

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0107997 (43) 공개일자 2012년10월04일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>G02B 1/04</i> (2006.01) <i>C08F 279/00</i> (2006.01) <i>G02B 6/02</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7018668 (22) 출원일자(국제) 2010년11월03일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년07월17일 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/055249 (87) 국제공개번호 WO 2011/075229 국제공개일자 2011년06월23일 (30) 우선권주장 61/287,790 2009년12월18일 미국(US)		(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040 (72) 발명자 린 토마스 에스 미국 07981 뉴저지주 웨패니 비 메도우 파크웨이 231 플로리 애니 미국 07080 뉴저지주 사우스 플레인필드 키썸 코 트 1136 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **환형 블록 공중합체를 포함하는 플라스틱 광섬유**

(57) 요약

A. 수소화 공액 디엔 중합체 블록 대 수소화 비닐 방향족 중합체 블록의 중량비 35:65 내지 10:90; B. 수 평균 분자량(Mn) 40,000 내지 150,000 그램/몰(g/mol); 및 C. 각각의 수소화 비닐 방향족 중합체 블록 및 각각의 수소화 공액 디엔 중합체 블록의 수소화 정도 95 % 이상을 특징으로 하는 환형 블록 공중합체로부터 광학 감쇠 손실에 대한 우수한 고온 내성을 갖는 플라스틱 광섬유 코어 또는 플라스틱 광섬유를 제조한다.

(72) 발명자

장크웨 더크 비

미국 08822 뉴저지주 플레밍턴 원저 웨이 4

코젠 제프리 엠

미국 08822 뉴저지주 플레밍턴 브레인트리 코트 6

로이지스 메리 앤

미국 48642 미시간주 미들랜드 브라운 우드 트레일
3659

조우 웨이권

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 리버 오크스 드
라이브 108

특허청구의 범위

청구항 1

- A. 수소화 공액 디엔 중합체 블록 대 수소화 비닐 방향족 중합체 블록의 중량비가 35:65 내지 10:90이고;
 B. 수 평균 분자량(M_n)이 40,000 내지 150,000 g/mol이고;
 C. 각각의 수소화 비닐 방향족 중합체 블록 및 각각의 수소화 공액 디엔 중합체 블록의 수소화 정도 95 % 이상인 것을 특징으로 하는 환형 블록 공중합체를 포함하는 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 2

제1항에 있어서, 환형 블록 공중합체가 추가적으로, (D) 유리 전이 온도 120 °C 이상, (E) 인장 모듈러스 1380 킬로파스칼(kPa) (200,000 파운드/제곱인치(psi)) 초과, 및 (F) 실온(23 °C) 비노치 아이조드(un-notched Izod) 충격 인성 110 줄/미터(J/m) (2 피트-파운드/인치(ft-lb/in.)) 이상 중 하나 이상을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 3

제2항에 있어서, 코어 위에 코어와 접촉하는 클래딩을 더 포함하고, 코어 및 클래딩은 각각 굴절률을 가지며 클래딩의 굴절률은 코어의 굴절률과 상이한 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 4

제3항에 있어서, 클래딩의 굴절률이 코어의 굴절률보다 적어도 0.012 낮은 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 5

제4항에 있어서, 클래딩이 불소 함유 올레핀 수지, 플루오르화 메타크릴레이트 중합체, 실리콘 수지, 폴리(4-메틸-1-펜텐) 및 에틸렌-비닐 아세테이트 중 하나 이상을 포함하는 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 6

제4항에 있어서, 클래딩이 (i) 불소 개질된, 실질적으로 완전히 수소화된 비닐 방향족 블록 공중합체, (ii) 환형 올레핀 중합체, 및 (iii) 불소 개질된 환형 올레핀 공중합체 중 하나 이상을 포함하는 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 환형 블록 공중합체가 추가적으로, 105 °C와 25 °C 사이에서 감쇠 변화가 650 nm 파장에서 측정시 1 dB/m 이하인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 8

제7항에 있어서, 환형 블록 공중합체가, 수소화 전에, 공액 디엔을 포함하는 하나 이상의 블록 및 비닐 방향족 단량체를 포함하는 둘 이상의 블록을 갖는 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 9

제8항에 있어서, 비닐 방향족 중합체 블록이 스티렌 및 알파-메틸스티렌 중 하나 이상으로부터 유도된 단위를 포함하는 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 10

제9항에 있어서, 스티렌 블록 공중합체가, 수소화 전에, 스티렌-부타디엔-스티렌-부타디엔-스티렌 펜타블록 공중합체인 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 11

제10항에 있어서, 환형 블록 공중합체의 중합된 비닐 방향족 함량이, 수소화 전에, 70 내지 85 중량%(각각의 중량%는 수소화 전의 전체 블록 공중합체 중량을 기준으로 함)인 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 12

제11항에 있어서, 환형 블록 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)이 50,000 내지 90,000 g/mol인 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 13

제12항에 있어서,

- A. 수소화 공액 디엔 중합체 블록 대 수소화 비닐 방향족 중합체 블록의 중량비가 30:70 내지 15:85이고;
- B. 수 평균 분자량(Mn)이 60,000 내지 90,000 g/mol이고;
- C. 각각의 수소화 비닐 방향족 중합체 블록 및 각각의 수소화 공액 디엔 중합체 블록의 수소화 정도가 98 % 이상인 플라스틱 광섬유 코어.

청구항 14

제13항의 플라스틱 광섬유 코어를 포함하는 자동차, 산업, 의료 또는 소비자 시스템.

청구항 15

코어-클래딩 구성을 포함하고, 코어가

- A. 수소화 공액 디엔 중합체 블록 대 수소화 비닐 방향족 중합체 블록의 중량비가 35:65 내지 10:90이고;
- B. 수 평균 분자량(Mn)이 40,000 내지 150,000 g/mol이고;
- C. 각각의 수소화 비닐 방향족 중합체 블록 및 각각의 수소화 공액 디엔 중합체 블록의 수소화 정도가 95 % 이상인 것을 특징으로 하는 환형 블록 공중합체를 포함하는 것인 플라스틱 광섬유.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 플라스틱 광섬유(POF)에 관한 것이다. 일 태양에서, 본 발명은 환형 블록 공중합체(CBC)로 제조된 POF에 관한 것이며, 다른 태양에서, 본 발명은 POF를 제조하는데 사용되는 CBC 조성물에 관한 것이다. 또 다른 태양에서, 본 발명은 자동차, 산업, 의료 및 소비자 용품에서의 이러한 POF의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플라스틱 광섬유는 광 신호, 특히 짧은 폭 용도(예컨대, 100 미터 이하)를 위한 광 신호를 전송하는데 사용되어 왔다. 플라스틱 광섬유는 용이한 취급성, 경량 및 우수한 연성 면에서 유리 섬유에 비해 유리하다. POF는 또한 더 큰 코어 직경 및 더 많은 개구수로 인해 광원 및 서로에 대하여 접속이 더 용이하다. 또한, 플라스틱 광섬유는 일반적으로 유리 섬유에 비해 제조 비용이 덜 든다.

