(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-513271
(P2025-513271A)
(43)公表日　令和7年4月24日(2025.4.24)

(51)国際特許分類	FI	テーマコード（参考）
C08F 290/06 (2006.01)	C08F 290/06	4J127

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全42頁）

(21)出願番号　特願2024-561567(P2024-561567)
(86)(22)出願日　令和5年4月19日(2023.4.19)
(85)翻訳文提出日　令和6年12月10日(2024.12.10)
(86)国際出願番号　PCT/US2023/019085
(87)国際公開番号　WO2023/205223
(87)国際公開日　令和5年10月26日(2023.10.26)
(31)優先権主張番号　63/333,148
(32)優先日　令和4年4月21日(2022.4.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　63/333,150
(32)優先日　令和4年4月21日(2022.4.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(31)優先権主張番号　63/333,151
最終頁に続く

(71)出願人　521218700
コベストロ （ネザーランズ） ビー．ヴィー．
オランダ国 ６１６７エアーデー ヘレーン， ウルモンデルバーン ２２
(71)出願人　516284183
コベストロ・エルエルシー
アメリカ合衆国、１５２０５－９７４１・ペンシルバニア、ピッツバーグ、コベストロ・サークル・１
(74)代理人　100114188
弁理士　小野 誠
(74)代理人　100119253
弁理士　金山 賢教
(74)代理人　100124855
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　光ファイバを被覆するための放射線硬化性組成物

(57)【要約】
０～５個のウレタン基および７５０～２０，０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有する単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマー；少なくとも４個のウレタン基および７５０～１００，０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有する二官能性または三官能性テレケリックウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー；任意に、反応性希釈剤；任意に、光開始剤；および任意に、接着促進剤および／または安定化剤を含む１つ以上の添加剤を含有する放射線硬化性配合物が本明細書に開示され、特許請求される。また、本明細書に記載の放射線硬化性配合物を使用して、光ファイバを被覆する方法、およびそれから製造される物品も開示される。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
放射線硬化性配合物であって、配合物が：
（ａ） ０～５個のウレタン基、または０～３個のウレタン基、および７５０～２０００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量（Ｍｎ）を有する１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーであって、（ａ）に記載の１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーが、テレケリックヒドロキシル基をさらに含む、単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマー；
（ｂ） 少なくとも４個のウレタン基および７５０～１０００００ｇ／ｍｏｌのＭｎを有する１つ以上の二官能性または三官能性テレケリックウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー；
ここで、（ｂ）の（ａ）に対するモル比は、０．０１～１．５であり；
（ｃ） 任意に、５００ｇ／ｍｏｌ未満のＭｎを有する１つ以上の反応性希釈剤モノマー；
（ｄ） １つ以上の光開始剤；および
（ｅ） 任意に、接着促進剤および／または安定剤を含む１つ以上の添加剤
を含むことを特徴とする、放射線硬化性配合物。
【請求項２】
少なくとも４個のウレタン基を有する１つ以上の二官能性または三官能性テレケリックウレタンアクリレートオリゴマー（ｂ）のＭｎが、少なくとも１０００ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１２５０ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１５００ｇ／ｍｏｌであり、
および／または（ｂ）のＭｎが、６０，０００ｇ／ｍｏｌ以下、または４０，０００ｇ／ｍｏｌ以下、または３０，０００ｇ／ｍｏｌ以下、または１０００～２０，０００ｇ／ｍｏｌ、または１５００～１５，０００ｇ／ｍｏｌである、請求項１に記載の放射線硬化性配合物。
【請求項３】
１つ以上の二官能性または三官能性テレケリックウレタンアクリレートオリゴマー（ｂ）が、ポリエーテルオリゴマーである、請求項１～２のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項４】
０～５個のウレタン基を有する１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマー（ａ）のＭｎが、少なくとも１０００ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１２５０ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１５００ｇ／ｍｏｌであり、
および／または最大で１８，０００ｇ／ｍｏｌ、または最大で１６，０００ｇ／ｍｏｌ、または最大で１５，０００ｇ／ｍｏｌである、請求項１～３のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項５】
（ａ）に記載の１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーが、１～３個のウレタン基、好ましくは２個のウレタン基を有する、請求項１～４のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項６】
（ａ）に記載の１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーが、ポリエーテルオリゴマーである、請求項１～５のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項７】
（ｂ）の（ａ）に対するモル比が、０．０２超、または０．０４超、または０．０６超、および／または１．２未満、または１．０未満、または０．８未満、または０．６未満である、請求項１～６のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項８】
（ｂ）および（ａ）が、組成物全体の重量に対して、少なくとも６０重量％、または少なくとも６５重量％、または少なくとも７０重量％、または少なくとも８０重量％、また

は少なくとも９０重量％、または少なくとも９５重量％、または少なくとも９９重量％の量で存在する、請求項１～７のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項９】
１つ以上の反応性希釈剤モノマー（ｃ）が、組成物全体の重量に対して、４０重量％未満、または３０重量％未満、または２０重量％未満、または１０重量％未満、または５重量％未満の量で存在する、請求項１～８のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１０】
（ｃ）が、Ｎ－ビニルアミド、好ましくはＮ－ビニルカプロラクタムを含む、請求項１～９のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１１】
組成物が、オリゴマー接着促進剤、好ましくはオリゴマーウレタンアクリレート接着促進剤をさらに含む、請求項１～１０のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１２】
オリゴマー接着促進剤が、少なくとも２個のウレタン基を含む、請求項１～１１のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１３】
オリゴマー接着促進剤が、テレケリックヒドロキシル基を含む単官能性テレケリックウレタンアクリレートオリゴマーの反応生成物であり、好ましくはイソシアネートシラン接着促進剤またはヒドロキシ、メルカプトまたはアミノ官能性シランを有するジイソシアネートとの反応による、請求項１１～１２のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１４】
（ｄ）が、組成物全体の重量に対して、０．０５～５重量％の量で存在する、請求項１～１３のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１５】
安定剤が、組成物全体の重量に対して、０．０５～２重量％の量で存在する、請求項１～１４のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１６】
配合物の粘度が、少なくとも＞０．１パスカル秒（Ｐａ・ｓ）、または少なくとも０．２、または少なくとも０．５、または少なくとも１Ｐａ・ｓであり、および／または１５Ｐａ・ｓ未満、または１２Ｐａ・ｓ未満、または１０Ｐａ・ｓ未満；または１～１５Ｐａ・ｓ、または２～１２Ｐａ・ｓ、または３～１０Ｐａ・ｓであり、ここで、粘度は、２５℃および２５００s^{-1}のせん断速度で測定される、請求項１～１５のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１７】
前記組成物が、本明細書の他の箇所で特定されるプロセスおよび寸法に従ってフィルムに硬化される場合、貯蔵弾性率（Ｇ’）が６００ｋＰａ未満、または１～５５０ｋＰａ、または１０～５００ｋＰａ、または３００ｋＰａ未満、または１～２００ｋＰａ、または１０～１５０ｋＰａである、請求項１～１６のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【請求項１８】
前記組成物が、本明細書の他の箇所で特定されるプロセスおよび寸法に従ってフィルムに硬化される場合、貯蔵弾性率増加の３０％に達する時間が１．２秒未満、または１秒未満である、請求項１～１７のいずれかに記載の放射線硬化性配合物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は一般に、光ファイバ一次被覆組成物として特に好適な、放射線硬化性配合物、一次被覆組成物として放射線硬化性配合物を用いて光ファイバを被覆する方法、およびそれから製造される被覆された光ファイバに関する。
［関連出願との相互参照］
【０００２】

無し
【背景技術】
【０００３】
光ファイバは、ガラスの熱溶融紡糸によって得られるガラスファイバと、保護補強のためにガラスファイバの上に配置された１つ以上の被覆層とから構成される。光ファイバは例えば、最初に、ガラスファイバの表面上に可撓性の一次被覆層を形成し、次いで、一次被覆の上に二次被覆と呼ばれるより剛性の二次被覆層を形成することによって製造される。また、結合材で結合された被覆層を有する複数の光ファイバを有するテープ状の光ファイバまたは光ファイバケーブルも知られている。
【０００４】
それらは特に速硬化性であり、光ファイバに所望の特性を付与することができるので、放射線硬化性熱硬化性組成物は、一次および二次被覆層を形成するために長く使用されてきた。典型的には放射線硬化性光ファイバ被覆は、照射の影響下で、フリーラジカル重合によって架橋を受ける１つ以上のエチレン性不飽和（Ｃ＝Ｃ）結合を有する１つ以上の成分の混合物を含有する組成物の硬化生成物である。このような組成物には、特に硬化が紫外線（ＵＶ）波長の照射によって行われる場合、放射線硬化を補助するための光開始剤も通常含まれている。
【０００５】
比較的柔らかい内側一次被覆は、被覆された光ファイバの信号伝送のさらなる減衰（すなわち、信号損失）をもたらすため、望ましくないマイクロベンディングに対する抵抗を提供する。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変位および数ミリメートルの空間波長を含む、光ファイバにおける微視的な曲率である。マイクロベンドは、熱応力および／または機械的横方向力によって誘発され得る。被覆は、光ファイバをマイクロベンディングから保護する横方向の力の保護を提供することができるが、被覆の厚さが減少することにつれて、提供される保護の量は減少する。
【０００６】
一次被覆は、光ファイバのコアから誤った光信号を除去することができるように、好ましくは関連する光ファイバのクラッドよりも高い屈折率を有する。一次被覆は熱および加水分解老化の間、ガラスファイバに対する適切な接着性を維持すべきであるが、（必要に応じて）スプライシング目的のためにガラスファイバから剥離可能であることができる。一次被覆は、典型的には２０～５０μｍ(例えば、約２５または３２．５μｍ）の範囲の厚さを有し、２００μｍのファイバについては、１５～２５μｍの範囲のより薄い厚さを有する。
【０００７】
より硬い二次被覆は、被覆された光ファイバが、リボン状にし、および／またはケーブル化したときに発生するような取り扱い力に対する耐性を提供する。放射線硬化性光ファイバの二次被覆組成物はまた、一般に、エチレン性不飽和化合物の混合物を含み、液体エチレン性不飽和希釈剤に溶解または分散された１つ以上のアクリレート官能性オリゴマーおよび光開始剤中を含む。被覆組成物は、典型的には液体形態で光ファイバに塗布され、次いで、硬化を行うために化学線に曝露される。
【０００８】
ガラスファイバ上に被覆層を形成するために一般に使用される方法は例えば、ガラスファイバを液体硬化性樹脂組成物で被覆し、熱または光、特に紫外線で硬化させることである。一次層および二次層を含む光ファイバ被覆は典型的には２つのプロセス、すなわち、ウェット・オン・ウェット（ＷＯＷ）およびウェット・オン・ドライ（ＷＯＤ）のうちの１つを使用して適用される。ＷＯＤプロセスでは、ファイバが最初に、ＵＶ放射への曝露によって硬化される一次被覆塗布を通過する。次いで、ファイバは二次被覆塗布を通過し、その後、同様の手段によって硬化される。ＷＯＷプロセスでは、ファイバが一次および二次被覆塗布の両方を通過し、その後、ファイバは硬化工程に進む。ウェット・オン・ウェット・プロセスでは、一次塗布と二次塗布との間の硬化ランプが省略される。

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
より持続可能で効果的な光ファイバ被覆を求める動きが引き続き存在する。十分に速く硬化し、十分なファイバ上の性能を付与し、かつそれらが関連する光ファイバ基材に依然として十分に接着する、既知の光ファイバ被覆には、依然として改善の余地を有する。具体的には産業界によって期待されるように、許容可能な硬化速度およびファイバ上の性能を維持するが、それにもかかわらず、そこに含まれるモノマーおよび／または希釈剤化合物の含有量の減少によって証明されるように、より低い揮発性を有する、光ファイバー次被覆を提供することが望ましい。
［図面の簡単な説明］
【００１０】
無し
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本明細書には、本発明のいくつかの態様および実施形態が記載される。第１の態様は、一次被覆組成物全体の重量に対して、（ａ）７０重量％～９９重量％の、（ｉ）ヒドロキシ官能性またはチオール官能性主鎖（ｂａｃｋｂｏｎｅ）化合物、（ｉｉ）イソシアネート化合物；および（ｉｉｉ）ヒドロキシル官能性エンドキャッパーの反応生成物である１つ以上のオリゴマーであって、（ｉｉ）中のイソシアネート基の数の（ｉ）中のヒドロキシル基およびチオール基の数に対するモル比が、１．０以下である、オリゴマー；（ｂ）任意の、（ａ）以外の１つ以上のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー;(ｃ)任意に、１つ以上の反応性希釈剤モノマー;(ｄ)１つ以上の光開始剤;(ｅ)任意に、１つ以上の添加材を含む光ファイバー次被覆組成物であって；（ｂ）が存在しない場合、（ａ）に記載の１つ以上のオリゴマーは、少なくとも１個のエチレン性不飽和基、好ましくは、１個または２個のエチレン性不飽和基を有する、光ファイバー次被覆組成物である。
【００１２】
第１の態様による別の実施形態において、光ファイバー次被覆組成物は、７０重量％を超える量、例えば８０重量％以上および９６重量％未満で存在する。さらに他の実施形態において、（ｉｉ）中のイソシアネート基の数の（ｉ）中のヒドロキシル基およびチオール基の数に対するモル比は、２／３（約０．６７）～１．０の間であるように、２／３以下である。第１の態様の様々な他の実施形態において、（ａ）に記載の１つ以上のオリゴマーは、様々なウレタン結合、ブロック構造、理論分子量値、終端部分、主鎖タイプ、イソシアネートタイプ、およびヒドロキシル官能性エンドキャップタイプを有する。さらに他の実施形態において、要素（ｂ）～（ｅ）に関するより具体的なタイプが記載される。
【００１３】
本発明の第２の態様は、配合物は：（ａ）０～５個のウレタン基および７５０～２０００ｇ／ｍｏｌの分子量Ｍｎを有する１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーであって、（ａ）に記載の１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーが、テレケリックヒドロキシル基をさらに含む、単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマー、(ｂ)少なくとも４個のウレタン基および７５０～１００００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量（Ｍｎ）を有する１つ以上の二官能性または三官能性テレケリックウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーであって、(ｂ)対（Ａ）のモル比が、０．０１～１．５である、二官能性または三官能性テレケリックウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー;(ｃ)任意に、Ｍｎ＜５００を有する１つ以上の反応性希釈剤;(ｄ)任意に、光開始剤；および（ｅ）任意に、接着促進剤および／または安定剤を含む１つ以上の添加剤を含むことを特徴とする放射線硬化性配合物である。
【００１４】
本発明の第２の態様の様々な他の実施形態によれば、放射線硬化性配合物に関するより具体的な特徴、化合物属および／または種、ならびに他の適格情報が提供される。第２の

