U-I-U-SC(11)

[0066] SC-U-I-U-SC(12)

[0067] 在制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺时,甲醇和3-巯基丙基三甲氧基硅烷的添加是任意的,当不添加甲醇和3-巯基丙基三甲氧基硅烷时,生成作为主要成分的(1),并且生成作为副产物的(4)。

[0068] 多元醇与二异氰酸酯反应时的NCO与OH的摩尔比(NCO/OH)优选为1.1以上4.0以下、更优选为1.2以上3.5以下、进一步优选为1.4以上3.0以下。N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺、1元醇以及含有活性氢的硅烷化合物的合计相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比优选为1.00以上1.15以下、更优选为1.03以上1.10以下。1元醇和含有活性氢的硅烷化合物的合计相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比优选为0以上0.5以下。

[0069] 从调节树脂组合物的固化速度与树脂层的杨氏模量之间的平衡的观点来看,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺可以包含:在氨基甲酸酯键的两个末端具有(甲基)丙烯酰胺基的氨基甲酸酯低聚物;和在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酰胺基、且在另一个末端具有基于选自1元醇和含有活性氢的硅烷化合物中的至少1种的基团的氨基甲酸酯低聚物。

[0070] 从提高树脂组合物的光固化性的观点来看,以树脂组合物的总量100质量份为基准,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的含量优选为10质量份以上90质量份以下、更优选为20质量份以上80质量份以下、进一步优选为30质量份以上75质量份以下。

[0071] 在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酰胺基的氨基甲酸酯低聚物也可以包含在氨基甲酸酯键的一个末端具有(甲基)丙烯酰胺基、且在另一个末端具有(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯低聚物。具有(甲基)丙烯酰胺基和(甲基)丙烯酰氧基作为光聚合性基

团的氨基甲酸酯低聚物与仅具有(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯低聚物相比,固化速度快,可以提高光纤的生产性。

[0072] 具有(甲基)丙烯酰胺基和(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯低聚物是多元醇、二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺、含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

[0073] 作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟乙基邻苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-0-苯基苯酚丙酯、丙烯酸2-羟基-3-甲基丙烯基丙酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯以及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯,优选使用(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯或(甲基)丙烯酸2-羟丁酯。

[0074] 作为使用含羟基的(甲基)丙烯酸酯作为必需成分时的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的其他合成方法,例如可以列举出:使多元醇与二异氰酸酯反应,然后与N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)反应的方法;使二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)反应,然后与多元醇反应的方法;以及使多元醇、二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)同时反应的方法。

[0075] 在使用2官能的多元醇的情况下,优选使多元醇的羟基(OH)与二异氰酸酯的异氰酸酯基(NCO)反应,然后与N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)反应的方法;在使用3官能以上的多元醇的情况下,优选使二异氰酸酯、N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯(根据需要的1元醇或含有活性氢的硅烷化合物)反应,然后与多元醇反应的方法。

[0076] 以下,对于具有(甲基)丙烯酰胺基和(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯低聚物的制备,列举具体例并进行说明。例如使用2官能的聚丙烯多元醇(聚丙二醇)作为多元醇,使用2,4-甲苯二异氰酸酯作为二异氰酸酯,使用N-羟乙基丙烯酰胺作为N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺,使用丙烯酸2-羟乙酯作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯,使用甲醇作为1元醇,使用3-巯基丙基三甲氧基硅烷作为含有活性氢的硅烷化合物。

[0077] 首先,使聚丙二醇与2,4-甲苯二异氰酸酯反应以合成NCO末端预聚物。接着,使N-羟乙基丙烯酰胺、丙烯酸2-羟乙酯、甲醇以及3-巯基丙基三甲氧基硅烷与NCO末端预聚物反应,以合成氨基甲酸酯低聚物。氨基甲酸酯低聚物可以表示为以下的式(21)~(27)的混合物。

[0078] $Am-(U-I-U-P)_n-U-I-U-Ac$ (21)

[0079] $Am-(U-I-U-P)_n-U-I-U-Am$ (22)

[0080] $Ac-(U-I-U-P)_n-U-I-U-Ac$ (23)

[0081] $Am-(U-I-U-P)_n-U-I-U-M$ (24)

[0082] $Am-(U-I-U-P)_n-U-I-U-SC$ (25)

[0083] $Ac-(U-I-U-P)_n-U-I-U-M$ (26)

[0084] $Ac-(U-I-U-P)_n-U-I-U-SC$ (27)