[0003] 플라스틱 광섬유의 코어로서 사용하기에 적합한 중합체 물질은 엄격한 특성 요건 세트, 예컨대 우수한 투명도 및 낮은 광학 손실, 우수한 열 안정성, 우수한 화학적 안정성, 및 구부림을 위한 가요성 등을 가져야 한다. 또한, 중합체는 광섬유를 제조하기 위한 통상의 섬유 방사 공정으로 가공될 수 있어야 한다. POF에 대하여 연구된 다양한 중합체의 최근 진전은 문헌 ["Polymers for Lightwave and Integrated Optics", Marcel Dekker, Inc (1992), by Lawrence A. Hornak]이라는 명칭의 논문에서 찾을 수 있다. 전통적으로, 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA)는 플라스틱 광섬유의 코어를 제조하기 위한 물질로서 주요한 선택안이었다. 그러나, PMMA는 신호 강도를 저하(또는 감쇠를 증가)시킬 수 있는 수분을 흡수하는 경향이 있다. 또한, PMMA는 85 °C 초과의 온도에 대하여 적절한 내성을 제공하지 못한다. 85 °C 초과의 온도에서, PMMA 플라스틱 광섬유의 광학 손실은 바람직하지 못한 수준으로 증가할 것이다.

[0004] 많은 용품이 85 °C 초과의 온도에 대한 내열성을 갖는 플라스틱 광섬유를 필요로 하며, 일부 용품, 예컨대 자동차는 125 °C 까지의 내열성을 필요로 한다. 따라서, 높은 열 성능의 POF가 매우 바람직하다. 100 °C 초과의 온도에서 사용되는 플라스틱 광섬유로서 적합한, PMMA 이외의 새로운 광학 물질을 개발하기 위하여 집중적인 연구가 수행되어 왔다. 예컨대, USP 5,599,897은 방향족 폴리카르보네이트를 사용하는 고온 플라스틱 광섬유 조

성물을 교시한다. USP 4,798,445는 용융 방사 제조 공정으로 제조된 폴리카르보네이트를 사용하는 고온 플라스틱 광섬유 조성물을 교시한다. USP 4,999,141 및 EP 0,264,818 B1은 실리콘 고무를 사용하는 고온 플라스틱 광섬유 조성물 및 전자 빔 조사 가교 공정을 교시한다. EP 0,171,294 B1은 전자 빔 조사에 노출된 PMMA를 사용하는 고온 플라스틱 광섬유 조성물을 교시한다. USP 4,810,055는 단량체 단위로서 N-치환된 말레이미드, 및 메틸 메타크릴레이트 및/또는 스티렌 단량체로 제조된 고온 플라스틱 광섬유 조성물을 교시한다. USP 7,512,309는 우수한 내열성 및 투명도를 갖는 플라스틱 광섬유의 구성 단위로서 (A) 락톤 화합물 단위 5 내지 100 질량% 및 (B) 메타크릴레이트 단위 0 내지 95 질량%를 포함하는 중합체 조성물을 교시한다.

[0005] 구체적으로, 폴리카르보네이트, 비정질 환형 올레핀 중합체(COP) 또는 환형 올레핀 공중합체(COC) 및 지방족 N-치환된 말레이미드가 POF 용도로 제안되었다. 그러나, 이 물질들 중 어느 것도 POF의 성능 요건을 완전히 만족시키지는 못한다. JP 06-200004에 교시된 바와 같이 폴리카르보네이트는 중합체의 불순물 및 밀도의 불균일성으로 인한 광 산란 때문에 큰 광학 손실을 갖는다. COP 또는 COC는 주쇄에 지방족기를 함유하고 높은 내열성을 나타내지만(JP 04-365003), 또한 불순물을 완전히 제거하는 것에 대한 어려움과 같은 문제점이 있다. 또한, 환형 올레핀 물질은 취성이고, 구부림 가요성이 부족한 경향이 있다. 예컨대, USP 4,810,055에 기술된 지방족 N-치환된 말레이미드의 경우 이 물질을 섬유로 가공하는 것이 어려운 것으로 밝혀졌다. 또한, 폴리카르보네이트 및 말레이미드의 방법은 잠재적으로 신호 전송에 해로운 수분 흡수에 영향을 받기 쉽다.

[0006] USP 6,815,475는 필름, 프로파일, 시트, 인발성형(pultruded) 물품, 섬유, 코팅 물품, 사출 성형 물품 및 취입 또는 회전 성형 물품을 포함한 다수의 용도를 갖는, 수소화 블록 공중합체를 포함하는 조성물을 교시한다. 조성물은 수소화, 중합된 비닐 방향족 단량체의 둘 이상의 개별적인 블록, 및 수소화, 중합된 공액 디엔 단량체의 하나의 블록을 갖는 완전히 또는 실질적으로 완전히 수소화된 강성 블록 공중합체를 포함한다. 수소화 디엔 블록(들) 및 수소화 비닐 방향족 블록은 40:60 이하의 중량비로 존재한다.

발명의 내용

- [0007] 일 실시양태에서, 본 발명은
- [0008] A. 수소화 공액 디엔 중합체 블록 대 수소화 비닐 방향족 중합체 블록의 중량비가 35:65 내지 10:90, 바람직하게는 30:70 내지 10:90, 더 바람직하게는 30:70 내지 15:85이고;
- [0009] B. 수 평균 분자량(Mn)이 40,000 내지 150,000, 바람직하게는 50,000 내지 90,000, 더 바람직하게는 60,000 내지 90,000 그램/몰(g/mol)이고;
- [0010] C. 각각의 수소화 비닐 방향족 중합체 블록 및 각각의 수소화 공액 디엔 중합체 블록의 수소화 정도가 95 % 이상, 바람직하게는 98 % 이상, 더 바람직하게는 99 % 이상인 것을 특징으로 하는 환형 블록 공중합체를 포함하는, 바람직하게는 그러한 환형 블록 공중합체로 본질적으로 이루어진 플라스틱 광섬유 코어이다.
- [0011] 일 실시양태에서, 환형 블록 공중합체는 비닐 방향족 및 공액 디엔 블록 공중합체를 실질적으로 완전히 수소화 함으로써 제조된다.
- [0012] 일 실시양태에서, 본 발명은 코어-클래딩 구성을 갖고, 코어가
- [0013] A. 수소화 공액 디엔 중합체 블록 대 수소화 비닐 방향족 중합체 블록의 중량비가 35:65 내지 10:90, 바람직하게는 30:70 내지 10:90, 더 바람직하게는 30:70 내지 15:85이고;
- [0014] B. 수 평균 분자량(Mn)이 40,000 내지 150,000, 바람직하게는 50,000 내지 90,000, 더 바람직하게는 60,000 내지 90,000 g/mol이고;
- [0015] C. 각각의 수소화 비닐 방향족 중합체 블록 및 각각의 수소화 공액 디엔 중합체 블록의 수소화 정도가 95 % 이상, 바람직하게는 98 % 이상, 더 바람직하게는 99 % 이상인 것을 특징으로 하는 환형 블록 공중합체를 포함하는, 바람직하게는 그러한 환형 블록 공중합체로 본질적으로 이루어진 것인 플라스틱 광섬유이다.
- [0016] 일 실시양태에서, 본 발명은, 추가적으로, 코어의 굴절률보다 낮은 굴절률, 예컨대 적어도 0.012 낮은 굴절률을 갖는 외부 클래딩 층을 더 포함하는 플라스틱 광섬유 코어이다. 일 실시양태에서, 본 발명은 105 °C와 25 °C 사이에서 감쇠 변화가 650 나노미터(nm) 파장에서 측정시 1 데시벨/미터(dB/m) 이하인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유 코어이다.
- [0017] 일 실시양태에서, 플라스틱 광섬유 코어를 제조하는 환형 블록 공중합체는 추가적으로, (D) 유리 전이 온도 120 °C 이상, (E) 인장 모듈러스 1380 킬로파스칼(kPa) (200,000 파운드/제곱인치(psi)) 초과, 및 (F) 실온(23 °C)