態様のなおさらなる実施形態において、放射線硬化性配合物は、本明細書の他の箇所で特定されるプロセスおよび寸法によるフィルムに硬化されるとき、貯蔵弾性率、および貯蔵弾性率の３０％に達するまでの時間に関して特定の値を有するように構成される。

【００１５】

本発明の第３の態様は、光ファイバを被覆するための方法であって、ガラス光ファイバを、好ましくはドロータワーを通して線引きすることによって、ガラス光ファイバを提供する工程と；一次被覆組成物をガラス光ファイバの表面上に塗布する工程と；任意に、前記一次被覆組成物を少なくとも部分的に硬化させるのに十分なＵＶ光の線量を付与する工程と；二次被覆組成物を前記一次被覆組成物に塗布する工程と；紫外線を放出して前記一次被覆組成物および前記二次被覆組成物の硬化に影響を与えることができる少なくとも１つの放射線源に前記一次被覆組成物および前記二次被覆組成物を曝露して、光ファイバの表面上に硬化した一次被覆を形成し、硬化した一次被覆の表面上に硬化した二次被覆を形成する工程を含み；ここで、一次被覆組成物は、本発明の第１の態様または第２の態様の実施形態のいずれかによる組成物である、方法である。

【００１６】

本発明の第４の態様は、被覆された光ファイバであって、ガラスコアおよび前記ガラスコアと接触して前記ガラスコアを取り囲むクラッド層と；被覆部分、前記クラッド層と接触して前記クラッド層を取り囲む一次被覆層をさらに含む前記被覆部分と；前記一次被覆層と接触して前記一次被覆層を取り囲む二次被覆層を備える、被覆された光ファイバである。この第４の態様によれば、一次被覆層は、第１の態様または第２の態様の実施形態のいずれかによる放射線硬化性組成物の硬化生成物であり、一次被覆および二次被覆は、第３の態様の実施形態のいずれかに従って塗布および硬化される。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

本発明の第一の態様は、一次被覆組成物全体の重量に対して：

（ａ）　７０重量％～９９重量％の間の、（ｉ）ヒドロキシ官能性またはチオール官能性主鎖化合物、（ｉｉ）イソシアネート化合物、および（ｉｉｉ）ヒドロキシル官能性エンドキャッパーの反応生成物である１つ以上のオリゴマーであって、（ｉｉ）中のイソシアネート基の数の（ｉ）中のヒドロキシル基およびチオール基の数に対するモル比が、１．０以下である、オリゴマー；

（ｂ）　任意に、（ａ）以外の１つ以上のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー；

（ｃ）　任意に、１つ以上の反応性希釈剤モノマー；

（ｄ）　１つ以上の光開始剤；

（ｅ）　任意に、１つ以上の添加剤

を含むか、または本質的にそれからなるか、またはそれからなる、光ファイバ一次被覆組成物であって、

ここで、（ｂ）が存在しない場合、（ａ）に記載の１つ以上のオリゴマーは、少なくとも１個のエチレン性不飽和基、好ましくは少なくとも１個または２個のエチレン性不飽和基を有する、光ファイバ一次被覆組成物である。

【００１８】

一方、本発明の第２の態様は、光ファイバ一次被覆組成物としての使用に好適であり得る放射線硬化性配合物にも関する。具体的には、本発明の第２の態様は、放射線硬化性配合物であって、放射線硬化性配合物が：

（ａ）　０～５個のウレタン基および７５０～２００００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量（Ｍｎ）を有する１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーであって、、（ａ）に記載の１つ以上の単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーが、テレケリックヒドロキシル基を含む、単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマー；

（ｂ）　少なくとも４個のウレタン基および７５０～１０００００ｇ／ｍｏｌのＭｎを有する１つ以上の二官能性または三官能性テレケリックウレタン（メタ）アクリレートオ

リゴマー；
ここで、（ａ）に対する（ｂ）のモル比は、０．０１～１．５であり；
（ｃ）　任意に、５００ｇ／ｍｏｌ未満のＭｎを有する１つ以上の反応性希釈剤；
（ｄ）　１つ以上の光開始剤；および
（ｅ）　任意に、接着促進剤および／または安定剤を含む１つ以上の添加剤
を含むか、または本質的にそれからなるか、またはそれからなることを特徴とする、放射線硬化性配合物である。

【００１９】
したがって、本発明の第１および第２の態様による光ファイバを被覆するための放射線硬化性組成物は、オリゴマー（ａ）、第２のオリゴマー（ｂ）、反応性希釈剤成分（ｃ）、光開始剤成分（ｄ）、および添加剤成分（ｅ）を含有し得る。以下に記載されるそのような成分は、第１の態様による光ファイバ一次被覆組成物、第２の態様による放射線硬化性配合物、第３の態様による光ファイバを被覆するための方法において使用される一次被覆組成物、および第４の態様に関連して記載される光ファイバ上に塗布および硬化される組成物を含む、本発明の態様のいずれかによる組成物または配合物において使用され得る。

【００２０】
驚くべきことに、オリゴマー（ａ）は、より低い粘度値を有する傾向があることが見出された。驚くべきことに、光ファイバ一次被覆組成物中のそのようなオリゴマーが存在すると、光ファイバ被覆用途での使用に適したまま、光ファイバ一次被覆組成物の揮発分含有量を低下させる能力に有益に寄与し、特に、産業界によって期待されるように、許容可能な粘度および硬化速度ならびにファイバ上の性能を維持することが見出された。

オリゴマー成分

【００２１】
本発明による放射線硬化性組成物は、オリゴマー成分；すなわち、１つまたは２つ以上の特定の構造またはタイプを有する１つまたは２つ以上の個々のオリゴマーの集合を含む。オリゴマーは、本明細書では中間の相対分子量の分子を意味するために使用され、その構造は、実際にまたは概念的に、より低い相対分子量の分子に由来する複数の単位を含む。本明細書で使用される場合、成分は、好ましくは本明細書の他の箇所に記載されるサイズ排除クロマトグラフィー法（ＳＥＣ）によって測定されるように、７５０ｇ／ｍｏｌ以上、好ましくは約１キロダルトン（ｋＤａ）を超える数平均分子量（Ｍｎ）をさらに有する場合、オリゴマーとみなされる。この範囲のＭｎ値を有するオリゴマーは一般に、その低分子量類似体よりも揮発性が低く、したがって、有利には、線引きプロセス中に、一次被覆組成物から光ファイバを取り囲むガラス管に移動する可能性が低いことが、当業者によって理解されるのであろう。

【００２２】
一実施形態において、オリゴマー成分は、少なくとも７５０ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１キロダルトン（ｋＤａ）、または少なくとも２ｋＤａ、または少なくとも３ｋＤａ、または少なくとも５ｋＤａ、または少なくとも１０ｋＤａ、または少なくとも２０ｋＤａ、または少なくとも３０ｋＤａ、または少なくとも４０ｋＤａ、または２０～１５０ｋＤａ、または２０～１３０ｋＤａ、または２０～１００ｋＤａ、または３０～８０ｋＤａ、または３５～５５ｋＤａのＭｎを有する１つ以上のオリゴマーを含むか、からなるか、またはそれらから本質的になる。他の実施形態によれば、オリゴマー成分は、少なくとも１ｋＤａ、または少なくとも５ｋＤａ、または少なくとも１０キロダルトン（ｋＤａ）、より好ましくは１２ｋＤａ超、より好ましくは１５ｋＤａ超、より好ましくは１７ｋＤａ超、および／または１５０ｋＤａ未満、より好ましくは１４０ｋＤａ未満、より好ましくは１３０ｋＤａ未満、より好ましくは１２０ｋＤａ未満、または１～１００ｋＤａ、または１～５０ｋＤａ、または１～２５ｋＤａ、または１５～１２０ｋＤａ、または２０～１２０ｋＤａ、または２５～１２０ｋＤａ、または２５～１１０ｋＤａ、または２５～１００ｋＤａの理論分子量（Ｍｎ、ｔｈｅｏ）を有する１つ以上のオリゴマーを含むか、それ

らからなるか、またはそれらから本質的になる。

【００２３】

オリゴマー成分は、１つ以上の反応性オリゴマーを含むべきである。本明細書で使用するとき、「反応性」は、別の分子と化学反応、好ましくは重合反応を形成する能力を意味する。したがって、反応性化合物は、少なくとも１つの反応性基または官能基を有すると言われる。このような反応性基または官能基は、重合性基であることが好ましい。ある程度の非反応性オリゴマーが本発明の特定の実施形態において使用され得るが、反応性オリゴマーの割合が大きいほうが好ましい。一実施形態において、オリゴマー成分は、反応性オリゴマーからなるか、または本質的に反応性オリゴマーからなる。

【００２４】

他の実施形態では、反応性オリゴマーは、テレケリックである。本明細書で使用される場合、「テレケリック」は、そのような構成要素（すなわち、本例ではオリゴマー）が、分子内および分子間結合を形成することができる、すべての連鎖末端上に反応性末端基を含むことを意味する。

【００２５】

本発明による反応性オリゴマー成分は、好ましくは少なくとも１つの重合性基を有する反応性オリゴマーを含むか、それから本質的になるか、またはそれからなる。好ましい実施形態において、反応性オリゴマー成分は、少なくとも１つの重合性基を有する反応性オリゴマーからなる。重合性基は、任意の公知のタイプであってよい。しかしながら、一実施形態において、重合性基は、アクリレート基もしくはメタクリレート基、またはそれらの任意の組み合わせを含むか、それらから本質的になるか、またはそれらからなることができる。反応性オリゴマーは、好ましくは１つまたは２つ以上の反応性エチレン性二重結合を含有するエチレン性不飽和重合性化合物である。

【００２６】

重合性基は、反応性オリゴマーの長さに沿った任意の可能な点に存在し得、重合性主鎖基または重合性末端基として存在し得る。重合性主鎖基は、オリゴマーの長さに沿って直鎖に沿って、または直鎖から分岐して存在し、一方、重合性末端基は、オリゴマーの末端に存在する重合性基である。重合性基は例えば、オリゴマーの末端（本明細書では同義語として「終端点」と呼ぶ）において分岐またはフォーク状のパターンなどで、他の重合性基から単独で、または他の重合性基に直接的もしくは間接的に隣接して存在し得る。好ましい実施形態において、重合性基は、重合性末端基を含むか、それから本質的になるか、またはそれからなる。

【００２７】

本発明による反応性オリゴマーは、本明細書の他の箇所で特定される定義と一致する任意の公知のタイプのものであり得る。しかしながら、第１および第２の態様によれば、オリゴマー成分は、１つ以上のウレタンオリゴマー、好ましくは反応性ウレタンオリゴマーを含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。ウレタンオリゴマーは、少なくとも１つのウレタン基または部分を含み、好ましくは、少なくとも主鎖、重合性基、および主鎖を重合性基に連結するウレタン基を含む。様々な実施形態において、反応性オリゴマーは、０～５個のウレタン基、または４個以上のウレタン基を含有する。ここで使用されるウレタン基の数は、理想的な構造に基づいて計算される。特定の実施形態によれば、ウレタンオリゴマーは、（ｉ）ポリオールなどのヒドロキシ官能性またはチオール官能性主鎖化合物;(ｉｉ)イソシアネート化合物、好ましくはポリイソシアネート；および（ｉｉｉ）イソシアネート反応性ヒドロキシル官能性エンドキャッパー、好ましくは（メタ）アクリレート部分も有するもの、の反応生成物を含む。好ましい実施形態において、ウレタンオリゴマーは、１０００ｇ／ｍｏｌ～１０，０００ｇ／ｍｏｌ、または１２００ｇ／ｍｏｌ～９，０００ｇ／ｍｏｌのＭｎを有する。

【００２８】

好適なヒドロキシ官能性またはチオール官能性主鎖化合物の例としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクト

ンポリオール、アクリルポリオール、および他のポリオールが挙げられる。これらのポリオールは、単独で用いてもよく、２つ以上を組み合わせて用いてもよい。好ましい実施形態において、ウレタンオリゴマーの主鎖は、ポリエーテルポリオールの反応生成物を含む。一実施形態において、主鎖は、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）の反応生成物を含む。本明細書で使用される場合、ポリプロピレングリコールから誘導される化合物は、ＥＯ末端封止ＰＰＧなどの末端封止ＰＰＧを含む。これらのポリオール中の構造単位の重合の様式に特定の制限はない。ランダム重合、ブロック重合、またはグラフト重合のそれぞれが許容される。

【００２９】

本明細書で使用される場合、ブロックコポリマーは、多くの構成単位を含むオリゴマーまたはポリマーの一部分を意味し、少なくとも１つの構成単位は、隣り合う部分に存在しない特徴を含む。本明細書で使用される場合、モノ－、ジ－、およびトリブロックコポリマーは、オリゴマー中に存在する特定のブロックの平均量を指す。好ましい実施形態において、特定のブロックは、本明細書の他の箇所に記載されている１つ以上のポリオール、好ましくはポリエーテルポリオールから誘導されるポリエーテルブロックを指す。一実施形態において、モノ－、ジ－、および／またはトリ－ブロックコポリマーが指すブロックは、本明細書の他の箇所に記載される１つ以上のポリオールから誘導されるポリエーテルブロックである。一実施形態において、モノブロックコポリマーは、ポリエーテルブロックなどの特定のブロックの平均約１単位、または約０．９～１．５未満単位のみを有するコポリマーとして記載され得る。一実施形態において、ジブロックコポリマーは、ポリエーテルブロックなどの特定のブロックの平均約２単位、または少なくとも１．５～２．５未満単位を有するコポリマーとして記載され得る。一実施形態において、トリブロックコポリマーは、ポリエーテルブロックなどの特定のブロックの平均約３単位、または少なくとも２．５～３．５未満単位を有するコポリマーとして記載され得る。所与のオリゴマー中のポリエーテル単位の数は、単一のオリゴマーの合成に利用されるポリエーテルポリオール分子の数によって決定され得る。

【００３０】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール－エチレングリコールコポリマー、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール、２つ以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合して得られるポリエーテルジオール等が挙げられる。ここで、イオン重合性環状化合物としては、環状エーテル、例えばエチレンオキシド、イソブテンオキシド、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、３－メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、イソプレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、およびグリシジルベンゾエートが挙げられる。２つ以上のイオン重合性環状化合物の組み合わせの具体例としては、二元共重合体、例えばテトラヒドロフランと２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと３－メチルテトラヒドロフラン、およびテトラヒドロフランとエチレンオキサイドを製造するための組み合わせ；および、三元共重合体、例えばテトラヒドロフランと２－メチルテトラヒドロフランとエチレンオキサイドとの組み合わせ、テトラヒドロフランとブテン－１－オキサイドとエチレンオキサイドとの組み合わせなどを製造するための組み合わせなどが挙げられる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

【００３１】

これらのポリエーテルポリオールには、市販品、例えば、ＰＴＭＧ１０００、ＰＴＭＧ２０００（Ｍｉｔｓｕｂｉｓｈｉ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｒｐ．製）、ＰＥＧ＃１０００（Ｎｉｐｐｏｎ Ｏｉｌ ａｎｄ Ｆａｔｓ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）、ＰＴＧ６５０（ＳＮ）、ＰＴＧ１０００（ＳＮ）、ＰＴＧ２０００（ＳＮ）、ＰＴＧ３０００、ＰＴＧＬ

１０００、およびＰＴＧＬ２０００（Ｈｏｄｏｇａｙａ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）、ＰＥＧ４００、ＰＥＧ６００、ＰＥＧ１０００、ＰＥＧ１５００、ＰＥＧ２０００、ＰＥＧ４０００、およびＰＥＧ６０００（Ｄａｉｉｃｈｉ Ｋｏｇｙｏ Ｓｅｉｙａｋｕ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）、Ｐ７１０Ｒ、Ｐ１０１０、Ｐ２０１０、および１０４４Ｐｌｕｒａｃｏｌ（登録商標）Ｐシリーズ（ＢＡＳＦ製）、ＰＰＧ７２５、ＰＰＧ１０００、ＰＰＧ２０００、ＰＰＧ３０００、ＰＰＧ４０００、およびＰＰＧ８０００を含むＡｃｃｌａｉｍ（登録商標）シリーズおよびＡｃｒｏｌ（登録商標）、ならびに２８００または４０００の分子量を有するＰＯ／ＥＯポリエーテルジオールを含むＭｕｌｔｒａｎｏｌＡｃｃｌａｉｍ（登録商標）シリーズ（Ｃｏｖｅｓｔｒｏ製）が含まれる。さらに、ＡＧＣ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓは、商標名Ｐｒｅｍｉｎｏｌ（登録商標）でジオール、例えばＰｒｅｍｉｎｏｌ Ｓ ４０１３Ｆ（Ｍｗ１２，０００）、Ｐｒｅｍｉｎｏｌ ４３１８Ｆ（Ｍｗ１８，０００）、およびＰｒｅｍｉｎｏｌ ５００１Ｆ（Ｍｗ４，０００）を提供する。

【００３２】

ポリエステルポリオールとしては、多価アルコールと多塩基酸と反応させて得られるポリエステルジオールが挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール等が挙げられる。多塩基酸としては、フタル酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【００３３】

これらのポリエステルポリオール化合物は、ＭＰＤ／ＩＰＡ５００、ＭＰＤ／ＩＰＡ１０００、ＭＰＤ／ＩＰＡ２０００、ＭＰＤ／ＴＰＡ５００、ＭＰＤ／ＴＰＡ１０００、ＭＰＤ／ＴＰＡ２０００、Ｋｕｒａｐｏｌ（登録商標）Ａ－１０１０、Ａ－２０１０、ＰＮＡ－２０００、ＰＮＯＡ－１０１０、およびＰＮＯＡ－２０１０（Ｋｕｒａｒａｙ Ｃｏ．，Ｌｔｄ．製）等の商品名で市販されている。

【００３４】

ポリエステルトリオールまたはポリエーテルトリオールなどのトリオールも知られている。本明細書での使用に特に好ましいのは一般式：Ａ（－－－－ＯＨ）$_3$を有するオリゴ－トリオールであり；式中、Ａは、脂肪族、脂環式、芳香族、または複素環式構造などの化学有機構造であり、「－－－－」は、少し例を挙げると、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリ炭化水素鎖、またはポリシロキサン鎖などのオリゴマー鎖であり、および「ＯＨ」は、末端ヒドロキシ基である。一実施形態において、トリオールは、ポリエーテルトリオール、ＰＯホモポリマー、ＰＥホモポリマー、ＰＯ－ＥＯブロックコポリマー、ランダムコポリマーまたはハイブリッドブロック－ランダムコポリマーを含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。実際には、ポリエーテルトリオールは、グリセロールまたはトリメチロールプロパン、ＰＯ、ＥＯまたは末端ブロックまたは内部ブロック上にＥＯがあり、および５００～１５，０００ダルトンのＭＷを有するＰＯおよびＥＯコポリマーをベースにすることができる。別のタイプのポリエーテルトリオールは、グリセロールまたはトリメチロールプロパンをベースにするコポリマー、例えばＴＨＦ－ＰＯ、ＴＨＦ－ＥＯ、ＴＨＦ－ＰＯ－ＥＯまたはＴＨＦ－ＥＯ－ＰＯであり、約５００～１５，０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有する。一実施形態において、トリオールがある種の植物油および脂肪などのバイオベースまたは天然の反応物に由来する。

【００３５】

好適なトリオールの商業的例としては、ＧＰ－１０００、ＧＰ－１５００、ＧＰ－１５００－６０、ＧＰ－３０００、ＧＰ－４０００、ＧＰ－５０１７、ＧＰ－５０１７－６０、ＧＰ－５１７１、ＧＰ－６０１５、ＧＰ－６０１５－６０、ＧＰ－６０３７－６０、およびＧＰ－７００などのＣａｒｐｏｌ（登録商標）ＧＰ表示でＣａｒｐｅｎｔｅｒから入手可能な関連するプロピレンオキシド系ポリエーテルトリオールが挙げられる。さらなる

トリオールは、CovestroからArcol（登録商標）のブランドで、Arcol LHT-240（メーカーが発表している分子量「Mw」は約700g/mol）、Arcol LHT-112（Mw 1500g/mol）、Arcol LHT LG-56（Mw 3000g/mol）、およびArcol LHT-42（Mw 4200g/mol）、Multranol（登録商標）の商標名で、例えばMultranol 9199（Mw 4525g/mol）、Multranol 3900（Mw 4800g/mol）、Multranol 3901（Mw 6000g/mol）、およびMultranol 9139（Mw 6000g/mol）、ならびに商品名Acclaim（登録商標）で、例えばAcclaim 703（Mw 700g/mol）、Acclaim 3300N（Mw 3000g/mol）、Acclaim 6300（Mw 6000g/mol）、およびAcclaim 6320（Mw 6000g/mol）が市販されている。さらに、AGC Chemicalsは、商品名Preminol（登録商標）で、例えばPreminol S 3011（Mw 10,000g/mol）、Preminol 7001K（Mw 7,000g/mol）、およびPreminol 7012（Mw 10,000g/molのトリオールを提供する。

【0036】

ヒドロキシルまたはチオール官能性主鎖化合物（それぞれOHおよびSH）中に存在するR-H基の数に固有の制限はないが、好ましくは、ヒドロキシルまたはチオール官能性主鎖化合物は、4個以下のR-H基を有する。好ましい実施形態において、（i）は、少なくとも2個のヒドロキシル基、または少なくとも3個のヒドロキシル基、または4個のヒドロキシル基を有するヒドロキシル官能性主鎖化合物を含む。

【0037】

これらのポリオールのヒドロキシル価に由来する理論分子量は、通常、約50g/mol～約15,000g/mol、好ましくは約500～12,000g/mol、または約1,000～約8,000g/molである。

【0038】

ポリオールなどのヒドロキシ官能性化合物に加えて、チオール官能性化合物も（i）として使用することができる。好適なチオール官能性化合物は、周知の方法によって好適なヒドロキシル官能性化合物から調製することができる。

【0039】

好ましい実施形態において、（i）は、ヒドロキシル官能性主鎖化合物を含むか、それからなるか、またはそれから本質的になる。一実施形態において、ヒドロキシル官能性主鎖化合物は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリカーボネート、またはシリコーン部分を含む。

【0040】

反応性ウレタンオリゴマーはまた、好ましくは、（ii）（ポリ）イソシアネート化合物の反応生成物を含む。（ポリ）イソシアネート化合物、好ましくはジイソシアネート化合物の反応生成物を利用して、本発明の第1または第2の態様による反応性ウレタンオリゴマー中にウレタン基または部分を生成することができる。本明細書で使用するとき、イソシアネート化合物は、1分子当たり少なくとも1つのイソシアネート基を有する任意の有機化合物として定義される。好適なイソシアネートの例としては、ジイソシアネート、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、（水素化）キシリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシア

ネート、２，４－および／または４，４’－メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、１，５－ペンタンジイソシアネート、ビス（２－イソシアナト－エチル）フマレート、６－イソプロピル－１，３－フェニルジイソシアネート、４－ジフェニルプロパンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、およびリシンイソシアネートなどが挙げられる。

【００４１】

これらのジイソシアネート化合物は、単独で用いてもよく、２つ以上を組み合わせて用いてもよい。好ましいジイソシアネートは、イソホロンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネートおよび２，６－トリレンジイソシアネートである。

【００４２】

本明細書で使用するとき、「ポリイソシアネート」は、イソシアネート化合物が１分子当たり２つ以上のイソシアネート部分を有することを示す。一実施形態において、オリゴマー成分は、１つ以上のポリイソシアネートの反応生成物であるウレタンオリゴマーを含むか、本質的にそれからなるか、またはそれからなる。上記のジイソシアネートに加えて、１分子当たり３個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、すなわちトリイソシアネートも使用することができる。公知のトリイソシアネートとしてはヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）またはＨＤＩ三量体から製造されるビウレットが挙げられ、これらはＣｏｖｅｓｔｒｏからＤｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）の商品名で市販されており、これらには限定されないが、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　Ｎ　３２００、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　Ｎ　３３００、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　Ｎ　３３９０、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　Ｎ　３６００、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　Ｎ　３８００、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　Ｎ　３９００、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　Ｎ　ＸＰ　２５８０、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　ＸＰ　２５９９、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　ＸＰ　２６７５、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　ＸＰ　２７３１、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　ＸＰ　２７１４およびＤｅｓｍｏｄｕｒ　ＸＰ　２８０３が挙げられる。

【００４３】

さらなる市販のトリイソシアネートとしては、Ｅｖｏｎｉｋから入手可能な、２ｋ系用のポリイソシアネート架橋剤のＶｅｓｔａｎａｔ（登録商標）Ｔ（ＩＰＤＩ－トリマー）およびＨＴ（ＨＤＩ－トリマー）系が挙げられる。