[0085] 这里,Am表示N-羟乙基丙烯酰胺的残基、Ac表示丙烯酸2-羟乙酯的残基、M表示甲

醇的残基、SC表示3-巯基丙基三甲氧基硅烷的残基、U表示(硫代)氨基甲酸酯键、I表示2,4-甲苯二异氰酸酯的残基、P表示聚丙二醇的残基,n为1以上的整数。

[0086] 在合成氨基甲酸酯低聚物时的反应产物中,有时包括以下的(28)~(34)作为副产物。(28)~(34)被称为加成体,作为1种单体而发挥作用。

[0087] Am-U-I-U-Ac(28)

[0088] Am-U-I-U-Am(29)

[0089] Ac-U-I-U-Ac(30)

[0090] Am-U-I-U-M(31)

[0091] Am-U-I-U-SC(32)

[0092] Ac-U-I-U-M(33)

[0093] Ac-U-I-U-SC(34)

[0094] 在合成氨基甲酸酯低聚物时的反应产物中,有可能包括以下的(35)~(40)作为副产物。由于(35)~(40)不具有光聚合性基团,因此期望不生成。

[0095] M-(U-I-U-P)_n-U-I-U-M(35)

[0096] SC-(U-I-U-P)_n-U-I-U-SC(36)

[0097] M-(U-I-U-P)_n-U-I-U-SC(37)

[0098] M-U-I-U-M(38)

[0099] M-U-I-U-SC(39)

[0100] SC-U-I-U-SC(40)

[0101] 在制备氨基甲酸酯低聚物时,甲醇和3-巯基丙基三甲氧基硅烷的添加是任意的,当不添加甲醇和3-巯基丙基三甲氧基硅烷时,生成(21)~(23)和(28)~(30)的混合物。

[0102] 多元醇与二异氰酸酯反应时的NCO与OH的摩尔比(NCO/OH)优选为1.1以上4.0以下、更优选为1.2以上3.5以下、进一步优选为1.4以上3.0以下。N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比优选为0.1以上0.95以下、更优选为0.2以上0.8以下。含羟基的(甲基)丙烯酸酯相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比优选为0.1以上0.95以下、更优选为0.2以上0.9以下。N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺、含羟基的(甲基)丙烯酸酯、1元醇以及含有活性氢的硅烷化合物的合计相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比优选为1.00以上1.15以下、更优选为1.03以上1.10以下。1元醇和含有活性氢的硅烷化合物的合计相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比优选为0以上0.5以下。

[0103] 从提高树脂组合物的光固化性的观点来看,以树脂组合物的总量100质量份为基准,包含具有(甲基)丙烯酰胺基和(甲基)丙烯酰氧基的氨基甲酸酯低聚物的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的含量优选为30质量份以上90质量份以下、更优选为40质量份以上80质量份以下、进一步优选为45质量份以上75质量份以下。

[0104] 从获得适合初级树脂层的杨氏模量的观点来看,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的数均分子量(Mn)优选为6000以上40000以下、更优选为8000以上38000以下、进一步优选为10000以上37000以下。

[0105] 本实施方式涉及的光聚合性化合物可以进一步包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是具有(甲基)丙烯酰氧基而不具有(甲基)丙烯酰胺基的氨基甲酸酯低聚物。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯通过以往的方法使多元醇、二异氰酸酯、含羟基

的(甲基)丙烯酸酯反应来获得。

[0106] 对用于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的合成的多元醇和二异氰酸酯没有特别地限定,可以从上述的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺的合成中所示例的化合物中选择并使用。

[0107] 作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟乙基邻苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-0-苯基苯酚丙酯、丙烯酸2-羟基-3-甲基丙烯基丙酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯以及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0108] 从获得适合初级树脂层的杨氏模量的观点来看,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的Mn可以为5000以上30000以下、6000以上20000以下、或8000以上15000以下。

[0109] 以树脂组合物的总量为基准,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的合计含量可以为40质量份以上90质量份以下。

[0110] 作为合成氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯时的催化剂,可以使用有机锡化合物或胺化合物。作为有机锡化合物,例如可以列举出:二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、双(巯基乙酸2-乙基己酯)二丁基锡、双(巯基乙酸异辛酯)二丁基锡以及氧化二丁基锡。从易得性或催化剂性能的观点来看,优选使用二月桂酸二丁基锡或二乙酸二丁基锡作为催化剂。

[0111] 本实施方式涉及的光聚合性化合物可以进一步包含不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物(以下称为“单体”)。作为单体,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基化合物、以及(甲基)丙烯酰胺化合物。单体可以是具有1个光聚合性的乙烯性不饱和基团的单官能单体,也可以是具有2个以上的乙烯性不饱和基团的多官能单体。