비노치 아이조드(un-notched Izod) 충격 인성 110 줄/미터(J/m) (2 피트-파운드/인치(ft-lb/in.)) 이상 중 1 개 이상, 바람직하게는 2 개 이상, 더 바람직하게는 3 개 이상, 더욱 바람직하게는 4 개 이상을 특징으로 한다.

[0018] 일 실시양태에서, 본 발명은 상기 기술한 플라스틱 광섬유 코어를 포함하는 자동차, 산업, 의료 또는 소비자용 시스템이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 달리 기술되거나, 문맥으로부터 암시되거나 본 기술분야에 통상적인 것이 아니라면, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 하며, 모든 시험 방법은 본 개시내용의 출원일 현재 통용되는 것이다. 미국 특허 실무 목적상, 언급된 모든 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은, 특히 합성 기술, 생성물 및 가공 디자인, 중합체, 촉매, 정의(본 개시내용에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 정도로)의 개시내용 및 본 기술분야의 일반적인 지식과 관련하여, 그 전문이 참고로 포함된다 (또는 그의 대응 US 버전이 역시 참고로 포함됨).

[0020] 본 개시내용의 수치 및 수치 범위는 근사치이며, 따라서 달리 나타내지 않으면 범위 밖의 값을 포함할 수 있다. 수치 범위는 하한값과 상한값을 포함한, 이 범위의 한 단위(unit) 증분의 모든 값을 포함하되, 임의의 하한값과 임의의 상한값 사이에 2 단위 이상의 분리가 존재한다. 예로서, 예컨대 분자량, 중량% 등과 같은 조성적, 물리적 또는 다른 특성이 100 내지 1,000이라면, 100, 101, 102 등과 같은 모든 개별 값, 및 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등과 같은 하위 범위가 분명히 열거된 것으로 의도된다. 1 미만의 값을 포함하거나, 1 초과인 분수(예컨대, 0.01, 0.1, 1.1 등)를 포함하는 범위의 경우, 한 단위는 적절히 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 10 미만의 한 자릿수를 포함하는 범위(예컨대, 1 내지 5)의 경우, 한 단위는 통상적으로 0.1인 것으로 간주된다. 구체적으로 의도하고자 하는 것에 대해서만 예를 들었으며, 열거된 하한값과 상한값 사이의 가능한 모든 수치 값의 조합이 본 개시내용에 분명히 기술된 것으로 간주된다. 수치 범위는, 특히 본 발명의 조성물의 다양한 성분의 양 및 이들 조성물을 정의하는 다양한 특징 및 특성에 대하여 본 개시내용에 제공된다.

[0021] 용어 "포함하는(comprising, including)", "갖는(having)" 및 유사 용어는 임의의 추가 성분, 단계 또는 절차가 구체적으로 개시되었는지 여부에 관계없이, 그 존재를 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 의심의 여지가 없도록, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 청구되는 모든 조성물은 달리 기술되지 않으면 하나 이상의 추가 성분 물질, 부분 및/또는 물질을 포함할 수 있다. 반대로, 용어 "~로 본질적으로 이루어진"은 임의의 연속적인 열거 범위에서 작용성에 본질적이지 않은 것들을 제외하고는 임의의 다른 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "~로 이루어진"은 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "또는"은 달리 기술되지 않으면 개별적으로 및 임의의 조합으로 나열된 구성원을 지칭한다.

[0022] "조성물" 및 유사 용어는 둘 이상의 성분의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다.

[0023] "중합체 블렌드" 및 유사 용어는 둘 이상의 중합체의 블렌드를 의미한다. 이러한 블렌드는 혼화성이거나 혼화성이 아닐 수 있다. 이러한 블렌드는 상 분리되거나 상 분리되지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란 및 본 기술분야에 공지된 임의의 다른 방법으로 측정시 하나 이상의 도메인 형태를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.

[0024] "중합체" 및 유사 용어는 동일하거나 상이한 타입의 단량체를 반응(즉, 중합)시킴으로써 제조된 거대분자 화합물을 의미한다. "중합체"는 단일중합체 및 혼성중합체를 포함한다.

[0025] "혼성중합체", "공중합체" 및 유사 용어는 둘 이상의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이러한 포괄적인 용어는 전통적인 공중합체, 즉 상이한 두 단량체로 제조된 중합체, 및 둘 초과의 상이한 단량체로 제조된 중합체, 예컨대 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 포함한다.

[0026] "올레핀 기재 중합체" 및 유사 용어는 하나 이상의 올레핀 단량체, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌으로부터 유도된 단위를 다량 중량% 함유하는 중합체를 의미한다. 올레핀 기재 중합체의 비제한적인 예는 에틸렌 기재 중합체, 프로필렌 기재 중합체 및 에틸렌/프로필렌 기재 중합체를 포함한다.

[0027] 본 발명의 맥락에서 사용된 "블록"은 공중합체의 구조적으로 또는 조성적으로 상이한 중합체 세그먼트로 인해 마이크로상 분리를 나타내는 공중합체의 중합체 세그먼트를 의미한다. 마이크로상 분리는 블록 공중합체 내의 중합체 세그먼트의 비상용성으로 인해 일어난다. 마이크로상 분리 및 블록 공중합체는 문헌 ["Block Copolymers-Designer Soft Materials", PHYSICS TODAY, February, 1999, pages 32-38]에 폭넓게 논의되어 있다.