【００４４】

反応性ウレタンオリゴマーはまた、好ましくは、（ｉｉｉ）ヒドロキシル官能性エンドキャッパーの反応生成物を含む。（ｉｉｉ）に記載の化合物は、好ましくは（ｉｉ）からのイソシアネート化合物と反応性である。好ましくは、ウレタンオリゴマーは、（ｉｉｉ）としてエチレン性不飽和部分を有するイソシアネート反応性化合物の反応生成物も含む。好ましくは、エチレン性不飽和部分は、（メタ）アクリレート部分である。モノマーおよびオリゴマーを含む任意の好適な（メタ）アクリレートを使用することができるが、（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。そのようなイソシアネート反応性（メタ）アクリレートは、好ましくはヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート化合物を含み、そのような化合物は、（ｉｉ）のポリイソシアネートを含むイソシアネートと反応性であることが知られている。ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレートの例としては（メタ）アクリル酸およびエポキシから誘導される（メタ）アクリレート、ならびにアルキレンオキシドを含む（メタ）アクリレート、より具体的には、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、およびヒドロキシエチルカプロラクトンアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、およびグリセロールアクリレートメタクリレート（すなわち、３－（アクリロイルオキシ）－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート）が挙げられる。好ましい実施形態にお

いて、（ｉｉｉ）は、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン（メタ）アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、またはそれらの組み合わせを含むか、それらから本質的になるか、またはそれらからなる。

【００４５】

ヒドロキシル官能性エンドキャッパー（ｉｉｉ）は、好ましくは１または２個のエチレン性不飽和部分をさらに含み、より好ましくは、（ｉｉｉ）ヒドロキシル官能性エンドキャッパーは、さらに１個のエチレン性不飽和部分を含む。（ｉｉｉ）に記載の化合物は、１分子当たり２個以上のヒドロキシル基を有し得る。

【００４６】

ウレタンオリゴマーを生成するために使用される成分の反応において、１つ以上のウレタン化触媒も好ましく使用される。そのような触媒としては、一例として、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ビスマス、ジ－ｎ－ブチルスズジラウレート、トリエチレンアミン、およびトリエチレンジアミン－２－メチルトリエチレンアミンが挙げられる。触媒は、任意の適切な量、または例えば、反応物の総量の約０．０１～約１重量％で使用することができる。反応は、約１０～約９０℃、好ましくは約３０～約８０℃の温度などの任意の好適な温度で行うことができる。

【００４７】

一実施形態において、組成物または配合物は、（ｉ）としての単一のＰＰＧジオール；（ｉｉ）としての単一のジイソシアネート化合物；および（ｉｉｉ）としてのヒドロキシル官能性（メタ）アクリレート化合物の反応生成物をさらに含む少なくとも１つのオリゴマーを含む。

【００４８】

様々な実施形態において、オリゴマー反応物（ｉ）、（ｉｉ）、および（ｉｉｉ）は、所定の比率で選択され、構成される。一実施形態において、組成物は、（ｉｉ）中のイソシアネート基の数の（ｉ）中のヒドロキシル基およびチオール基の数に対するモル比が１．０以下である少なくとも１つのオリゴマーを含む。一実施形態において、組成物は、（ｉｉ）中のイソシアネート基の数の（ｉ）中のヒドロキシル基およびチオール基の数に対するモル比が２：３以上１．０以下である少なくとも１つのオリゴマーを含む。したがって、特定の実施形態において、組成物は、好ましくは約０．６７～１．０の前述のモル比を有する少なくとも１つのオリゴマーを有する。驚くべきことに、本発明者らは、このように構成されたオリゴマー（本明細書に明記される要件および好ましさにその他の点では従う）が、より低い粘度値を有する傾向があることを発見した。このようなオリゴマーを使用すると、大量の揮発性希釈剤の必要性が最小限に抑えられる傾向があり、それによって全体の組成物に大量に含められるため、これは有用である。

【００４９】

したがって、一実施形態において、組成物または配合物は、１５Ｐａ・ｓ未満、または１２未満、または１０Ｐａ・ｓ未満、または１～１５Ｐａ・ｓ、または２～１２Ｐａ・ｓ、または３～１０Ｐａ・ｓの粘度を有する少なくとも１つのオリゴマーを含み、ここで、粘度は２５℃および２５００s^{-1}のせん断速度で測定される。

【００５０】

第１および／または第２の態様の様々なオリゴマーは、広範囲の官能性を有するように構成され得る。一実施形態において、少なくとも１つの単官能性オリゴマーが利用される。本明細書で使用される場合、「単官能性」は例えば、核磁気共鳴分光法（ＮＭＲ）法によって決定される、１分子当たり０．５～１．４個の間の重合性基を有することを意味する。

【００５１】

一実施形態において、二官能性オリゴマーおよび／または三官能性オリゴマーを追加的にまたは代替的に使用することができる。本明細書中で使用される場合、「二官能性」は

、例えばＮＭＲ法によって決定される場合、１分子当たり１．９５～２．０５個の間の重合性基を有することを意味する。同様に、「三官能性」は、本明細書において使用され、１分子当たり平均２．９５～３．０５個の重合性基を意味する。好ましい実施形態において、オリゴマー成分は、１．５～４．２、または１．８～３．８、または１．８～３．２、または１．８～２．８の平均（メタ）アクリレート官能価を有する１つ以上の反応性ウレタンオリゴマーを含むか、それから本質的になるか、またはそれからなる。一実施形態において、オリゴマー成分の平均（メタ）アクリレート官能価は、１．５～４．２、または１．８～３．８、または１．８～３．２、または１．８～２．８である。

【００５２】

好ましい実施形態において、組成物または配合物は、光ファイバ一次被覆として使用するための適切な架橋を促進するために二官能性またはそれ以上である少なくとも１つのオリゴマーを含有する。さらなる実施形態において、組成物または配合物は、異なる官能性を有する異なるオリゴマーの混合物、例えば、少なくとも１つの単官能性オリゴマーおよび少なくとも１つの二官能性オリゴマー、または少なくとも１つの単官能性オリゴマーおよび少なくとも１つの三官能性オリゴマー、または少なくとも１つの単官能性オリゴマー、少なくとも１つの二官能性オリゴマー、および少なくとも１つの三官能性オリゴマーを含有する。もちろん、本発明が適用される他の組み合わせも当業者によって想定され得る。

【００５３】

第１および第２の態様の多くの実施形態によれば、組成物または配合物は、１つより多いオリゴマーを含有する。第１の態様の実施形態において、光ファイバ一次被覆組成物は、（ａ）（ｉ）ヒドロキシ官能性またはチオール官能性主鎖化合物、（ｉｉ）イソシアネート化合物；および（ｉｉｉ）ヒドロキシ官能性エンドキャッパーの反応生成物である１つ以上のオリゴマーを含み、これにより、（ｉｉ）の（ｉ）に対するモル比は上記のように１．０以下であり、任意に、（ｂ）、（ａ）で言及されるもの以外の１つ以上のウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーも含む。第１の態様の実施形態において、（ａ）に記載の１つ以上のオリゴマーは、７０重量％～９９重量％、または８０重量％～９６重量％など、関連する組成物全体に対して大量に存在する。

【００５４】

１つ以上のオリゴマー（ａ）は、組成物全体にそのような多量に組み込まれるので、好ましくは光ファイバ被覆用途において十分な加工を可能にするのに十分に低い粘度を有するように構成される。上述のように、（ｉｉ）の（ｉ）に対する前述のモル比は、オリゴマー（ａ）のこの特性に有益に寄与し得る。代替的にまたは追加的に、１つ以上のオリゴマー（ａ）中に存在するウレタン結合の総数もまた、それに有益に寄与し得る。したがって、一実施形態において、（ａ）に記載のオリゴマーは、１分子当たり１．８～２．２個のウレタン結合を有する。第三に、本発明者らは驚くべきことに、一末端においてヒドロキシル基で終端されるようにオリゴマーを構成することによって、十分に低い粘度を有するオリゴマーを得ることができることを発見した。

【００５５】

第１の態様の他の実施形態において、１つ以上のオリゴマー（ｂ）は、好ましくは、関連する組成物全体に対して２９．９５重量％以下の量で存在する。１つ以上のオリゴマー（ｂ）はまた、（ｉ）ヒドロキシ官能性主鎖化合物、（ｉｉ）イソシアネート化合物、および（ｉｉｉ）ヒドロキシル官能性エンドキャッパーの反応生成物を含んでもよい。しかしながら、１つ以上のオリゴマー（ａ）とは対照的に、特定の実施形態によれば、１つ以上のオリゴマー（ｂ）は、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー（ｂ）において、（ｉｉ）中のイソシアネート基の数の（ｉ）中のヒドロキシル基の数に対するモル比が１．０超、または約１．５～約２．０である。

【００５６】

第２の態様の実施形態によれば、放射線硬化性配合物はまた、少なくとも２つの異なるオリゴマー（ａ）および（ｂ）を含み、これは、（ｂ）の（ａ）に対するモル比が、０．

０１～１．５、または０．０２～１．５、または０．０４～１．５、または０．０６～１．５、または０．０２～１．２、または０．０６～１．２、または０．０２～１．２、または０．０４～１、または０．０６～１、または０．０２～０．８、または０．０６～０．８、または０．０２～０．６、または０．０４～０．６、または０．０６～０．６で存在する。第２の態様による１つ以上のオリゴマー（ａ）は、０～５個のウレタン基、好ましくは０～３個のウレタン基、好ましくは１?３個のウレタン基、より好ましくは２個のウレタン基を有し、またテレケリックヒドロキシル基も有し、および７５０～２０，０００ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１０００ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１２５０ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１５００ｇ／ｍｏｌ、および／または最大で１８，０００ｇ／ｍｏｌ、または最大で１６，０００ｇ／ｍｏｌ、または最大で１５，０００ｇ／ｍｏｌのＭｎ値を有する単官能性テレケリック（メタ）アクリレートオリゴマーである。

【００５７】

一方、第２の態様によるオリゴマー（ｂ）は、少なくとも４個のウレタン基および７５０～１００，０００ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１０００ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１２５０ｇ／ｍｏｌ、または少なくとも１５００ｇ／ｍｏｌのＭｎ、または６０，０００ｇ／ｍｏｌ未満、または４０，０００ｇ／ｍｏｌ未満、または３０，０００ｇ／ｍｏｌ未満、または１０００～２０，０００ｇ／ｍｏｌ、または１５００～１５，０００ｇ／ｍｏｌのＭｎを有する１つ以上の二官能性または三官能性テレケリックウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーである。好ましい実施形態において、１つ以上のオリゴマー（ｂ）は、ポリエーテルオリゴマーである。

【００５８】

第１または第２の態様に含まれるかどうかにかかわらず、全オリゴマー含有量（（ａ）単独であるか、または存在する場合には（ｂ）も含むかどうかにかかわらず）は、そのようなオリゴマーまたは複数のオリゴマーが関連する組成物全体の重量に対して、非常に高いことが好ましい。一実施形態において、オリゴマーは、組成物全体の重量に対して、少なくとも６０重量％、または少なくとも６５重量％、または少なくとも７０重量％、または少なくとも８０重量％、または少なくとも９０重量％、または少なくとも９５重量％、または少なくとも９８重量％の量で存在する。

反応性希釈剤成分（ｃ）

【００５９】

本発明の第１の態様および／または第２の態様による組成物はまた、希釈剤成分（ｃ）；すなわち、１つ以上の特定の構造またはタイプを有する１つ以上の個々の希釈剤の集合体を含む。本明細書で使用される場合、「希釈剤」は、それが添加される、またはそれが関連する、より大きな組成物の粘性を低下させる物質を意味する。様々な希釈剤が、それらが関連する光ファイバ被覆組成物の流動性、ひいては加工性を最大にするために使用される。

【００６０】

それに関連する組成物の硬化性を最大にするために、希釈剤成分は、好ましくは反応性希釈剤を含むか、それからなるか、またはそれから本質的になる。本明細書の他の箇所に記載されるオリゴマー構成要素の適格性に関して特定されるように、「反応性」は、別の分子と化学反応、好ましくは重合反応を形成する能力を意味する。したがって、反応性化合物は、少なくとも１つの反応性または官能基を有すると言われる。このような反応性または官能基は、重合性基であることが好ましい。

【００６１】

希釈剤成分は、反応性希釈剤モノマーを含むか、それからなるか、またはそれから本質的になることがさらに好ましい。モノマーは、低相対分子量の分子であり、その構造は重合を受けることができ、それによって、高分子の必須構造に寄与する構成単位である。本明細書で使用される場合、成分は、約１０００ｇ／ｍｏｌ未満の数平均分子量（Ｍｎ）をさらに有する場合、モノマーとみなされる。一実施形態において、反応性希釈剤成分は、ＮＭＲ法によって測定して、約８６ｇ/ｍｏｌ(アクリル酸メチルのモル質量）～７５０

ｇ／ｍｏｌ、または１００ｇ／ｍｏｌ～３５０ｇ／ｍｏｌのＭｎを有する１つ以上の反応性希釈剤モノマーからなる。第２の態様による実施形態において、反応性希釈剤は、５００ｇ／ｍｏｌ未満のＭｎを有する。

【００６２】

本発明による希釈剤成分は、少なくとも１つの重合性基を有する反応性希釈剤モノマーを含むか、それから本質的になるか、またはそれからなる。好ましい実施形態において、反応性希釈剤モノマー成分は、平均して１つの重合性基を有する反応性希釈剤モノマーからなる。反応性希釈剤モノマーの重合性基は、好ましくは関連する反応性オリゴマー成分中に存在する重合性基と（共）重合することができる。