[0112] 作为单官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、壬基苯酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基苄酯、(甲基)丙烯酸甲基苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸间苯氧基苄酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、以及 ω -羧基-聚己内酯(甲基)丙烯酸酯。

[0113] 作为多官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可以列举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇

二(甲基)丙烯酸酯、1,14-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,20-二十烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、异戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-乙基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴二(甲基)丙烯酸酯、双酚A环氧二(甲基)丙烯酸酯、双酚F环氧二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的E0加成物二(甲基)丙烯酸酯、双酚F的E0加成物二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的P0加成物二(甲基)丙烯酸酯、双酚F的P0加成物二(甲基)丙烯酸酯等2官能单体；三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯等3官能以上的单体。

[0114] 通过使光聚合性化合物包含(甲基)丙烯酸酯,可以调节树脂层的杨氏模量。以树脂组合物的总量100质量份为基准,(甲基)丙烯酸酯的含量可以为1质量份以上60质量份以下、5质量份以上50质量份以下、或10质量份以上40质量份以下。

[0115] 作为N-乙烯基化合物,例如可以列举出:N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基甲基噁唑烷酮、N-乙烯基咪唑以及N-乙烯基-N-甲基乙酰胺。

[0116] 通过使光聚合性化合物包含N-乙烯基化合物,可以进一步提高树脂组合物的固化速度。以树脂组合物的总量100质量份为基准,N-乙烯基化合物的含量可以为1质量份以上30质量份以下、2质量份以上20质量份以下、或5质量份以上15质量份以下。

[0117] 作为(甲基)丙烯酰胺化合物,例如可以列举出:二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉、羟甲基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺/氯甲烷盐、二丙酮丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基哌啶、(甲基)丙烯酰基吡咯烷、(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺以及N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺。

[0118] 通过使光聚合性化合物含有(甲基)丙烯酰胺化合物,可以进一步提高树脂组合物的固化速度。以树脂组合物的总量100质量份为基准,(甲基)丙烯酰胺化合物的含量可以为1质量份以上30质量份以下、2质量份以上20质量份以下、或5质量份以上15质量份以下。

[0119] 光聚合引发剂可以从公知的自由基光聚合引发剂当中适当地选择并使用。作为光聚合引发剂,例如可以列举出:1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184,IGM Resins公司制)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Omnirad 651,IGM Resins公司制)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Omnirad TPO,IGM Resins公司制)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦酸乙酯(Omnirad TPO-L,IGM Resins公司制)、2-苄基-2-二甲氨基-4'-吗啉基苯丁酮(Omnirad 369,IGM Resins公司制)、2-二甲氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮(Omnirad 379,IGM Resins公司制)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(Omnirad 819,IGM Resins公司制)以及2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮(Omnirad 907,IGM Resins公司制)。

[0120] 光聚合引发剂可以2种以上混合使用。从树脂组合物的快速固化性优异的观点来看,光聚合引发剂优选包含2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化磷。

[0121] 以树脂组合物的总量为基准,光聚合引发剂的含量优选为0.2质量份以上5质量份以下、更优选为0.3质量份以上4质量份以下、进一步优选为0.4质量份以上3质量份以下。

[0122] 本实施方式涉及的树脂组合物也可以进一步含有光致酸产生剂、硅烷偶联剂、流平剂、消泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等。

[0123] 作为光致酸产生剂,可以使用具有A⁺B⁻结构的鎓盐。作为光致酸产生剂,例如可以列举出:CPI-100P、110P (San-Apro株式会社制)、Omnicat 270、290 (IGM Resins公司制)等鎓盐;Omnicat 250 (IGM Resins公司制)、WPI-113、116、124、169、170 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)等碘鎓盐。

[0124] 作为硅烷偶联剂,例如可以列举出:硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、巯基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基-乙氧基)硅烷、β-(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲基二甲氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物、双-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]二硫化物、γ-三甲氧基甲硅烷基丙基二甲基硫代氨基甲酰基四硫化物以及γ-三甲氧基甲硅烷基丙基苯并噻唑基四硫化物。

[0125] 从涂布性的观点来看,本实施方式涉及的树脂组合物在25°C的粘度优选为0.5Pa·s以上10Pa·s以下、更优选为0.8Pa·s以上9Pa·s以下、进一步优选为1Pa·s以上8Pa·s以下。树脂组合物在25°C的粘度可以通过使用B型粘度计(Brook field公司制造的“数字式粘度计DV-II”),在主轴:No.18、转速10rpm的条件下进行测定。