[0028] 환형 블록 공중합체

[0029] 환형 블록 공중합체(CBC)는 비닐 방향족/공액 디엔 블록 공중합체를 실질적으로 완전히 수소화하여 제조된다. 수소화 전에, 비닐 방향족/공액 디엔 블록 공중합체는 개별 블록, 테이퍼형 블록 및 방사상 블록을 포함한 임의의 공지된 아키텍처(architecture)를 가질 수 있다. 비닐 방향족 블록 및 공액 디엔 블록을 교대로 포함하는 개별 블록 구조는, 특히 이러한 블록 구조가 트리블록(triblock) 또는 펜타블록(pentablock) 공중합체를 생성하는 경우(각각의 경우에 비닐 방향족 말단 블록을 가짐)에, 바람직한 결과를 생성한다. 펜타블록 공중합체가 특히 바람직한 블록 공중합체를 구성한다. 비닐 방향족 블록은 목적하는 바에 따라 동일하거나 상이한 분자량을 가질 수 있다. 유사하게, 공액 디엔 블록은 동일하거나 상이한 분자량을 가질 수 있다.

[0030] 전형적인 비닐 방향족 단량체는 스티렌, 알파-메틸스티렌, 비닐 톨루엔의 모든 이성질체(특히 파라-비닐 톨루엔), 에틸 스티렌의 모든 이성질체, 프로필 스티렌, 부틸 스티렌, 비닐 비페닐, 비닐 나프탈렌, 비닐 안트라센 등, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 블록 공중합체는 각각의 비닐 방향족 블록에 하나 이상의 중합된 비닐 방향족 단량체를 함유할 수 있다. 비닐 방향족 블록은, 바람직하게는 스티렌을 포함하고, 더 바람직하게는 스티렌으로 본질적으로 이루어지고, 더욱 바람직하게는 스티렌으로 이루어진다.

[0031] 공액 디엔 블록은 2 개의 공액 이중 결합을 갖는 임의의 단량체를 포함할 수 있다. 공액 디엔 단량체의 예시적이고 비제한적인 예는 부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 이소프렌, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 비닐 방향족 블록과 마찬가지로, 블록 공중합체는 하나(예컨대, 부타디엔 또는 이소프렌), 또는 하나 초과(예컨대, 부타디엔 및 이소프렌 둘 다)를 포함할 수 있다. 블록 공중합체의 바람직한 공액 디엔 중합체 블록은, 수소화 전에, 폴리부타디엔 블록, 폴리이소프렌 블록 또는 혼합된 폴리부타디엔/폴리이소프렌 블록을 포함할 수 있다. 블록 공중합체는, 수소화 전에, 하나의 폴리부타디엔 블록 및 하나의 폴리이소프렌 블록을 포함하지만, 수소화 전에, 폴리부타디엔 블록만으로, 또는 폴리이소프렌 블록만으로 된 공액 디엔 블록을 갖는 블록 공중합체를 사용하는 것에 바람직한 결과가 따른다. 단일 디엔 단량체에 대한 선호는 주로 제조 단순성에 기인한 것이다. 두 경우 모두에 있어서, 디엔의 중합체 주쇄로의 도입의 마이크로구조는 실질적으로 또는 완전히 비정질인 CBC 중합체를 달성하도록 조절될 수 있다.

[0032] 각각의 비닐 방향족 블록이 스티렌(S)을 포함하고 각각의 공액 디엔 블록이 부타디엔(B) 또는 이소프렌(I)을 포함하는 바람직한 예시적인 비닐 방향족/공액 디엔 블록 공중합체는 SBS 및 SIS 트리블록 공중합체, 및 SBSBS 및 SISIS 펜타블록 공중합체를 포함한다. 블록 공중합체가 트리블록 공중합체이거나, 더 바람직하게는 펜타블록 공중합체일 수 있지만, 블록 공중합체는 하나 이상의 추가의 비닐 방향족 중합체 블록, 하나 이상의 추가의 공액 디엔 중합체 블록, 또는 하나 이상의 추가의 비닐 방향족 중합체 블록과 하나 이상의 추가의 공액 디엔 블록 둘 다, 또는 성상(star) 블록 공중합체(예컨대, 커플링에 의해 생성됨)를 갖는 다중블록일 수 있다. 필요한 경우, 2 개의 블록 공중합체(예컨대, 2 개의 트리블록 공중합체, 2 개의 펜타블록 공중합체 또는 하나의 트리블록 공중합체와 하나의 펜타블록 공중합체)의 블렌드를 사용할 수 있다. 또한, 예컨대 SIBS로 나타낼 수 있는 구조를 제공하는, 단일 블록 내에 2 개의 상이한 디엔 단량체를 사용할 수 있다. 이러한 대표적인 구조는 본 발명의 일 실시양태에 제1 중합체로 사용하기에 적합할 수 있는 블록 공중합체를 예시하지만, 이로서 제한되지는 않는다.

[0033] "실질적으로 완전히 수소화"는 수소화 전에 비닐 방향족 블록에 존재하는 이중 결합의 95 % 이상이 수소화 또는 포화되고, 수소화 전에 디엔 블록에 존재하는 이중 결합의 97 % 이상이 수소화 또는 포화됨을 의미한다. 블록의 상대적인 길이, 전체 분자량, 블록 아키텍처(예컨대, 디블록, 트리블록, 펜타블록, 다중 아암형(multi-armed) 방사상 블록 등) 및 공정 조건을 변화시킴으로써, 이러한 블록 공중합체로부터 다양한 타입의 나노구조 모폴로지를 얻을 수 있으며, 따라서 주요 상(phase)의 광학 특성을 변경할 수 있다. 특정한 비제한적인 예는 라멜라(lamellar) 모폴로지, 2-연속(bi-continuous) 자이로이드(gyroid) 모폴로지, 원통형 모폴로지, 및 구형 모폴로지 등을 포함한다. 블록 공중합체의 모폴로지 및 마이크로상 분리 거동은 주지되어 있으며, 예컨대 문헌 [The Physics of Block Copolymer by Ian Hamley, Oxford University Press, 1998]에서 찾을 수 있다. 특히 바람직한 CBC 중합체는 수소화 전에 스티렌 양이 65 중량% 내지 90 중량% 미만이고 공액 디엔의 양이 10 중량% 초과 내지 35 중량%인 것들이다.

[0034] 수 평균 분자량(M_n) 및 중량 평균 분자량(M_w) 모두가 CBC를 기술하는데 사용될 수 있다. 이들 중합체는 매우 좁은 분자량 다분산도를 갖는 경향이 있기 때문에, M_n 과 M_w 간의 차이는 아주 적다. M_w 대 M_n 의 비는 통상 1.1 이하이다. 실제로, 일부 경우에서 수 평균 분자량과 중량 평균 분자량은 거의 동일할 것이다. 따라서, M_n 은 또한, 본 출원 전반에 걸쳐 M_w 로 간주될 수 있다.