【００６３】

反応性希釈剤の重合性基は、任意の公知のタイプであってよい。しかしながら、一実施形態において、重合性基は、アクリレート基、アクリルアミド基、もしくはＮ－ビニルアミド基、またはそれらの任意の組み合わせを含むか、それらから本質的になるか、またはそれらからなることができる。反応性希釈剤は、好ましくは少なくとも１つの反応性オレフィン二重結合を含有するエチレン性不飽和重合性化合物である。

【００６４】

重合性基は、反応性希釈剤の長さに沿った任意の可能な位置に存在してもよい。しかしながら、好ましい実施形態において、重合性基は、重合性末端基を含むか、それから本質的になるか、またはそれからなる。

【００６５】

本発明による希釈剤成分は、本明細書の他の箇所で特定される定義と一致する任意の既知のタイプの化合物または物質を含むことができる。しかしながら、好ましい実施形態において、希釈剤成分は、１つの二重結合を含有する１つ以上の反応性希釈剤モノマーを含むか、本質的にそれからなるか、またはそれからなる。

【００６６】

１つの二重結合を含むそのような反応性希釈剤モノマーの典型的な例は、アルキルまたはヒドロキシアルキルアクリレート、例えば、メチル、エチル、ブチル、２－フェノキシエチル、２－エチルヘキシル、および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、メチルおよびエチルアクリレート、ラウリルアクリレート、エトキシル化ノニル－フェノールアクリレート、およびジエチレン－グリコール－エチル－ヘキシルアシレート（ＤＥＧＥＨＡ）である。これらのモノマーのさらなる例は、アクリロニトリル、アクリルアミド、Ｎ－置換アクリルアミド、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、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－ビニルアミド、例えばＮ－ビニルカプロラクタム、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンである。２つ以上の二重結合を含有するモノマーの例は、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、トリ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およびテトラアクリレート、ならびにビニルアクリレートである。

【００６７】

好ましい実施形態において、使用される場合、成分（ｃ）は、２－エチルヘキシルアクリレート、２－フェノキシエチルアクリレート、２－（２－エトキシエトキシ）エチルアクリレート、ｎ－ビニルピロリドン、ジメチルアクリルアミド、ｎ－ビニルカプロラクタム、エトキシル化２－フェノ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、ラウリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、エトキシル化ノニルフェノールアクリレート、トリデシルアクリレート、もしくはイソデシルアクリレート、またはそれらの組み合わせを含む。

【００６８】

好ましい実施形態において、希釈剤成分は、１つ以上の単官能性希釈剤モノマーを含む

か、本質的にそれからなるか、またはそれからなる。好ましい実施形態において、希釈剤成分は、（メタ）アクリルモノマーなどの官能性モノマーを含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になる。

【００６９】

前述の希釈剤のうちの１つ以上は、本発明が適用される技術分野において周知の方法に従って、使用される光ファイバ被覆プロセスに好適な関連する配合物の粘度を調整するために、任意の好適な量で本発明による組成物に使用することができ、単独で、または本明細書に列挙されるタイプのうちの１つ以上の組み合わせで選択することができる。一実施形態において、希釈剤成分は、放射線硬化性組成物の全重量に対して、２０重量％～８５重量％、または３０～８５重量％、または３０～８０重量％、または３０～７５重量％、または３０～７０重量％、または３０～６５重量％、または３０～６０重量％、または３０～５０重量％、または３５～８５重量％、または３５～７５重量％、または３５～６５重量％、または３５～５５重量％、または４０～８５重量％、または４０～７５重量％、または４０～６５重量％、または４０～５５重量％、または５０～８５重量％、または５０～７５重量％、または５０～６５重量％で存在する。

【００７０】

しかしながら、様々な好ましい実施形態において、組成物または配合物中に存在する低分子量成分の量を最小限にすることが望ましい。これは、そのような成分がそれらのより高い分子量のオリゴマー類似体よりも本質的により揮発性であり、塗布中に液体組成物から蒸発または分離するより大きな傾向を有するからである。そのような問題は、組成物が光ファイバ上への高速塗布および処理中に経験されるような、より高い温度に曝露され、維持される状況において特に深刻である。光ファイバ硬化プロセス中の揮発性物質の蒸発は、そのような揮発性成分が後にファイバ被覆プロセスが行われる管の内面上に凝縮または凝集するので、非常に望ましくない。より多くの成分が管表面上に付着することにつれて、それらは、光の一部が管表面に到達するのを妨げるので、光ファイバ被覆組成物を効率的に硬化させる放射源の能力を必然的に阻害する。これに加えて、そのような揮発性物質はチューブの内面を固めてしまうため、より頻繁に不便なプロセス停止洗浄操作を必要とする。本発明者らは驚くべきことに、上述のオリゴマー（ａ）および（ｂ）を含むことなどによって、本明細書に規定されるタイプの組成物または配合物を構築することによって、組成物中に存在する反応性希釈剤の量を低減することが可能であり、それでもなお十分な硬化速度、加工性、およびファイバ上の性能を維持することが可能であることを発見した。

【００７１】

したがって、好ましい実施形態において、成分（ｃ）は、それが関連する組成物または配合物の全重量に対して、４０重量％未満、または３０重量％未満、または２９．９５重量％以下、または３０重量％未満、または２０重量％未満、または１０重量％未満、または５重量％未満、または２重量％未満の量で存在する。さらに他の好ましい実施形態において、成分（ｃ）は、組成物または製剤中に全く存在しない。

光開始剤成分（ｄ）

【００７２】

第１および第２の態様によれば、組成物および／または配合物は、好ましくは光開始剤成分；すなわち、１つ以上の特定の構造またはタイプを有する１つ以上の個々の光開始剤の集合体を含む。光開始剤は、光の作用または光の作用と増感色素の電子励起との間の相乗作用によって化学的に変化して、ラジカル、酸、および塩基のうちの少なくとも１つを生成する化合物である。周知のタイプの光開始剤としては、カチオン性光開始剤およびフリーラジカル光開始剤が挙げられる。本発明の一実施形態によれば、光開始剤は、フリーラジカル光開始剤である。

【００７３】

一実施形態において、光開始剤成分は、１つ以上のアシルホスフィンオキシド光開始剤を含むか、それからなるか、またはそれから本質的になる。アシルホスフィンオキシド光

開始剤は公知であり、例えば米国特許第４３２４７４４号、４７３７５９３号、５９４２２９０号、５５３４５５９号、６０２０５２９号、６４８６２２８号、および６４８６２２６号に開示されている。光開始剤成分に使用するための好ましいタイプのアシルホスフィンオキシド光開始剤としては、ビスアシルホスフィンオキシド（ＢＡＰＯ）またはモノアシルホスフィンオキシド（ＭＡＰＯ）が挙げられる。より具体的には、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）または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）が挙げられる。

【００７４】

光開始剤成分はまた、α－ヒドロキシケトン光開始剤を任意に含むか、それからなるか、またはそれから本質的になることができる。例えば、好適な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－（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－オンおよび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。

【００７５】

別の実施形態において、光開始剤成分は、α－アミノケトン類、例えば２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－（４－モルホリニル）－１－プロパノン、２－ベンジル－２－（ジメチルアミノ）－１－［４－（４－モルホリニル）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－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノンまたは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；ベンゾフェノン類、例えば、ベンゾフェノン、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、２－ベンゾイル安息香酸メチル、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－ベンゾフェノンまたは３－メチル－４’－フェニル－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；および単量体または二量体フェニルグリオキシル酸エステル、例えば、メチルフェニルグリオキシル酸エステル、例えば５，５’－オキソ－ジ（エチレンオキシジカルボニルフェニル）または１，２－（ベンゾイルカルボキシ）エタンを含むか、それからなるか、またはそれから本質的になる。

【００７６】

光開始剤成分に使用するのにさらに好適な光開始剤としては、オキシムエステル類、例えば、米国特許第６，５９６，４４５号に開示されているものが挙げられる。光開始剤成分に使用するのに好適な光開始剤のさらに別のクラスとしては、例えばフェニルグリオキサレート類、例えば米国特許第６，０４８，６６０号に開示されているものが挙げられる。

【００７７】

別の実施形態において、光開始剤成分は、本明細書で上述されていない１つ以上のアルキル－、アリール－、またはアシル－置換化合物を含むか、それらからなるか、またはそれらから本質的になることができる。

【００７８】

別の実施形態によれば、組成物は、アルキル－、アリール－、またはアシル－置換化合物である光開始剤を含有することができる。一実施形態において、アルキル－、アリール－、またはアシル－置換光開始剤は、炭素（第１４族）基中の原子を有するか、またはそ

の原子を中心とする。このような場合、（放射線の吸収を介して）励起すると、光開始剤化合物中に存在する第１４族原子がラジカルを形成する。したがって、そのような化合物は、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、および鉛からなる群から選択される原子を有するか、またはそれを中心とするラジカルを生成し得る。一実施形態において、アルキル－、アリール－、またはアシル－置換光開始剤は、アシルゲルマニウム化合物である。そのような光開始剤は、Ｃｏｖｅｓｔｒｏ(Ｎｅｔｈｅｒｌａｎｄｓ)Ｂ.Ｖ.に譲渡されたＵＳ９７０８４４２に記載されており、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。既知の具体的なアシルゲルマニウム光開始剤としては、ベンゾイルトリメチルゲルマン（ＢＴＧ）、テトラアシルゲルマニウム、またはビスアシルゲルマノイル（Ｉｖｏｃｌａｒ Ｖｉｖａｄｅｎｔ ＡＧ，９４９４ Ｓｃｈａａｎ／ＬｉｅｃｈｔｅｎｓｔｅｉｎからＩｖｏｃｅｒｉｎ（登録商標）として市販されている）が挙げられる。

【００７９】

本発明による光開始剤は、単独で、またはブレンドとして１つ以上の組み合わせで使用することができる。好適な光開始剤ブレンドは、例えば、米国特許第６，０２０，５２８号および米国特許出願番号６０／４９８，８４８号に開示されている。一実施形態によれば、光開始剤成分は、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）および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または１：７の重量比での光開始剤ブレンドを含む。

【００８０】

別の特に好適な光開始剤ブレンドは、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および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または３：１：１６または４：１：１５または４：１：１６の重量比での混合物である。別の好適な光開始剤ブレンドは、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－プロパノンとの、例えば約１：３、１：４または１：５の重量比での混合物である。

【００８１】

前述の光開始剤のうちの１つ以上は任意の好適な量で、本発明の第１の態様による組成物中の光開始剤成分における使用のために使用することができ、単独で、または本明細書に列挙されるタイプのうちの１つ以上の組み合わせで選択することができる。好ましい実施形態において、光開始剤成分は、フリーラジカル光開始剤を含むか、それからなるか、またはそれから本質的になる。一実施形態において、光開始剤成分は、組成物の全重量に対して、約０．１重量％～約１０重量％、または約０．１重量％～約５重量％、または約１重量％～約５重量％の量で存在する。

添加剤（ｅ）

【００８２】

本発明の第１および第２の態様による組成物および／または配合物は任意に、添加剤成分；すなわち、１つ以上の特定の構造またはタイプを有する１つ以上の個別の添加剤の集合体を含む。添加剤はまた、典型的には、ガラス光ファイバへの改善された接着性、改善された貯蔵寿命、改善された被覆酸化および加水分解安定性などの特定の望ましい特性を達成するために、光ファイバ被覆に添加される。多くの異なるタイプの望ましい添加剤が存在し、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ておらず、それにもかかわらず、それらは望ましい効果を有するので、想定される実施形態に含まれる。

【００８３】

添加剤成分に使用するための添加剤の例としては、早期重合を防止することを意図した熱抑制剤が挙げられ、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、または立体障害フェノール類、例えば２，６－ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）－ｐ－クレゾールが挙げられる。暗所での貯蔵寿命は例えば、銅化合物、例えば、ナフテン酸銅、ステアリン酸銅またはオクタン酸銅、リン化合物、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または亜リン酸トリベンジル、第四級アンモニウム化合物、例えば、塩化テトラメチルアンモニウムまたは塩化トリメチルベンジルアンモニウムを使用することによって増加させることができる。

【００８４】

重合中に大気中の酸素を防ぐために、パラフィンまたは類似のワックス様物質などの添加剤を添加することができ；これらは、重合開始時に、ポリマー中でのそれらの低い溶解性のために表面に移動し、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も可能である。

【００８５】

さらなる潜在的に好適な添加剤としては、光安定剤が挙げられる。光安定剤としては、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、オキサルアミドまたはヒドロキシフェニル－ｓ－トリアジン型の周知の市販のＵＶ吸収剤が挙げられる。立体障害された比較的非塩基性のアミン光安定剤（ＨＡＬＳ）を使用して、または使用せずに、個々のそのような化合物またはそ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をベースにしている。ＵＶ吸収剤および立体障害アミンとしては、例えば以下のものが挙げられる：

【００８６】

２－（２－ヒドロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール類、例えば、既知の市販のヒドロキシフェニル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール類およびベンゾトリアゾール類、これらは、米国特許第３，００４，８９６号；３，０５５，８９６号；３，０７２，５８５号；３，０７４，９１０号；３，１８９，６１５号；３，２１８，３３２号；３，２３０，１９４号；４，１２７，５８６号；４，２２６，７６３号；４，２７５，００４号；４，２７８，５８９号；４，３１５，８４８号；４，３４７，１８０号；４，３８３，８６３号；４，６７５，３５２号；４，６８１，９０５号；４，８５３，４７１号；５，２６８，４５０号；５，２７８，３１４号；５，２８０，１２４号；５，３１９，０９１号；５，４１０，０７１号；５，４３６，３４９号；５，５１６，９１４号；５，５５４，７６０号；５，５６３，２４２号；５，５７４，１６６号；５，６０７，９８７号；５，９７７，２１９号；および６，１６６，２１８号に開示されており、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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－（２－（ω－ヒドロキシ－オクタ－（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－ｔ－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－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－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－２