[0126] (光纤)

[0127] 图1是示出本实施方式涉及的光纤的一个例子的示意性剖面图。光纤10具备:含有芯部11和包层12的玻璃纤维13,以及设置在玻璃纤维13的外周且含有初级树脂层14和次级树脂层15的被覆树脂层16。

[0128] 包层12包围着芯部11。芯部11和包层12主要包含石英玻璃等玻璃,例如,芯部11可以使用添加有锗的石英玻璃或纯石英玻璃,包层12可以使用纯石英玻璃或添加有氟的石英玻璃。

[0129] 在图1中,例如,玻璃纤维13的外径(D2)为100μm至125μm左右,构成玻璃纤维13的芯部11的直径(D1)为7μm至15μm左右。被覆树脂层16的厚度通常为22μm至70μm左右。初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为5μm至50μm左右。

[0130] 在玻璃纤维13的外径为125μm左右、且被覆树脂层16的厚度为60μm以上70μm以下的情况下,初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为10μm至50μm左右,例如,初级树脂层14的厚度可以为35μm,次级树脂层15的厚度可以为25μm。光纤10的外径可以为245μm至265μm左右。

[0131] 在玻璃纤维13的外径为125μm左右、且被覆树脂层16的厚度为24μm以上48μm以下

的情况下,初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为 $8\mu\text{m}$ 至 $38\mu\text{m}$ 左右,例如,初级树脂层14的厚度可以为 $25\mu\text{m}$,次级树脂层15的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 。光纤10的外径可以为 $173\mu\text{m}$ 至 $221\mu\text{m}$ 左右。

[0132] 在玻璃纤维13的外径为 $100\mu\text{m}$ 左右、且被覆树脂层16的厚度为 $22\mu\text{m}$ 以上 $37\mu\text{m}$ 以下的情况下,初级树脂层14和次级树脂层15的各层的厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 至 $32\mu\text{m}$ 左右,例如,初级树脂层14的厚度可以为 $25\mu\text{m}$,次级树脂层15的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 。光纤10的外径可以为 $144\mu\text{m}$ 至 $174\mu\text{m}$ 左右。

[0133] 通过将本实施方式涉及的树脂组合物应用于初级树脂层,能够制作生产性优异的光纤。

[0134] 本实施方式涉及的光纤的制造方法包括:将上述树脂组合物涂布在含有芯部和包层的玻璃纤维的外周的涂布工序;以及在涂布工序后通过照射紫外线使树脂组合物固化的固化工序。

[0135] 从提高光纤的耐微弯特性的观点来看,初级树脂层的杨氏模量在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 优选为 0.8MPa 以下、更优选为 0.5MPa 以下。当初级树脂层的杨氏模量超过 0.8MPa 时,外力容易传递至玻璃纤维,因微弯而导致的传输损耗增加有时会变大。

[0136] 初级树脂层的杨氏模量可以通过 23°C 的Pullout Modulus (POM:拉拔模量)法进行测定。利用2个卡盘装置固定光纤的2处,除去2个卡盘装置之间的被覆树脂层(初级树脂层和次级树脂层)部分,接着,固定一个卡盘装置,使另一个卡盘装置沿着与固定的卡盘装置相反的方向缓慢移动。将光纤的夹在移动的卡盘装置之间的部分的长度设为L、将卡盘的移动量设为Z、将初级树脂层的外径设为 D_p 、将玻璃纤维的外径设为 D_f 、将初级树脂层的泊松比设为n、将卡盘装置移动时的负荷设为W,在这种情况下,可以由下式求出初级树脂层的杨氏模量。

[0137] 杨氏模量 (MPa) = $((1+n)W/\pi LZ) \times \ln(D_p/D_f)$

[0138] 次级树脂层15例如可以通过使含有包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的光聚合性化合物、光聚合引发剂等树脂组合物固化而形成。形成次级树脂层的树脂组合物具有与初级被覆用的树脂组合物不同的组成。次级被覆用的树脂组合物可以使用现有公知的技术来制备。次级被覆用的树脂组合物可以含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺、也可以含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、也可以含有氨基甲酸酯(甲基)丙烯酰胺和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0139] 从提高光纤的耐微弯特性的观点来看,次级树脂层的杨氏模量在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 优选为 800MPa 以上、更优选为 1000MPa 以上、进一步优选为 1200MPa 以上。对次级树脂层的杨氏模量的上限值没有特别地限定,但是从对次级树脂层赋予适度的韧性的观点来看,在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 可以为 3000MPa 以下、 2500MPa 以下、或 2000MPa 以下。