- [0035] 블록 공중합체의 제조 방법은 본 기술분야에 주지되어 있다. 전형적으로, 블록 공중합체는 음이온 중합에 의해 제조되며, 그 예가 문헌 [Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications, H. L. Hsieh and R. P. Quirk, Marcel Dekker, New York, 1996]에 인용되어 있다. 일 실시양태에서, 블록 공중합체는 카바니온(carbanionic) 개시제, 예컨대 sec-부틸 리튬 또는 n-부틸 리튬에 순차적으로 단량체 첨가하여 제조된다. 다른 실시양태에서, 공중합체는 트리블록 물질을 2가 커플링제, 예컨대 1,2-디브로모에탄, 디클로로디메틸실란, 또는 페닐벤조에이트와 커플링시켜 제조된다. 이 실시양태에서, 공액 디엔 중합체의 작은 쇠(10 개 미만의 단량체 반복 단위)는 비닐 방향족 중합체 커플링 말단과 반응하여 커플링 반응을 용이하게 할 수 있다. 비닐 방향족 중합체 블록은 대개 커플링이 어려우므로, 이 기술은 통상, 비닐 방향족 중합체 말단의 커플링을 달성하기 위해 사용된다. 디엔 중합체의 작은 쇠는 마이크로상 분리가 달성되지 않기 때문에 개별 블록을 구성하지 않는다. 다양한 음이온 중합에서 입증된 커플링 시약 및 전략은 문헌 [Hsieh and Quirk, Chapter 12, pp. 307-331]에 논의되어 있다. 다른 실시양태에서, 이관능성 음이온 개시제를 사용하여 블록 시스템의 중앙으로부터 중합을 개시하며, 후속 단량체 첨가는 성장하는 중합체 쇠의 양 말단에 동일하게 첨가된다. 이러한 이관능성 개시제의 예는 USP 4,200,718 및 4,196,154에 기술된 바와 같은 유기-리튬 화합물로 처리된 1,3-비스(1-페닐에테닐) 벤젠이다.
- [0036] 블록 공중합체의 제조 후에, 공중합체는 수소화되어, 공중합체의 비닐 방향족 중합체 블록 세그먼트와 공액 디엔 중합체 블록 둘 다에서 불포화 부위를 제거한다. 임의의 수소화 방법을 사용할 수 있으며, 이러한 방법은 통상적으로 무기 기재 상에 담지된 금속 촉매, 예컨대 BaSO₄ 상 Pd(USP 5,352,744) 및 규조토(kieselguhr) 상 Ni(USP 3,333,024)의 사용을 포함한다. 추가적으로, 문헌 [Die Makromolekulare Chemie, Volume 160, pp. 291, 1972]에 기술된 바와 같이, 알킬 리튬 및 2-에틸헥산산의 전이금속염의 조합으로부터 제조되는 가용성 균질 촉매를 사용하여 블록 공중합체를 완전히 포화시킬 수 있다. 공중합체 수소화는 또한 USP 5,352,744, 5,612,422 및 5,645,253에 기술된 것과 같은 불균질 촉매 및 수소를 사용하여 달성될 수 있다.
- [0037] 수소화 반응은 용매의 부재 하에 수행될 수 있지만, 바람직하게는 수소화 반응을 방해하지 않고 중합체 가용성인 탄화수소 용매에서 수행된다. 바람직하게는, 용매는 포화 용매, 예컨대 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 시클로-옥탄, 시클로헥탄, 도데칸, 디옥산, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 이소펜탄, 데카히드로나프탈렌 또는 이러한 둘 이상의 용매의 혼합물이며, 시클로헥산이 가장 바람직하다.
- [0038] 통상적인 수소화 온도는 40 °C, 바람직하게는 100 °C, 더 바람직하게는 200 °C, 가장 바람직하게는 120 °C 내지 250 °C, 바람직하게는 200 °C, 더 바람직하게는 180 °C, 가장 바람직하게는 170 °C이다. 수소화 반응의 압력은 중요하지 않지만, 수소화 속도는 압력 증가에 따라 증가한다. 통상적인 압력 범위는 대기압 내지 70 MPa이며, 0.7 내지 10.3 MPa가 바람직하다.
- [0039] 반응 용기(vessel)는 불활성 기체로 퍼징되어 반응 영역으로부터 산소를 제거한다. 불활성 기체는 질소, 헬륨 및 아르곤을 포함하지만 이로써 제한되지 않으며, 질소가 바람직하다.
- [0040] 수소화제는 불포화 중합체를 효율적으로 수소화시키는 임의의 수소 생성 화합물일 수 있다. 수소화제는 수소 기체, 히드라진 및 나트륨 보로히드라이드를 포함하지만 이로써 제한되지는 않는다. 바람직한 실시양태에서, 수소화제는 수소 기체이다.
- [0041] "수소화 정도" 및 유사 용어는 수소화시 포화되는, 최초 불포화 결합의 %를 의미한다. 수소화 비닐 방향족 중합체의 수소화 정도는 UV-VIS 분광광도법을 사용하여 측정되며, 수소화 디엔 중합체의 수소화 정도는 양성자 NMR을 사용하여 측정된다.
- [0042] 일 실시양태에서, 조성물은 비닐 방향족 및 공액 디엔의 수소화 블록 공중합체를 포함하며, 블록 공중합체는 3 개의 수소화 비닐 방향족 중합체 블록 및 2 개의 공액 디엔 중합체 블록을 포함하는 펜타블록 공중합체이다. 수소화 펜타블록 공중합체는 수소화 블록 공중합체의 총 중량을 기준으로 90 중량% 미만의 수소화 비닐 방향족 중합체 블록을 포함하며, 방향족 및 디엔 수소화 정도는 95 % 이상이다.
- [0043] 플라스틱 광섬유
- [0044] 플라스틱 광섬유는, 클래딩 물질, 예컨대 더 낮은 굴절률을 갖는 투명 중합체로 피복된 코어 물질, 예컨대 더 높은 굴절률 및 우수한 광 전송 특성을 갖는 중합체의 코어-클래딩 구성을 갖는다. 일 실시양태에서, 클래딩은 (i) 불소 개질된, 실질적으로 완전히 수소화된 비닐 방향족 블록 공중합체, (ii) 환형 올레핀 중합체, 및 (iii) 불소 개질된 환형 올레핀 공중합체 중 하나 이상을 포함한다. 코어의 외주면에 제공되는 클래딩 물질은 단일층으로 제한되지 않으며, 둘 이상의 층을 포함할 수 있다. 이러한 구성은 중앙의 샤프트형 코어가, 코어보다 낮

은 굴절률을 갖는 클래드로 둘러싸인 코어/클래드 구조를 포함할 수 있거나; 복수의 코어 또는 코어/클래드 구조를 포함하는 섬(island) 부분이 클래드를 포함하는 바다(sea) 부분에 산재된(interspersed) 해도형(sea-island) 구조를 갖는 다중-코어일 수 있다. 구성은 이들 예로써 제한되지 않는다. 플라스틱 광섬유의 다른 구성은 다중-코어 스텝(step) 인덱스 섬유, 마이크로구조화 섬유, 브래그(Bragg) 섬유, 홀 보조(hole-assisted) 섬유, 및 그레이디드(graded) 인덱스 섬유를 포함한다. 이러한 구성은 문헌 [O. Ziemann, J Krauser, P. E. Zamzow, and W. Daum, "POF Handbook: Optical Short Range Transmission Systems," 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 2008]에서 찾을 수 있다.