Ｈ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－オクチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（３－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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－ｔ－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ｔ－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－α－クミルフェニル）－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－ｔ－ブチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾールおよび５－フェニルスルホニル－２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール。

【００８７】

別の例としては、２－ヒドロキシベンゾフェノン、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’－トリヒドロキシおよび２’－ヒドロキシ－４，４’－ジメトキシ誘導体が挙げられる。

【００８８】

さらに別の例示的なクラスには、置換および非置換の安息香酸のエステル類、例えば、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、オクチルフェニルサリチレート、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。

【００８９】

添加剤成分に使用するのに好適な追加の添加剤としては、光重合を促進する化合物、例えば、いわゆる光増感剤が挙げられ、これらはこれらが組み込まれる組成物のスペクトル感度をシフトさせるか、または広げる。光増感剤としては、特に、芳香族カルボニル化合物、例えば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および

３－アシルクマリン誘導体、並びに３－（アロイルメチレン）チアゾリン、並びにエオシン、ローダミンおよびエリスロシン染料が挙げられる。あるいは、非芳香族カルボニル化合物を使用してもよい。非芳香族カルボニルの例は、ジメトキシアントラセンである。

【００９０】

硬化手順は特に、着色された組成物を生成するか、または生成を促進する添加剤を使用することによって支援することができる。このような添加剤としては、二酸化チタンなどの顔料が挙げられ、熱条件下でフリーラジカルを形成する添加剤、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）などのアゾ化合物、トリアゼン、ジアゾスルフィド、ペンタザジエンまたはペルオキシ化合物、例えばヒドロペルオキシドまたはペルオキシカーボネート、例えばｔ－ブチルヒドロペルオキシドが挙げられ、米国特許第４，７５３，８１７号に記載されている。この目的のためのさらなる好適な物質としては、ベンゾピナコール化合物が挙げられる。

【００９１】

添加剤成分は、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、ポルフィリンもしくはアクリジン染料、および／または放射線によって切断することができるトリハロメチル化合物を含むことができる。このような添加剤は例えば、米国特許第５，２２９，２５３号に記載されている。

【００９２】

目的とする用途に応じて、他の従来の添加剤を使用してもよい。例としては、蛍光増白剤、充填剤、顔料、染料、湿潤剤またはレベリング助剤が挙げられる。厚く着色した被覆は、例えば、米国特許第５，０１３，７６８号に記載されているように、ガラスマイクロビーズまたは粉末ガラス繊維を含有することもできる。

【００９３】

一実施形態において、添加剤成分は、一次被覆の１つ以上の特性を向上させるために使用される１つ以上の様々な添加剤を含む。このような添加剤としては、酸化防止剤（Ｉｒｇａｎｏｘ　１０３５、チオジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、またはｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノンなど）、接着促進剤、阻害剤（アクリル酸など）、光増感剤、担体界面活性剤、粘着付与剤、触媒、安定剤、表面剤、および蛍光増白剤が挙げられる。

【００９４】

好ましい実施形態において、添加剤成分は、１つ以上の接着促進剤化合物を含むか、それからなるか、またはそれから本質的になる。接着促進剤は、ポリマー一次被覆と光ガラスファイバの表面との間の連結を提供する。加水分解性であるシランカップリング剤は、ガラス接着促進剤として使用されている。シランカップリング剤は、例えば、米国特許第４，９３２，７５０号に記載されている。一実施形態において、接着促進剤は、メルカプト基および／または複数のアルコキシ基を含有する加水分解性シラン化合物である。このような接着促進剤は公知であり、米国特許出願番号２００２００１３３８３に記載されており、その関連部分は参照により本明細書に組み込まれる。

【００９５】

一実施形態において、接着促進剤は、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、または３－トリメトキシシリルプロパン－１－チオールのうちの１つ以上を含む。あるいはシランカップリング基は、オリゴマー成分中のオリゴマー上で反応させることができ；そのような場合、シランカップリング基は添加剤としてではなく、オリゴマー成分の一部として考えられる。したがって、一実施形態において、接着促進剤は、オリゴマー接着促進剤、好ましくはウレタン基およびアクリレート基を有するものを含む。使用される場合、オリゴマーウレタンアクリレート接着促進剤は、好ましくは少なくとも２つのウレタン基を含み、テレケリックヒドロキシル基を含む単官能性テレケリックウレタンアクリレートオリゴマーの反応生成物であり、好ましくは、イソシアネートシラン接着促進剤またはヒドロキシ、メルカプトまたはアミノ官能性シランを有するジイソシアネートとの反応による。

【００９６】
前述の添加剤のうちの１つ以上は任意の好適な量で本発明による組成物中に使用することができ、単独で、または本明細書に列挙されるタイプのうちの１つ以上の組み合わせで選択することができる。望ましい実施形態においては、添加剤成分は、組成物の全重量に対して、約０重量％から４０重量％、または０重量％から３０重量％、または０重量％から２０重量％、または０重量％から１０重量％、または０重量％から５重量％、または０．０１重量％から４０重量％、または０．０１重量％から３０重量％、または０．０１重量％から２０重量％、または０．０１重量％から１０重量％、または０．０１重量％から５重量％、または０．１重量％から２重量％で存在する。別の実施形態によれば、添加剤成分は、放射線硬化性組成物全体の重量に対して、１重量％～４０重量％、または１重量％～３０重量％、または１重量％～２０重量％、または１重量％～１０重量％、または１重量％～５重量％で存在する。

【００９７】
上述のように、本発明の第１の態様の様々な実施形態に従って配合された組成物および第２の態様の配合物は、特定の望ましい特徴を有するように構成され得る。具体的には、そのような組成物および／または配合物は、低量の揮発性希釈剤を有することに加えて、十分に低い弾性率値を有するおよび／または速硬化性である硬化生成物を形成することができる。これは、そのような被覆および／または配合物を、マイクロベンド誘起減衰耐性および高いプロセス速度が望ましいか、または必要とされる光ファイバ被覆用途に有用なものにする。本明細書で使用されるように、マイクロベンド誘起減衰の代用指標は、貯蔵弾性率（Ｇ’）である。より低い弾性率の一次被覆組成物は、他の条件が同じであれば、マイクロベンド誘起減衰に対してより良好な耐性を付与することが知られている。さらに、本明細書で使用されるように、硬化速度の代用指標は、特定の被覆または配合物がその最終貯蔵弾性率値の３０％に達するのにかかる時間である。

【００９８】
したがって、様々な特定のさらなる実施形態において、第１の態様の実施形態のいずれかによる光ファイバー次被覆組成物、および／または第２の態様の実施形態のいずれかによる放射線硬化性配合物は、本明細書の他の箇所で特定されるプロセスおよび寸法に従ってフィルムに硬化されたとき、６００ｋＰａ未満、または１～５５０ｋＰａ、または１０～５００ｋＰａ、または３００ｋＰａ未満、または１～２００ｋＰａ、または１０～１５０ｋＰａの貯蔵弾性率（Ｇ’）を有するように構成される。

【００９９】
さらに、様々な他の特定のさらなる実施形態において、第１の態様の実施形態のいずれかによる光ファイバー次被覆組成物、および／または第２の態様の実施形態のいずれかによる他の放射線硬化性配合物は、本明細書の他の箇所で特定されるプロセスおよび寸法に従ってフィルムに硬化されたとき、貯蔵弾性率増加の３０％に達する時間が１．２秒未満、または１秒未満となるように構成される。

【０１００】
第１および／または第２の態様の組成物および／または配合物は、さらに好ましくは光ファイバ用途での使用および硬化プロセスに好適な粘度値を有する。したがって、さらに他の具体的なさらなる実施形態において、第１の態様の実施形態のいずれかによる光ファイバー次被覆組成物、および／または第２の態様の実施形態のいずれかによる放射線硬化性配合物は、少なくとも＞０．１パスカル秒（Ｐａ・ｓ）、または少なくとも０．２、または少なくとも０．５、または少なくとも１Ｐａ・ｓ、および／または１５Ｐａ・ｓ未満、または１２未満、または１０Ｐａ・ｓ未満；または１～１５Ｐａ・ｓ、または２～１２Ｐａ・ｓ、または３～１０Ｐａ・ｓの粘度を有するように構成され、ここで、粘度は、２５℃および２５００s^{-1}のせん断速度で測定される。

【０１０１】
本発明の第３の態様は、光ファイバを被覆するための方法であって、ガラス光ファイバを、好ましくはドロータワーを通して線引きすることによって、ガラス光ファイバを提供

する工程と；一次被覆組成物をガラス光ファイバの表面上に塗布する工程と；任意に、前記一次被覆組成物を少なくとも部分的に硬化させるのに十分なＵＶ光の線量を付与する工程と；二次被覆組成物を一次被覆組成物に塗布する工程と；紫外線を放出して前記一次被覆組成物および前記二次被覆組成物の硬化に影響を与えることができる少なくとも１つの放射線源に前記一次被覆組成物および前記二次被覆組成物を曝露して、光ファイバの表面上に硬化した一次被覆を形成し、硬化した一次被覆の表面上に硬化した二次被覆を形成する工程を含み；ここで、一次被覆組成物は、本発明の第１の態様または第２の態様の実施形態のいずれかによる組成物である、方法である。

【０１０２】

本発明の第４の態様は、被覆された光ファイバであって、ガラスコアおよび前記ガラスコアと接触して前記ガラスコアを取り囲むクラッド層と；被覆部分、前記クラッド層と接触して前記クラッド層を取り囲む一次被覆層をさらに含む前記被覆部分と；前記一次被覆層と接触して前記一次被覆層を取り囲む二次被覆層を備える、被覆された光ファイバである。この態様によれば、一次被覆層は、第１の態様または第２の態様の実施形態のいずれかによる放射線硬化性組成物の硬化生成物であり、一次被覆および二次被覆は、第３の態様の実施形態のいずれかに従って塗布および硬化される。

【０１０３】

第４の態様の一実施形態によれば、光ファイバは、コアと、クラッドと、外側環状クラッド領域に接触して取り囲む一次被覆と、二次被覆を備える。第４の態様のいくつかの実施形態によれば、コアは、純粋なシリカガラス（SiO_2）または純粋なドープされていないシリカガラスに対してガラスコアの屈折率を増大させる１つ以上のドーパントを有するシリカガラスを含む。核の屈折率を増加させるのに適したドーパントとしては、限定するものではないが、GeO_2、Al_2O_3、P_2O_5、TiO_2、ZrO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、および／またはこれらの組合せが挙げられる。

【０１０４】

クラッド層は、純粋なシリカガラス（SiO_2）、クラッドが「アップドープ」されている場合など、屈折率を増大させる１つ以上のドーパント（例えば、GeO_2、Al_2O_3、P_2O_5、TiO_2、ZrO_2、Nb_2O_5および／またはTa_2O_5）を有するシリカガラス、または内側のクラッドが「ダウンドープ」されている場合など、フッ素などの屈折率を低下させるドーパントを有するシリカガラスを含むことができ、ただし、コアの最大相対屈折率［Δ_{1MAX}］は、クラッドの最大相対屈折率［Δ_{4MAX}］よりも大きい。一実施形態によれば、クラッドは、純粋なシリカガラスでもある。

【０１０５】

第４の態様のいくつかの実施形態によれば、一次被覆は、１．５ＭＰａ未満、または１．０ＭＰａ未満、または０．６ＭＰａ未満、または０．５ＭＰａ未満、または０．３ＭＰａ未満、または０．１５～０．８ＭＰａ、および他の実施形態では０．２ＭＰａ未満のインサイチュ（またはファイバ上の）引張弾性率を有する典型的な一次被覆である。インサイチュ弾性率を記載するための方法は、当技術分野で周知であり、とりわけ、米国特許第７，１７１，１０３号および米国特許第６，９６１，５０８号に記載されており、これらの各々は、Ｃｏｖｅｓｔｒｏ（Ｎｅｔｈｅｒｌａｎｄｓ）Ｂ．Ｖ．に譲渡されている。一実施形態において、硬化した一次被覆は、－３５ｏＣ未満、または－４０ｏＣ未満、または－４５ｏＣ未満、および他の実施形態では－５０ｏＣ以下のインサイチュガラス転移点を有する。低いインサイチュ弾性率を有する一次被覆は、ファイバ中を伝播するモード間の結合機構であるマイクロベンディングを低減する。低インサイチュガラス転移温度は、ファイバが非常に低温の環境で展開されたときでさえ、一次被覆のインサイチュ弾性率が低いままであることを確実にする。

【０１０６】

一次被覆は、熱老化および加水分解老化の間、ガラスファイバに対する適切な接着性を維持し、さらに（必要であれば）スプライシング目的のためにガラスファイバから剥離することができる。一次被覆は典型的には２０～５０μｍ(例えば、約２５または３２．５