[0140] 次级树脂层的杨氏模量可以通过以下方法进行测定。首先,将光纤浸渍在丙酮和乙醇的混合溶剂中,仅将被覆树脂层以筒状拔出。此时,初级树脂层和次级树脂层成为一体,但是由于初级树脂层的杨氏模量是次级树脂层的杨氏模量的 $1/1000$ 以上 $1/10000$ 以下,因此可以忽略初级树脂层的杨氏模量。接着,通过真空干燥从被覆树脂层除去溶剂,然后在 23°C 进行拉伸试验(拉伸速度为 $1\text{mm}/\text{分钟}$),通过 2.5% 应变的割线式可以求出杨氏模量。

[0141] 从提高次级树脂层的耐热性的观点来看,次级树脂层的 T_g 优选为 70°C 以上、更优

选为75°C以上。从抑制光纤的低温时的传输损耗的增加了的观点来看,优选为105°C以下、更优选为95°C以下。

[0142] 在本实施方式涉及的光纤的制造方法中,通过使用本实施方式涉及的树脂组合物作为初级被覆用的树脂组合物,能够制造生产性优异的光纤。

[0143] 实施例

[0144] 以下,示出了使用本公开涉及的实施例和比较例的评价试验结果并对本公开进行更详细的说明。需要说明的是,本发明不限于这些实施例。

[0145] [氨基甲酸酯丙烯酸酰胺的合成]

[0146] (A-1)

[0147] 使Mn为3000的聚丙二醇(三洋化成工业株式会社制造的商品名“SANNIX PP-3000”)与2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)以NCO与OH的摩尔比(NCO/OH)成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使N-羟乙基丙烯酰胺(HEAA)的OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为1.05的方式添加HEAA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11400的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(A-1)。

[0148] (A-2)

[0149] 使PP-3000与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.4的方式添加甲醇,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.65的方式添加HEAA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11300的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(A-2)。

[0150] (A-3)

[0151] 使PP-3000与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使SH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.1的方式添加3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTS),并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.95的方式添加HEAA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11400的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(A-3)。

[0152] (A-4)

[0153] 使Mn为4000的聚丙二醇(三洋化成工业株式会社制造的商品名“PP-4000”)与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使SH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.05的方式添加MPTS,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.2的方式添加甲醇,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.8的方式添加HEAA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为15900的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(A-4)。

[0154] (A-5)

[0155] 使Mn为3000的聚碳酸酯二醇(宇部兴产株式会社制造的商品名“ETERNACOLL PH-300”)与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.4的方式添加甲醇,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.65

的方式添加HEAA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11600的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(A-5)。

[0156] (A-6)

[0157] 使Mn为3000的聚四亚甲基二醇(保土谷化学工业株式会社制造的商品名“PTG-L”)与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.4的方式添加甲醇,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.65的方式添加HEAA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11500的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(A-6)。

[0158] (A-7)

[0159] 使Mn为12000的聚丙二醇(AGC株式会社制造的商品名“PREMINOL S4013F”)与TDI以NCO/OH成为2.0的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使SH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.05的方式添加MPTS,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.2的方式添加甲醇,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.8的方式添加HEAA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为23400的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(A-7)。

[0160] (A-8)

[0161] 使Mn为18000的聚丙二醇(AGC株式会社制造的商品名“PREMINOL S4318F”)与TDI以NCO/OH成为2.0的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为1.05的方式添加HEAA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为36500的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(A-8)。

[0162] (B-1)

[0163] 使Mn为3000的聚丙二醇(三洋化成工业株式会社制造的商品名“SANNIX PP-3000”)与2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)以NCO与OH的摩尔比(NCO/OH)成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.9的方式添加N-羟乙基丙烯酸酰胺(HEAA),并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.15的方式添加丙烯酸2-羟乙酯(HEA),在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11400的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(B-1)。

[0164] (B-2)

[0165] 使PP-3000与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.3的方式添加HEAA,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.75的方式添加HEA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11400的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(B-2)。

[0166] (B-3)

[0167] 使PP-3000与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.5的方式添加HEAA,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.15的方式添加HEA,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成

为0.4的方式添加甲醇,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11300的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(B-3)。

[0168] (B-4)