[0045] 광섬유의 클래드 성분은 불소 함유 올레핀 수지, 플루오르화 메타크릴레이트 중합체, 실리콘 수지, 폴리(4-메틸-1-펜텐), 에틸렌-비닐 아세테이트 등으로부터 적절하게 선택될 수 있다. 이러한 수지의 예는 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌, 이.아이. 듀폰 드 네무어스 앤드 코. 인크(E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc)에 의해 제조되는 테플론(Teflon®) AF, 아사히 글라스 코., 리미티드.(Asahi Glass Co., Ltd.)에 의해 제조되는 사이톱(CYTOP), 및 다이네온(Dyneon)에 의해 제조되는 THVP 2030G, THV 220A 및 THV 500G를 포함한다. 클래딩 층은 또한 플루오르화 CBC로 CBC 코어를 코팅함으로써 형성될 수 있다. 또한, 클래딩 층은 또한 CBC로 제조된 코어의 표면을 직접적으로 플루오르화시킴으로써 형성될 수 있다.

[0046] 클래드에 사용되는 불소 함유 올레핀 수지는 바람직하게는 테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위를 포함한다. 이러한 불소 함유 올레핀 수지는 비닐리덴 플루오라이드(VdF) 단위 10 내지 60 질량%, TFE 단위 20 내지 70 질량%, 및 헥사플루오로프로필렌(HFP) 단위 5 내지 35 질량%로 이루어진 삼원공중합체; VdF 단위 5 내지 25 질량%, TFE 단위 50 내지 80 질량%, 및 퍼플루오로(플루오로)알킬 비닐 에테르 단위 5 내지 25 질량%로 이루어진 삼원공중합체; VdF 단위 10 내지 30 질량%, TFE 단위 40 내지 80 질량%, HFP 단위 5 내지 40 질량%, 및 퍼플루오로(플루오로)알킬 비닐 에테르 단위 0.1 내지 15 질량%로 이루어진 사원공중합체; TFE 단위 40 내지 90 질량% 및 퍼플루오로(플루오로)알킬 비닐 에테르 단위 10 내지 60 질량%로 이루어진 이원중합체; TFE 단위 30 내지 75 질량% 및 HFP 단위 25 내지 70 질량%로 이루어진 이원중합체 등을 포함할 수 있다.

[0047] 플라스틱 광섬유는 외주면에 보호 층을 포함할 수 있다. 보호층 물질의 예는, 비제한적으로, 상기 언급한 클래딩 물질의 재료, 예컨대 VdF 및 TFE의 공중합체; VdF, TFE 및 HFP의 공중합체; VdF, TFE, HFP 및 퍼플루오로(플루오로)알킬 비닐 에테르의 공중합체; VdF, TFE 및 퍼플루오로(플루오로)알킬 비닐 에테르의 공중합체; 에틸렌, TFE 및 HFP의 공중합체; TFE 및 HFP의 공중합체; 또는 VdF, TFE 및 헥사플루오로아세톤의 공중합체를 포함한다. 보호층은 코팅 방법 또는 디핑(dipping) 방법에 의해 코어/클래드 구조 상에 형성될 수 있다. 보호층은 또한 복합(conjugate) 섬유 방사 노즐을 이용하는 압출에 의해 코어 및 클래드와 함께 형성될 수 있다.

[0048] 코어 및 클래딩 물질 둘 다는 하나 이상의 도펀트(dopant), 예컨대 나노 크기의 이산화티타늄, ZrO₂, CuO, 또는 SiO₂ 입자, 또는 유기 염료, 예컨대 브로모벤젠, 벤질 n-부틸 프탈레이트, 디페닐 술페이트, 트리페닐 포스페이트, 벤질 벤조에이트 등을 포함하여, 굴절률을 변경시킬 수 있다. 코어 및 클래딩 물질 둘 다는 또한 하나 이상의 다른 첨가제, 예컨대 산화방지제, UV-안정화제 등을 포함할 수 있다. 도펀트 및 첨가제는 공지된 양 및 공지된 방식으로 사용된다.

[0049] 플라스틱 광섬유의 제조 방법의 한 가지 예는 코어를 형성한 다음, 임의의 통상의 코팅 또는 디핑 방법에 의해 클래딩 물질의 용액을 적용하는 것이다. 용액은 대개 용매, 예컨대 에틸 아세테이트, 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드에 용해된 클래딩 물질을 포함한다. 광섬유 제조 방법의 다른 예는 코어가 클래딩 물질로 코팅된 광섬유를 형성하기 위하여 복합 섬유 방사 노즐을 이용하는 복합 방사 방법에 의한 압출이다. 플라스틱 광섬유는 또한, 문헌 [O. Ziemann, J Krauser, P. E. Zamzow, and W. Daum, "POF Handbook: Optical Short Range Transmission Systems," 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 2008]에 기술된 바와 같은 통상의 공지된 기술을 기초로 하여 하나의 코어 압출기 및 하나의 클래드 압출기를 이용한 공압출 공정을 통해 제조될 수 있다. 필요한 경우, CBC 코어는 CBC 가교를 위한 조사에 노출되어 내열성이 더 증가될 수 있다.

[0050] 외부 코팅층은 플라스틱 광섬유의 클래드의 외주면 상에 또는 보호층의 외주면 상에 제공되어 광섬유의 내마모성, 내열성, 내습성, 난연성을 개선시킬 수 있다. 코팅층은, 예컨대 광섬유가 사용되는 환경에 따라, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 수분-가교된 폴리에틸렌 수지, 수분-가교된 폴리프로필렌 수지, 폴리비닐리덴 클로라이드 수지, 염소화 폴리에틸렌 수지, 폴리우레탄 수지, 비닐리덴 플루오라이드 수지, 및 다양한 UV 또는 자외선 경화 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 물질 또는 둘 이상의 물질의 혼합물일 수

있다. 코팅층은 코어와 직접 접촉하지 않는다. 이러한 외부 코팅 물질은 또한 산화방지제, 가공 조제, UV 안정화제, 난연제 등과 같은 다양한 성분을 함유할 수 있다.

[0051] 본 발명은 하기 실시예를 통해 더 완전히 이해된다. 달리 나타내지 않으면, 모든 부 및 %는 중량 기준이다.