μｍ）の範囲の厚さを有し、２００μｍの繊維では、１５～２５μｍの範囲のより薄い厚さを有する。他の実施形態において、一次被覆は、好ましくは約４０μｍ未満、より好ましくは約２０～約４０μｍ、最も好ましくは約２０～約３０μｍの厚さを有する。

【０１０７】

二次被覆は一次被覆と接触し、それを取り囲む。二次被覆は例えば、分子が重合時に高度に架橋される被覆組成物の重合生成物である。一実施形態によれば、二次被覆は、８００ＭＰａ超、または１１１０ＭＰａ超、または１３００ＭＰａ超、または１４００ＭＰａ超、または１５００ＭＰａ超のインサイチュ引張弾性率を有することができる。高いインサイチュ弾性率を有する二次被覆は、ファイバ内を伝播するモード間の結合機構であるマイクロベンディングを低減する。

【０１０８】

他の実施形態によれば、二次被覆は高いインサイチュ弾性率（例えば、２５℃で約８００ＭＰａ超）および高いＴｇ（例えば、約５０℃超）を有する。他の好ましい実施形態において、インサイチュ二次弾性率は、約１０００ＭＰａ～約８０００ＭＰａ、より好ましくは約１２００ＭＰａ～約５０００ＭＰａ、最も好ましくは約１５００ＭＰａ～約３０００ＭＰａである。二次被覆のインサイチュＴｇは、好ましくは約５０℃～約１２０℃、より好ましくは約５０℃～約１００℃である。一実施形態において、二次被覆は、約４０μｍ未満、より好ましくは約２０～約４０μｍ、最も好ましくは約２０～約３０μｍの厚さを有する。

【０１０９】

外側（または第２の）被覆材料における使用に好適な材料、ならびにこれらの材料の選択に関する考慮事項は、当技術分野で周知であり、例えば、Ｃｈａｐｉｎの米国特許第４，９６２，９９２号および５，１０４，４３３号に記載されている。これらの代替として、Ｂｏｔｅｌｈｏらの米国特許第６，７７５，４５１号およびＣｈｏｕらの米国特許第６，６８９，４６３号に記載されているように、低オリゴマー含有量の被覆システムを用いて高弾性率の被覆も得られている。さらに、Ｓｃｈｉｓｓｅｌらによる米国特許出願公開番号２００７０１０００３９に記載されているように、非反応性オリゴマー成分が、高弾性率被覆を達成するために使用されている。二次被覆はまた、当技術分野で周知のように、インクを含んでもよい。そのような場合、二次被覆は、「着色二次被覆」と称され得る。

【０１１０】

被覆された光ファイバは代替的に、二次層上に配置された１つ以上の追加の層を備えていてもよい。最も注目すべきことに、このような層は、二次被覆とは別に塗布され、硬化される独立した「インク」層を含む。他の多層被覆システムが知られており、例えば、ＷＯ２０１７１７３２９６に開示されている。

【０１１１】

上述のようなファイバ用の一次および二次被覆、ならびに広帯域ＵＶランプを使用して硬化させるためのインクおよびマトリックス材料用の典型的な光ファイバ被覆を配合する方法は、当技術分野で知られている。この技術および関連する化学および試験方法の良好な議論は、Ｅｌｓｅｖｉｅｒによって出版されたＡ．ＭｅｎｄｅｚおよびＴ．Ｆ．Ｍｏｒｓｅによる「Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｆｉｂｅｒｓ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ」、（Ｃ）Ｅｌｓｅｖｉｅｒ　Ｉｎｃ．２００７の第４．６節～第４章末に見出すことができる。

【０１１２】

本発明の第３の態様の実施形態において、任意のタイプの光ファイバを使用することができる。しかしながら、好ましい実施形態において、被覆光ファイバは、１３１０ｎｍの波長で８～１０μｍのモードフィールド径、または１５５０ｎｍの波長で９～１３μｍのモードフィールド径、および／または２０～２００μｍ^{2}の実効断面積を有する。そのようなファイバは、より高いライン速度または処理速度を利用するこれらのファイバのための被覆プロセスに対する予想される需要を考慮すると、シングルモードファイバおよび／

または大実効断面積ファイバであり得る。しかしながら、マルチモードファイバのような他のファイバタイプも同様に使用することができる。

【０１１３】

本発明の第５の態様は、光ファイバケーブルであり、ここで、光ファイバは、本発明の第４の態様のいずれかの実施形態による少なくとも１つの光ファイバを備え、および／または光ファイバは、本発明の第１または第２の態様による組成物の硬化生成物であり、および／または光ファイバは、本発明の第３の態様によって被覆された。

【０１１４】

本発明の改善された組成物（およびそれから製造された被覆光ファイバ）は、本明細書において上記で特定された成分の選択によって配合することができ、さらに、本明細書における配合ガイドラインに従うことによって、ならびに以下の実施例において例示される実施形態においてとられる一般的なアプローチから外挿することによって、本発明が適用される分野の当業者によって容易に調整することができる。以下のそのような実施例は本発明をさらに説明するが、もちろん、その範囲を限定するものと決して解釈されるべきではない。

【実施例】

【０１１５】

これらの実施例は、本発明の実施形態を例示する。表１は、本実施例で使用される組成物の様々な成分を記載する。表２は、本実施例で使用されるオリゴマーを合成するために使用された、表１に記載される試薬の相対量を記載する。表３は、表２にそのように特徴付けられたオリゴマーのさらなる分析の概要を提供し、そのようなオリゴマーを分析する方法は、以下、本明細書にさらに記載される。

表１－配合成分

【０１１６】

【表１】

成分	化学的記述子	サプライヤー/メーカー
Lupranol 1100/1 (PPG1000)	二官能性ポリプロピレングリコール；分子量約１０００	Covestro
Arcol PPG 2000 (PPG2000)	二官能性ポリプロピレングリコール；分子量約２０００	Covestro
Acclaim 4200 (PPG4000)	二官能性ポリプロピレングリコール；分子量約４０００	Covestro
Acclaim 8200 (PPG8000)	二官能性ポリプロピレングリコール；分子量約８０００	Covestro
Acclaim 6320 N (PPG6000(トリオール))	三官能性ポリプロピレングリコール；分子量約６０００	Covestro
GI-3000 (HBP3000)	ビスヒドロキシ官能性水素化ポリブタジエン；分子量約３０００	NIPPPON SODA
Oxymer M112 (PC1000)	ビスヒドロキシ官能性ポリカーボネート；分子量約１０００	Perstorp
CAPA 2101A (PE1000)	ビスヒドロキシ官能性ポリエステル；分子量約１０００	Perstorp
DBP-C22 (PDMS3000)	α，Ω－ビスヒドロキシ官能性シリコーン；分子量約３０００	Gelest
TDI	トルエンジイソシアネート；ＣＡＳ５８４－８４－９	Covestro, BASF
IPDI	イソホロンジイソシアネート；ＣＡＳ４０９８－７１－９	
HEA	アクリル酸２－ヒドロキシエチル；ＣＡＳ８１８－６１－１	Nippon Shokubai
HEMA	メタクリル酸２－ヒドロキシエチル；ＣＡＳ８６８－７７－９	Nippon Shokubai
AMG	グリセロールアクリレートメタクリレート；ＣＡＳ４３３９３７－３８－３	TCI
KAoi	イソシアナトエチルアクリレート；ＣＡＳ１３６４１－９６－８	TCI Europe
アクリル酸	アクリル酸；ＣＡＳ７９－１０－７	Sigma-Aldrich
アクリル酸無水物	アクリル酸無水物；ＣＡＳ２０５１－７６－５	Sigma-Aldrich
BHT	ブチル化ヒドロキシトルエン（食品用)；ＣＡＳ０００１２８－３７－０	Lanxess, BASF
DBTDL	ジブチルスズジラウレート；ＣＡＳ７７－５８－７	Evonik
DMAP	４－（ジメチルアミノ）ピリジン；ＣＡＳ１１２２－５８－３	Sigma-Aldrich
Irganox 1520L	安定剤、４，６－ビス（オクチルチオメチル）－ｏ－クレゾール；ＣＡＳ １１０５５３－２７－０	BASF
BAPO	Irgacure 819, フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド；ＣＡＳ１６２８８１－２６－７	BASF

AgiSyn 2880 (EOEOA)	２－（２－エトキシエトキシ）エチルアクリレート；反応性希釈剤モノマーとして使用される	Covestro
nVC	Ｎ－ビニルカプロラクタム；反応性希釈剤モノマーとして使用される	Sigma-Aldrich

【０１１７】

オリゴマー１～１６の合成

まず、反応器を乾燥希薄空気でパージした。次に、以下の表２からの特定の量：最初に

、（１）ＢＨＴ（例えば、オリゴマー１について１．２８部）；次いで、（２）適用可能なイソシアネート（例えば、オリゴマー１について８４．２９部のＴＤＩ）、続いて、（３）アクリル酸（例えば、オリゴマー１について０．０８部）を、反応器（撹拌機、空気入口、滴下漏斗、および凝縮器を備えた）に充填した。充填後、反応器を４５℃に加熱した。次に、指定されたＤＢＴＤＬ触媒の半分（例えば、ＤＢＴＤＬ　０．０６ｇ）、続いてヒドロキシル官能性エンドキャップ（例えば、ＨＥＡ、オリゴマー１中に５６．０８部）を、撹拌しながら反応器に投入した。反応が始まるまで１時間待った後、温度を６０℃に上げた。６０℃で、ヒドロキシル官能性またはチオール官能性主鎖成分（例えば、オリゴマー１当たり６５０．００ｇでのＨＯ－ＰＰＧ$_{1000}$－ＯＨ）および触媒の第２の部分（例えば、０．０７ｇ）を添加し、その後、反応温度を８５℃に上げ、次いでさらに２時間維持した。

この２時間の反応時間後、イソシアネート（ＮＣＯ）含有量を電位差滴定装置により測定し、組成物の全重量に対して０．１％未満であることを確認した。イソシアネート含有量がこの値を下回らなかった場合、混合物を１５分間の追加の増分（再び８５℃で）で反応チャンバーに戻し、この工程を繰り返してイソシアネート含有量が所望の範囲内になるまでチェックした。最後に、得られた合成オリゴマーをゆっくりと冷却し、本明細書の他の箇所に記載の実験に使用するために排出した。

得られたオリゴマーは表２に示されるような理想化された構造を有し、オリゴマー１は以下の理想化された構造を有していた（ここで、「Ｔ」は、ジイソシアネート化合物の反応生成物を示し、「ＰＰＧ$_{1000}$」は、ポリオールＰＰＧ$_{1000}$の反応生成物を示し、「Ｈ－」は、ヒドロキシ官能性エンドキャッパーＨＥＡの反応生成物を示す）：

【０１１８】

［化１］

Ｈ－Ｔ－ＰＰＧ$_{1000}$－ＯＨ

【０１１９】

オリゴマー１６の注記：ワンポット合成を適用し、２つのオリゴマーを得た：８０％Ｈ－Ｔ－ＰＤＭＳ３０００－ＯＨ（ａ）＋２０％Ｈ－Ｔ－ＰＤＭＳ３０００－Ｔ－Ｈ（ｂ）

オリゴマー１７

まず、５００ｍｌの反応器を乾燥希薄空気でパージした。次いで、０．５部のＢＨＴ、０．０３部のアクリル酸、および３００部のＡｃｃｌａｉｍ　４２００を、反応器（撹拌機、空気入口、滴下漏斗、および凝縮器を備えた）に充填した。充填後、反応器を８５℃に加熱し、その温度で、０．０６部のＤＢＴＤＬを加えた。次に、１０．０７部の２－イソシアナトエチルアクリレートを、撹拌しながらゆっくり加え、さらに２時間８５℃に保ち、その後、ＮＣＯ含有量は０．１％未満であった。

得られたオリゴマーは、１個のウレタン基を有する以下の理想化された構造（式中、「Ａ」は、アクリレート基（すなわち、CH_2CHCO_2）を示す）を有していた：

【０１２０】

［化２］

Ａ－C_2H_4ＮＨＣ（Ｏ）Ｏ－ＰＰＧ$_{4000}$－ＯＨ

【０１２１】

オリゴマー１８

５００ｍｌの反応器（撹拌機、空気入口、滴下漏斗、および凝縮器を備えた）に、１００ｇのＡｃｃｌａｉｍ　ＰＰＧ４２００、０．２６ｇの４－（ジメチルアミノ）ピリジン、および１５０ｍｌのＴＨＦを充填した。次に、２．７３ｇのアクリル酸無水物を撹拌しながらゆっくり加えた。室温で４０時間攪拌した後、ＴＨＦを、ロータリー式を用いて蒸発させ、５０ｍｏｌのジクロロメタンを加え、反応混合物を飽和Na_2CO_3水溶液および水でそれぞれ洗浄した。Na_2SO_4で乾燥した後、ろ過し、ジクロロメタンを蒸発することにより、０個のウレタン基を有する以下の理想化された構造（ここで、「Ａ」は、アクリレート基（すなわち、CH_2CHCO_2）を示す）を有するオリゴマー１８を得た