[0169] 使Mn为4000的聚丙二醇(三洋化成工业株式会社制造的商品名“SANNIX PP-4000”)与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.6的方式添加HEAA,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.2的方式添加HEA,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.2的方式添加甲醇,并以使SH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.05的方式添加3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTS),在60°C反应1小时,从而得到了Mn为15900的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(B-4)。

[0170] (B-5)

[0171] 使Mn为3000的聚碳酸酯二醇(宇部兴产株式会社制造的商品名“ETERCOLL PH-300”)与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.5的方式添加HEAA,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.15的方式添加HEA,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.4的方式添加甲醇,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11500的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(B-5)。

[0172] (B-6)

[0173] 使Mn为3000的聚四亚甲基二醇(保土谷化学工业株式会社制造的商品名“PTG-L”)与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.5的方式添加HEAA,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.15的方式添加HEA,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.4的方式添加甲醇,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11500的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(B-6)。

[0174] (B-7)

[0175] 使Mn为12000的聚丙二醇(AGC株式会社制造的商品名“PREMINOL S4013F”)与TDI以NCO/OH成为2.0的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.6的方式添加HEAA,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.2的方式添加HEA,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.2的方式添加甲醇,并以使SH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.05的方式添加3-巯基丙基三甲氧基硅烷,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为23300的氨基甲酸酯丙烯酸酰胺(B-7)。

[0176] (B-8)

[0177] 使Mn为18000的聚丙二醇(AGC株式会社制造的商品名“PREMINOL S4318F”)与TDI以NCO/OH成为2.0的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。作为催化剂,相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.6的方式添加HEAA,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.2的方式添加HEA,并以使SH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.25的方式添加3-巯基

丙基三甲氧基硅烷,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为36600的氨基甲酸酯丙烯酸酯(B-8)。

[0178] [氨基甲酸酯丙烯酸酯的合成]

[0179] (Y-1)

[0180] 使PP-3000与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为1.05的方式添加HEA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11300的氨基甲酸酯丙烯酸酯(Y-1)。

[0181] (Y-2)

[0182] 使PP-3000与TDI以NCO/OH成为1.5的方式在60°C反应1小时,制备了NCO末端预聚物。相对于最终的总加入量添加200ppm的二月桂酸二丁基锡。接着,以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.4的方式添加甲醇,并以使OH相对于NCO末端预聚物的NCO的摩尔比成为0.65的方式添加HEA,在60°C反应1小时,从而得到了Mn为11200的氨基甲酸酯丙烯酸酯(Y-2)。

[0183] (Z-1)

[0184] 使Mn为600的聚丙二醇(三洋化成工业株式会社制造的商品名“PP-600”)与TDI以NCO/OH成为2.0的方式反应,制备了NCO末端预聚物,除此以外,与(Y-1)的合成同样地得到了Mn为2200的氨基甲酸酯丙烯酸酯(Z-1)。

[0185] 多元醇的Mn是各商品的目录中所记载的值。氨基甲酸酯丙烯酸酯和氨基甲酸酯丙烯酸酯的Mn使用Waters制造的ACQUITY APC RI系统,在以下条件下进行测定:样品浓度:0.2质量% THF溶液、注入量:20 μ L、样品温度:15°C、移动相:THF、有机溶剂用XT柱:粒径2.5 μ m、孔尺寸450 \AA 、柱内径4.6 \times 柱长150mm+粒径2.5 μ m、孔尺寸125 \AA 、柱内径4.6 \times 柱长150mm+粒径1.7 μ m、孔尺寸45 \AA 、柱内径4.6 \times 柱长150mm、柱温度:40°C、流速:0.8mL/分钟。

[0186] 作为光聚合性化合物,准备了壬基苯酚聚乙二醇丙烯酸酯(东亚合成株式会社制造的商品名“ARONIX M-113”)、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯(EOEOEA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、N-乙烯基己内酰胺(NVCL)、丙烯酰基吗啉(ACMO)、双酚A环氧二(甲基)丙烯酸酯(大阪有机化学工业株式会社制造的商品名“Viscoat#540”)、以及三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)。作为光聚合引发剂,准备了2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Omnirad TPO)和1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184)。作为硅烷偶联剂,准备了3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)。

[0187] [初级被覆用的树脂组合物]

[0188] 以表1、表2或表3所示的配合量(质量份)混合光聚合性化合物、光聚合引发剂、以及硅烷偶联剂,从而制作了各实施例和比较例的初级被覆用的树脂组合物。

[0189] [次级被覆用的树脂组合物]