[0052] 특정 실시양태

[0053] 물질

[0054] 수지 A-1, A-2, CR-1 및 CR-2는 CBC 물질이다. 용매로서 시클로헥산 중에서 스티렌과 공액 디엔의 순차적인 음이온 중합에 의해 이들을 제조한다. 제1 중합체 블록을 완료하는데 필요한 제1 정제된 단량체(예컨대, 스티렌)의 시클로헥산 용액을 제조하고, 이 용액을 중합 온도로 가열하고, 알킬 리튬 개시제를 첨가하여 순차적인 중합을 수행한다. 중합은 단량체가 고갈될 때까지 진행되며, 그 후 제2 정제된 단량체(예컨대, 공액 디엔)를 첨가하고, 제2 단량체가 고갈될 때까지 중합이 지속된다. 블록 공중합체 시퀀스(예컨대, 트리블록 또는 펜타블록)가 달성될 때까지 제1 및 제2 단량체를 교번함으로써 공정을 반복하고, 그 후 중합을 산성 중, 예컨대 알코올로 종결시키고, 블록 공중합체 시퀀스의 리빙(living) 또는 쇠 말단을 효과적으로 양성자화하고, 부산물로서 리튬 염을 생성한다.

[0055] A-1은 예비-수소화 스티렌 함량이 85 중량%이고 부타디엔 함량이 15 중량%이며, 예비-수소화 수 평균 분자량(Mn)이 75,000 g/mol이고, 예비-수소화 1,2-비닐 함량이 10 중량%인 펜타블록 공중합체이다.

[0056] A-2는 예비-수소화 스티렌 함량이 70 중량%이고 부타디엔 함량이 30 중량%이며, 예비-수소화 수 평균 분자량(Mn)이 75,000 g/mol이고, 예비-수소화 1,2-비닐 함량이 8 중량%인 펜타블록 공중합체이다.

[0057] CR-1은 예비-수소화 스티렌 함량이 90 중량%이고 이소프렌 함량이 10 중량%이며, 예비-수소화 수 평균 분자량(Mn)이 65,000 g/mol이고, 예비-수소화 1,2-비닐 함량이 10 중량%인 펜타블록 공중합체이다.

[0058] CR-2는 예비-수소화 스티렌 함량이 60 중량%이고 부타디엔 함량이 40 중량%이며, 예비-수소화 수 평균 분자량(Mn)이 68,000 g/mol이고, 예비-수소화 1,2-비닐 함량이 8 중량%인 펜타블록 공중합체이다.

[0059] CR-3은 상표명 토파스(TOPASTM) 5013 하에 티코나(Ticona)로부터 상업적으로 입수가 가능한 환형 올레핀 공중합체이다.

[0060] CR-4는 상표명 플렉시글라스(Plexiglas) V825 하에 아르케마(Arkema)로부터 상업적으로 입수가 가능한 폴리메틸메타크릴레이트 수지이다.

[0061] 환형 블록 공중합체(A-1, A-2, CR-1 및 CR-2) 및 환형 올레핀 공중합체(물질 CR-3)의 유리 전이 온도(T_g)는 시차 주사 열량법(DSC)에 의해 10 °C/분의 스캔 속도로 측정되며, 제2 열 스캔을 사용한 값으로 보고된다.

[0062] 완전히 수소화된 비닐 방향족-공액 디엔 블록 공중합체의 분자량 분석은, 수소화 후, 시차 굴절률 검출기(PL210 DRI), 점도계(비스코텍(ViscotekTM) 모델 PL210-R) 및 이중 각도 레이저 광 산란 검출기(프리스전 디텍터스, 인크(Precision Detectors, Inc.) 모델 PD2020)를 구비한 고온 GPC 기기(폴리머 래보러토리즈, 인크(Polymer Laboratories, Inc.) 모델 PL210)를 사용하여 측정한다. 폴리머 래보러토리즈 플겔 올렉시스(PIgel Olexis) 컬럼을 사용하여 GPC 분리를 수행한다. 컬럼은 좁은 분자량 분포 폴리스티렌 표준물(폴리머 래보러토리즈, 인크.)을 사용하여 보정된다. 이 기기는 145 °C의 설정점 온도에서 작동되며, 캐리어 용매로서 1,2,4-트리클로로벤젠 백만 중량부 당 약 100 중량부(ppm)의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀로 안정화된 1,2,4-트리클로로벤젠을 사용한다. 1,2,4-트리클로로벤젠(200 ppm의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀로 안정화됨)에서 1.0 mg/mL의 농도로 샘플을 제조한다. 160 °C의 설정점 온도에서 작동하는 오븐에서 1 시간 동안 가열하여 샘플을 용해시킨다. 샘플 병을 매 20 분마다 손으로 교반하였다. 용해되면, 샘플 용액의 1.8 mL 분취액(aliquot)을 고온 유리 피펫에 의해 PL210 시스템의 주입 바이알(injection vial)로 옮긴다. 각각의 샘플 병으로부터 2 개의 주입 바이알을 채운다. 각각의 바이알로부터의 200 마이크로리터(μ L)를 크로마토그래피 시스템에 주입한다. 수소화 블록 공중합체(수소화 후)의 수 평균 분자량(Mn) 또는 중량 평균 분자량(Mw)을 폴리스티렌-등가값으로 보고한다.

[0063] 실온에서의 비노치 아이조드 충격을 ASTM D-256에 따라 측정한다. 110 J/m(2 ft-lb/in) 이상의 비노치 아이조드(UNI)가 우수함에 해당된다. 비노치 아이조드 충격 시험에 사용되는 시편을 0.125 인치(0.3 cm) 두께의 사출 성형된 인장 바로부터 길이 2.5 인치(6.4 cm) 및 폭 0.5 인치(1.3 cm)로 절단한다.

[0064] 인장 모듈러스를 실온에서 ASTM D-638에 따라 0.125 인치(0.3 cm) 두께의 인장 바를 사용하여 측정한다. 인장

시편을 용융 온도 250 ℃ 및 몰드 온도 38 ℃에서 사출 성형한다.

[0065] 중합체의 용융 점도를 평행 플레이트 레오미터, 예컨대 티에이 인스트루먼트(TA Instruments)에 의해 제조되는 아레스(ARES) 레오미터를 사용하여 250 ℃에서 측정한다. 복합 전단 점도(η^*)를 1 rad/s의 진동 주파수에서 측정한다. 직경 25 mm 및 두께 약 2 mm의 압축 성형된 디스크를 복합 전단 점도(η^*)를 측정하는데 사용한다. 복합 전단 점도를 측정하는 실험 절차는 본 기술분야에 주지되어 있으며, 문헌 [Rheology: Principles, Measurements, and Applications, by Christopher W. Macosko (VCH, 1994)]과 같은 논문에서 찾을 수 있다.

[0066] 물질의 굴절률을 ABBE 굴절계(아타고(Atago) D2)를 사용하여 두께 약 150 마이크로미터(μm)의 압축 성형된 필름에서 측정한다. 굴절률을 25 ℃에서 나트륨 D 라인에서 측정한다.

[0067] 각각의 코어 물질의 굴절률은 1.51이며, 각각의 코어는 코어 물질보다 낮은 굴절률을 갖는 플루오로중합체로 코팅된다. 대조군으로서, 또한 광섬유 코어를 아르케마로부터 입수가능한 PMMA 플렉시글라스 V825로부터 제조하며, PMMA는 1.49의 굴절률을 갖는다. A 내지 E 중합체의 핵심 특성을 표 1에 나타낸다.