[0190] 混合25质量份的氨基甲酸酯丙烯酸酯(Z-1)、36质量份的TPGTA、37质量份的Viscoat#540、1质量份的Omnirad TPO、以及1质量份的Omnirad 184,从而得到了次级被覆用的树脂组合物。

[0191] [光纤的制作]

[0192] 将初级被覆用的树脂组合物和次级被覆用的树脂组合物分别涂布在直径为125 μ m

的玻璃纤维13的外周面。接着,通过照射紫外线使各自的树脂组合物固化,形成了具备初级树脂层14和次级树脂层15的被覆树脂层16,从而制作了光纤10。初级树脂层14的厚度设为 $35\mu\text{m}$,次级树脂层15的厚度设为 $25\mu\text{m}$ 。将线速变更为2500m/分钟、3000m/分钟、3500m/分钟并分别进行光纤的制作。

[0193] (初级树脂层的杨氏模量)

[0194] 初级树脂层的杨氏模量通过 23°C 的Pullout Modulus (POM) 法进行测定。

[0195] (凝胶分率)

[0196] 将光纤在 60°C 的甲基乙基酮中浸渍12小时,提取被覆树脂层中的未固化成分。取出光纤后,利用真空干燥机除去甲基乙基酮,并根据下式求出凝胶分率。

[0197] 凝胶分率[%] = (提取后的光纤的质量 - 玻璃纤维的质量) / (提取前的光纤的质量 - 玻璃纤维的质量) $\times 100$

[0198] 虽然提取了初级树脂层和次级树脂层中的未固化成分,但是由于次级树脂层使用相同的树脂组合物,因此可以比较初级树脂层的固化性。将凝胶分率超过80%的情况评价为“A”;将凝胶分率为70%以上80%以下的情况评价为“B”;将小于70%的情况评价为“C”。

[0199] (低温特性)

[0200] 在玻璃线轴上以50g的张力卷附一层光纤,在 23°C 和 -40°C 的各自温度条件下,测定波长1550nm处的信号光的传输特性,求出 23°C 和 -40°C 的传输损耗。将从 -40°C 的传输损耗减去 23°C 的传输损耗的传输损耗差小于0dB的情况评价为“A”;将0dB以上0.01dB/km以下的情况评价为“B”;将超过0.01dB/km的情况评价为“C”。

[0201] [表1]

[0202]

实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
氨基甲酸酯 丙烯酰胺	A-1	70	70	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	-	70	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	70	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-	70	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	70	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-	70	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	60	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	40
氨基甲酸酯 丙烯酸酯	Y-1	-	-	-	-	-	-	-	-	20
单体	M-113	18	18	18	18	17	18	18	18	18
	EOEOEA	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	TMPTA	-	-	-	-	1	-	-	-	-
	NVCL	-	10	10	10	10	10	10	10	10
	ACMO	-	-	-	-	-	-	-	10	10
Omnirad TPO		1	1	1	1	1	1	1	1	1
APTMS		1	1	1	1	1	1	1	1	1
杨氏模量 (MPa)	2500 m/分钟	0.6	0.8	0.3	0.7	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5
	3000 m/分钟	0.4	0.6	0.3	0.5	0.2	0.4	0.3	0.3	0.4
	3500 m/分钟	0.3	0.4	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.2	0.3
凝胶分率	2500 m/分钟	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3000 m/分钟	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3500 m/分钟	B	A	A	A	A	A	A	A	A
低温特性	2500 m/分钟	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3000 m/分钟	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3500 m/分钟	B	A	A	A	A	A	A	A	A

[0203] [表2]

实施例		10	11	12	13	14	15	16	17	18
氨基甲酸酯 丙烯酸酯	B-1	70	70	-	-	-	-	-	-	-
	B-2	-	-	70	-	-	-	-	-	-
	B-3	-	-	-	70	-	-	-	-	-
	B-4	-	-	-	-	70	-	-	-	-
	B-5	-	-	-	-	-	70	-	-	-
	B-6	-	-	-	-	-	-	70	-	-
	B-7	-	-	-	-	-	-	-	60	-
	B-8	-	-	-	-	-	-	-	-	50
单体	M-113	18	18	18	18	17	18	18	18	28
	EOEOEA	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	TMPTA	-	-	-	-	1	-	-	-	-
	NVCL	-	10	10	10	10	10	10	10	10
	ACMO	-	-	-	-	-	-	-	10	10
Omnirad TPO		1	1	1	-	1	1	1	1	1
APTMS		1	1	1	1	1	1	1	1	1
杨氏模量 (MPa)	2500 m/分钟	0.6	0.8	0.8	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3
	3000 m/分钟	0.6	0.6	0.5	0.3	0.2	0.4	0.2	0.3	0.2
	3500 m/分钟	0.3	0.4	0.3	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
凝胶分率	2500 m/分钟	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3000 m/分钟	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3500 m/分钟	B	A	B	A	A	A	A	A	A
低温特性	2500 m/分钟	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3000 m/分钟	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	3500 m/分钟	B	A	B	A	A	A	A	A	A

[0205] [表3]

比较例		1	2	3
氨基甲酸酯丙烯酸酯	Y-1	70	70	-
	Y-2	-	-	70
单体	M-113	18	18	18
	EOEOEA	10	-	-
	NVCL	-	10	10
Omnirad TPO		1	1	1
APTMS		1	1	1
杨氏模量 (MPa)	2500 m/分钟	0.6	0.8	0.3
	3000 m/分钟	0.3	0.5	0.2
	3500 m/分钟	0.2	0.3	0.1
凝胶分率	2500 m/分钟	A	A	A
	3000 m/分钟	C	A	B
	3500 m/分钟	C	C	C
低温特性	2500 m/分钟	B	A	A
	3000 m/分钟	C	B	B
	3500 m/分钟	C	C	C

[0207] 符号的说明

[0208] 10 光纤

[0209] 11 芯部

- [0210] 12 包层
- [0211] 13 玻璃纤维
- [0212] 14 初级树脂层
- [0213] 15 次级树脂层
- [0214] 16 被覆树脂层

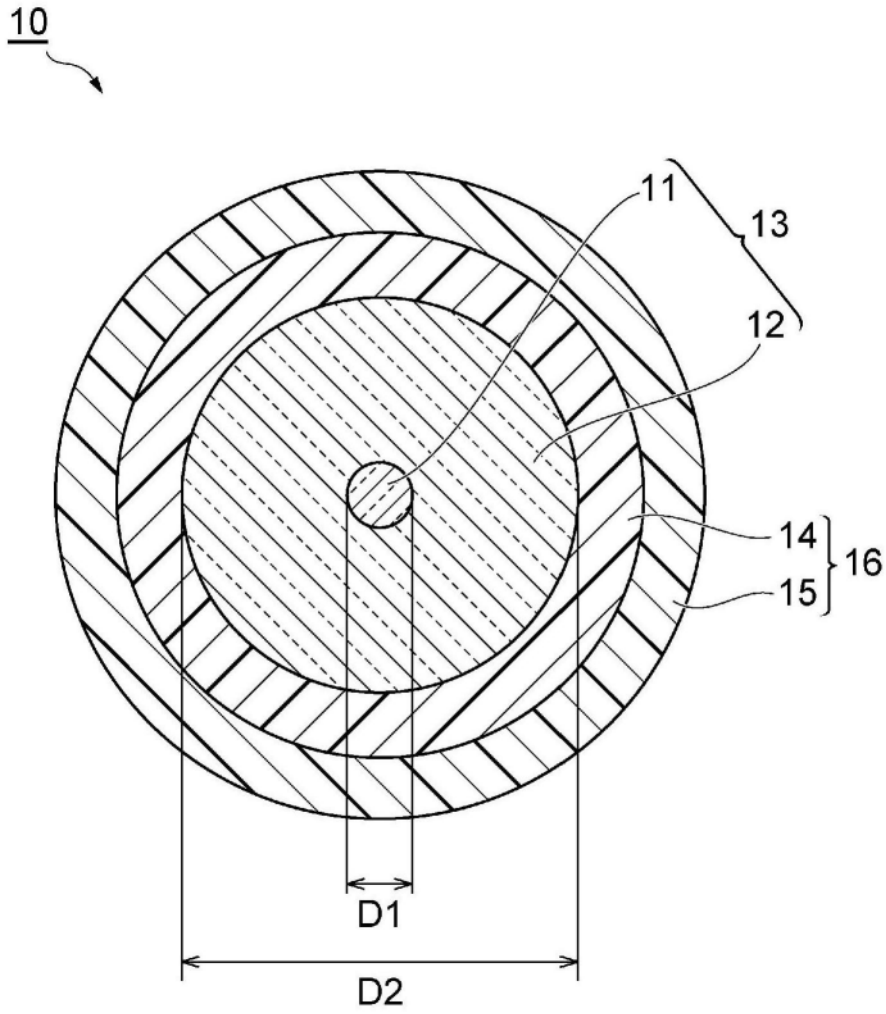


图1