표 1

물질 및 특성

CBC	Mn (g/몰)	스티렌 (wt%)	디엔	Tg (°C)	점도 (Pa-s)	모듈러스 (kpsi)	UNI (J/m)
A-1	75,000	85	부타디엔	127.3	1.6×10^3	348	123
A-2	75,000	70	부타디엔	122.8	7.1×10^3	246	208
CR-1	65,000	90	이소프렌	112.3	80	369	75
CR-2	68,000	60	부타디엔	121.7	1.6×10^5	176	667
CR-3	nm	n/a	n/a	130	nm	nm	80
CR-4	nm	n/a	n/a	118	nm	nm	nm

(nm - 측정하지 않음; n/a: 해당없음)

[0068]

[0069] 코어 및 클래딩 물질 둘 다에 대하여 3/4 인치, 24:1 종횡비 스크류를 갖는 2 개의 압출기를 사용하는 공압출 공정에서 광섬유를 제조한다. 두 압출기 모두 클래스 1000 청정실에 수납한다. 중합체(클래딩/코어)는 이성분 위쓰-코어 구조로 중합체 용융물을 형성하도록 디자인된 독립 온도 제어를 이용하는 다이 블록에서 만난다. 광섬유는 클래딩 두께 25 마이크로미터와 1 mm의 직경을 갖는다. A-1, CR-1 및 CR-3 광섬유를 233 ℃ 다이 온도에서 압출한다. A-2 및 CR-2 광섬유를 244 ℃ 다이 온도에서 압출한다. 플렉시글라스 V825 (CR-4) 광섬유를 214 ℃에서 압출한다.

[0070] 감쇠 측정은 거리에 따른 강도의 변화를 측정하면서 섬유를 통하여 공지된 파장의 광 전송을 필요로 한다. "컷백(cutback) 방법"으로 공지된 종래의 방법은 섬유를 광원에 커플링시키고 다른 단부에서 전원 출력(power output)을 측정하는 것을 포함한다. 이후, 시험 섬유를 광원 근처에서 절단하고 출력을 재측정한다. 전원에서의 출력 및 섬유 단부에서의 출력, 및 섬유의 길이를 확인함으로써, 하기 수학적식을 사용한 계산으로 감쇠 계수를 결정할 수 있다. 길이 L인 섬유에 대한 광학 손실(데시벨(dB))은 다음과 같다:

$$a(\text{dB}) = -\frac{10}{L} \log(I/I_0)$$

[0071]

[0072] 식 중, I_0 및 I는 입력 및 출력 광 각각의 세기(power)이다. 이러한 "컷백 방법"을 사용하여 섬유의 감쇠를 측정한다. 예컨대, 6 미터(m) 길이의 POF에 의해 전송되는 광 강도를 측정하고 값을 기록한 다음, 2 m 길이로 절단하고 또한 광 강도를 측정한다. 이후, 6 m와 2 m 값의 차를 길이의 차, 또는 4 m로 나누어 미터 당 최종 손실을 구한다. 광 감쇠 측정에 사용되는 기기는 광원(S760) 및 검출기(M702A)로 이루어진 포텍 미니 테스트 키트(Fotec Mini Test Kit) 701이다. M702A는 규소 광다이오드 검출기를 사용하며, S760은 665 나노미터(nm)의 LED를 갖는다. 650 nm에서의 측정값을 읽도록 광 검출기를 설정한다.

[0073] 광섬유 코어를 오븐의 설정 온도에서 10 분간 평형화시킨 후, 광섬유 코어의 미터 당 광학 손실 또는 감쇠(dB/m)를 실온(약 25 ℃), 85 ℃, 95 ℃, 105 ℃, 및 125 ℃에서 측정한다. 설정 온도에서 측정된 감쇠와 실온

에서 측정된 감쇠의 차를 구하여 코어의 감쇠의 온도 안정성을 평가한다. 표 2는 각각의 플라스틱 광섬유 샘플에 대하여 승온에서의 감쇠 대 실온에서의 감쇠 차($\Delta \alpha$)를 나타낸다. 이 결과는 125 °C까지 A-1 및 A-2의 감쇠 변화가 CR-4의 감쇠 변화보다 유의하게 작다는 것을 입증한다. 또한, A-1은 105 °C까지 A-2에 비해 매우 우수한 감쇠 안정성을 나타낸다.

표 2

감쇠 차 $\Delta \alpha$ (dB/m)

실시예/ 비교예	물질	섬유 방사 공정	$\Delta \alpha$ (85-25°C)	$\Delta \alpha$ (95-25°C)	$\Delta \alpha$ (105-25°C)	$\Delta \alpha$ (125-25°C)
1	A-1	우수	-0.11	-0.09	0.07	1.74
2	A-2	우수	0.08	0.13	0.60	1.00
A	CR-1	섬유가 파손되기 쉬움	nm	nm	nm	nm
B	CR-2	공정이 어려움, 섬유가 완전히 투명하지 않음	nm	nm	nm	nm
C	CR-3	섬유가 파손되기 쉬움	nm	nm	nm	nm
D	CR-4	우수	0.33	0.83	1.18	2.11

[0074]

[0075]

표 2의 결과는 바람직한 범위의 CBC 조성물만이 고온 플라스틱 광섬유를 제조하는데 적합하다는 것을 입증한다. CBC의 모듈러스가 비교예 A에서와 같이 너무 높은 경우, 물질은 매우 취성이다. 섬유 방사 공정이 어려우며 섬유는 너무 취성이어서 실용적인 용도를 갖지 못한다. CBC의 모듈러스가 비교예 B와 같이 너무 낮은 경우, 물질은 대개 과도하게 높은 점도를 가지며, 이는 섬유 방사 of 어려움을 야기한다. 실제로, CR-2 물질로부터 제조된 섬유는 플라스틱 광섬유의 표면상 압출 관련 결함으로 인해 완전히 투명하지도 않다.

[0076]

실시예 1 및 2와 비교예 C를 비교함으로써, 플라스틱 광섬유 용도로서의 랜덤 공중합체(즉, 환형 올레핀 공중합체(CR-3))에 대한 블록 공중합체 디자인의 장점이 명백하다.

[0077]

표 2의 결과 또한 개선된 내열성 측면에서 PMMA 광섬유(비교예 D)에 비해 우수한 CBC 플라스틱 광섬유(실시예 1 및 2)의 성능을 입증한다.

[0078]

본 발명은 전술한 특정 실시양태를 통해 상세하게 기술되었지만, 이러한 상세사항은 주로 예시를 목적으로 한다. 하기 특허청구범위에 기술된 바와 같이, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 본 기술 분야의 숙련자에 의해 많은 변경 및 수정이 이뤄질 수 있다.