：
【０１２２】
［化３］
Ａ－ＰＰＧ$_{4000}$－ＯＨ
【０１２３】
オリゴマー１９
このオリゴマーは、ＷＯ２０２１０２１９７１（ＷＯ２０２１０２１９７１中のオリゴマー１）に記載されているように、９５．３２部のＡｃｃｌａｉｍ　６３２０Ｎ、６．１５部のＨＥＡ、５０３部のＡｃｃｌａｉｍ　８２００　Ｎ、１８．９７部のＴＤＩ、０．３部のＤＢＴＤＬ、０．８２４部のＢＨＴ、０．２９部のアクリル酸、および１９０．４部のＳＲ４８９Ｄを用いて調製した。理想化された構造は以下の通りであった（式中、「Ｔ」は、ジイソシアネート化合物ＴＤＩの反応生成物を表し、「－Ｈ」は、ヒドロキシ官能性エンドキャッパーＨＥＡの反応生成物を表し、「ＰＰＧ$_{6000}$（トリオール）」は、ポリオールＡｃｃｌａｉｍ　６３２０Ｎの反応生成物を表す）：
【０１２４】
［化４］
ＰＰＧ$_{6000}$（トリオール）－（Ｔ－ＰＰＧ$_{8000}$－Ｔ－Ｈ）$_3$
【０１２５】
オリゴマーは、１２個のウレタン基を有していた。
オリゴマー２０
まず、反応器を乾燥希薄空気でパージした。次いで、０．２８ｇのＢＨＴ、１５０．７７ｇのオリゴマー３（Ｈ－Ｔ－ＰＰＧ$_{4000}$－ＯＨ）、および０．０２ｇのアクリル酸を反応器（撹拌機、空気入口、滴下漏斗、および凝縮器を備えた）に入れた。充填後、反応器を７５℃に加熱した。次いで、０．０３ｇのＤＢＴＤＬを加え、続いて８．６５ｇの３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネートを加え、その後、混合物をさらに２時間撹拌した。この２時間の反応時間後、イソシアネート（ＮＣＯ）含有量を電位差滴定装置により測定し、組成物の全重量に対して０．１％未満であることを確認した。イソシアネート含有量がこの値を下回らなかった場合、混合物を反応チャンバーに３０分間の追加の増分（再び８５℃で）で戻し、この工程を繰り返してイソシアネート含有量が所望の範囲内になるまでチェックした。最後に、得られた合成オリゴマーをゆっくりと冷却し、本明細書の他の箇所に記載の実験に使用するために排出した。得られたオリゴマーは、３個のウレタン基を有する以下の理想化された構造を有していた（式中、「Ｔ」は、ジイソシアネート化合物の反応生成物を示し、「Ｈ－」は、ヒドロキシ官能性エンドキャッパーＨＥＡの反応生成物を示す）：
【０１２６】
［化５］
Ｈ－Ｔ－ＰＰＧ$_{4000}$－ＯＣ（Ｏ）ＮＨＣ$_3$Ｈ$_5$Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$
【０１２７】
オリゴマー２１
このオリゴマーは、１３８．８７ｇのオリゴマー１７（Ａ－Ｃ$_2$Ｈ$_4$ＮＨＣ（Ｏ）Ｏ－ＰＰＧ$_{4000}$－ＯＨ）と７．３ｇの３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネートを使用したことを除き、前述のオリゴマー２０と同じ方法で合成した。得られたオリゴマーは、２個のウレタン基を有する以下の理想化された構造（式中、「Ａ」は、アクリレート基（すなわち、ＣＨ$_2$ＣＨＣＯ$_2$）を示す）を有していた：
【０１２８】
［化６］
Ａ－Ｃ$_2$Ｈ$_4$ＮＨＣ（Ｏ）Ｏ－ＰＰＧ$_{4000}$－ＯＣ（Ｏ）ＮＨＣ$_3$Ｈ$_6$Ｓｉ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$
【０１２９】
表２－オリゴマー合成

【０１３０】
【表２】

ポリマー	理想的な構造	イソシアネート (ii)	量 (g)	ヒドロキシル官能性エンドキャッパー (iii)	量 (g)	ヒドロキシ官能性またはチオール官能性主鎖(i)	量(g)	DBTDL	BHT	アクリル酸	ウレタン基の数
1	H-T-PPG$_{1000}$-OH	TDI	84.29	HEA	56.08	HO-PPG$_{1000}$-OH	650.00	0.13	1.28	0.08	2
2	H-T-PPG$_{2000}$-OH	TDI	53.31	HEA	35.56	HO-PPG$_{2000}$-OH	710.00	0.13	1.28	0.08	2
3	H-T-PPG$_{4000}$-OH	TDI	28.26	HEA	18.86	HO-PPG$_{4000}$-OH	750.70	0.15	1.28	0.08	2
4	H-T-PPG$_{8000}$-OH	TDI	14.19	HEA	9.46	HO-PPG$_{8000}$-OH	750.10	0.15	1.26	0.08	2
5	HEMA-T-PPG$_{4000}$-OH	TDI	22.61	HEMA	16.89	HO-PPG$_{4000}$-OH	600.10	0.12	1.03	0.07	2
6	AMG-T-PPG$_{4000}$-OH	TDI	22.62	AMG	27.81	HO-PPG$_{4000}$-OH	600.00	0.12	1.04	0.07	2
7	CapA-T-PPG$_{4000}$-OH	TDI	15.08	CapA	29.68	HO-PPG$_{4000}$-OH	400.00	0.09	0.72	0.04	2
8	H-T-PE$_{1000}$-OH	TDI	26.65	HEA	17.78	HO-PE$_{1000}$-OH	150.05	0.04	0.33	0.02	2
9	H-T-HPB$_{3000}$-OH	TDI	4.29	HEA	2.91	HO-HPB$_{3000}$-OH	100.00	0.02	0.18	0.01	2
10	H-I-PC$_{1000}$-OH	IPDI (I)	40.37	HEA	21.10	HO-PC$_{1000}$-OH	200.00	0.06	0.42	0.02	2
11	H-T-PPG$_{1000}$-T-H	TDI	142.95	HEA	95.42	HO-PPG$_{1000}$-OH	550.00	0.16	1.28	0.08	4
12	H-T-PPG$_{2000}$-T-H	TDI	97.54	HEA	65.18	HO-PPG$_{2000}$-OH	650.30	0.19	2.00	0.03	4
13	H-T-PPG$_{4000}$-T-H	TDI	52.76	HEA	35.43	HO-PPG$_{4000}$-OH	700.00	0.19	2.19	0.02	4
14	H-T-PPG$_{8000}$-T-H	TDI	31.5	HEA	21.00	HO-PPG$_{8000}$-OH	746.00	0.13	1.3	0.02	4
15	HEMA-T-PPG$_{4000}$-T-HEMA	TDI	41.47	HEMA	31.02	HO-PPG$_{4000}$-OH	550.31	0.14	1.02	0.06	4
16	20 H-T-PDMS$_{3000}$-T-H, 80 H-T-PDMS$_{3000}$-OH	TDI	4.39	HEA	2.99	HO-PDMS$_{3000}$-OH	99.91	0.02	0.17	0.01	20% 4 80% 2

17	A-C_2H_4NHC(O)O-PPG_{4000}-OH	上に記載されている
18	A-PPG_{4000}-OH	上に記載されている
19	PPG_{6000}(トリオール)-(T-PPG_{8000}-T-H)$_3$	上に記載されている
20	H-T-PPG_{4000}-OC(O)NH$C_3H_5Si(OC_2H_5)_3$	上に記載されている
21	A-C_2H_4NHC(O)O-PPG_{4000}-OC(O)NH$C_3H_5Si(OC_2H_5)_3$	上に記載されている

【０１３１】
表３－さらなるオリゴマーの特徴付け
特に指定のない限り、すべての単位はキロダルトンである。
【０１３２】

【表３】

オリゴマー	理想的な構造	Mn Theo (g/mol)	Mn	Mw	Mz	dn/dc (mL/g)	Tg onset (°C)	Tg midpoint (°C)
1	H-T-PPG$_{1000}$-OH	1290	2.1	2.4	3.1	0.0638	-58.1	-55.1
2	H-T-PPG$_{2000}$-OH	2290	2.8	3.3	4.2	0.0578	-62.7	-60.3
3	H-T-PPG$_{4000}$-OH	4290	6.6	7.9	11.5	0.0507	-66.0	-64.5
4	H-T-PPG$_{8000}$-OH	8290	9.7	11.5	14.0	0.0490	-67.7	-66.4
5	HEMA-T-PPG$_{4000}$-OH	4304	5.2	6.2	8.2	0.0532	-66.1	-64.3
6	AMG-T-PPG$_{4000}$-OH	4388	6.5	8.5	17.1	0.0512	-65.4	-63.7
7	CapA-T-PPG$_{4000}$-OH	4519	5.1	5.9	6.9	0.0542	-66.1	-64.8
8	H-T-PE$_{1000}$-OH	1290	1.7	2.0	2.3	0.0843	-52.3	-49.4
9	H-T-HPB$_{3000}$-OH	3290	4.8	7.6	23.7	0.0809	-39.3	-36.9
10	H-I-PC$_{1000}$-OH	1290	1.7	2.2	2.9	0.0710	-11.6	-8.4
11	H-T-PPG$_{1000}$-T-H	1580	2.0	2.6	3.7	0.0754	-40.2	-36.5
12	H-T-PPG$_{2000}$-T-H	2580	2657	3.3	3.9	0.0659	-53.2	-49.5
13	H-T-PPG$_{4000}$-T-H	4580	7516	8.8	11.5	0.0551	-61.0	-59.0
14	H-T-PPG$_{8000}$-T-H	8580	12760	16.1	21.3	0.0517	-64.9	-63.3
15	HEMA-T-PPG$_{4000}$-T-HEMA	4608	5633	6.8	8.1	0.0550	-60.8	-58.8
16	20 H-T-PDMS$_{3000}$-T-H, 80 H-T-PDMS$_{3000}$-OH	3580, 3290	3920	4.5	6.1	0.0474	<-70	
17	A-C_2H_4NHC(O)O-PPG$_{4000}$-OH	4141	4685	5.7	9.1	0.0477	-68.1	-67.0
18	A-PPG$_{4000}$-OH	4056	5298	5.9	8.3	0.0465	-69.8	-69.3
19	PPG$_{6000}$(トリオール)-(T-PPG$_{8000}$-T-H)$_3$	31392	29440	68.3	13.2	0.0518	<-70	

20	H-T-PPG$_{4000}$-OC(O)NHC$_3$H$_5$Si(OC$_2$H$_5$)$_3$	4537	6782	11.4	39.5	0.0508	-65.3	-63.8
21	A-C$_2$H$_4$NHC(O)O-PPG$_{4000}$-OC(O)NHC$_3$H$_5$Si(OC$_2$H$_5$)$_3$	4388	4987	10.1	47.6	0.0475	-67.6	-66.8

【０１３３】
ＳＥＣ特性評価
【０１３４】
種々の反応性オリゴマーを合成した後、Ｄ５２９６－１１：「Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄ ｆｏｒ Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｗｅｉｇｈｔ Ａｖｅｒａｇｅｓ ａｎｄ Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｗｅｉｇｈｔ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ ｏｆ Ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ ｂｙ Ｈｉｇｈ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｓｉｚｅ－Ｅｘｃｌｕｓｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ」 ＡＳＴＭ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ、Ｗｅｓｔ Ｃｏｎｓｈｏｈｏｃｋｅｎ、ＰＡ、（２０１１）に準拠したサイズ排除クロマト

グラフィー（ＳＥＣ）法で評価した。さらに、ＡＳＴＭ ｎｏｒｍ Ｄ ５２２６－９８：「Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｐｒａｃｔｉｃｅ ｆｏｒ Ｄｉｓｓｏｌｖｉｎｇ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ」 ＡＳＴＭ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ、Ｗｅｓｔ Ｃｏｎｓｈｏｈｏｃｋｅｎ、ＰＡ、（２０１０）が、ポリマー分析に適した溶媒の定義を容易にするために使用された。

【０１３５】

具体的には、全てのサイズ排除クロマトグラフィー測定は、ＲＩ検出器、Ｗｙａｔｔ ｍｉｃｒｏＤａｗｎ多角度光散乱装置およびＷｙａｔｔ ｍｉｃｒｏＶｉｓｃｏＳｔａｒ毛細管ブリッジ差圧粘度計を備えたＷａｔｅｒｓ ＡＰＣ（高度なポリマークロマトグラフィー）システムで実施した。クロマトグラフィー分離のために、カラム：４．６ｘ７６ｍｍ、Ａｃｑｕｉｔｙ ＡＰＣ ＸＴ ４５０ ２．５μｍ、１２５ ２．５μｍ、４５ １．７μｍを使用した。検出器およびカラムは、４０℃で操作した。ＳＥＣを実施する前に、それぞれのポリマーを、１重量％の酢酸を含有するテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）中に１．０～１．５ｍｇ／ｍｌの範囲の濃度で溶解した。このＴＨＦ溶液を、流速０．５ｍｌ／分でＳＥＣ分析における溶離剤としても使用した。

【０１３６】

溶解完了後、モル質量およびモル質量分布を、屈折率、示差粘度、および直角光散乱信号を使用する上記三重検出法を用いて決定した。分子量平均およびモル質量分布の計算のために、約０．０７ｍｌ／ｇの屈折率増分（ｄｎ／ｄｃ）を使用した。具体的には、オリゴマー１～２１のｄｎ／ｄｃ値を、それに応じて決定し、本明細書の表３に、ミリリットル／グラムの単位で報告する。屈折率増分および分子量平均、ならびにモル質量分布を、全屈折率クロマトグラムの積分によって決定した。ＩＶ－ＤＰシグナルをさらに用いて、積分限界を設定した。カラムからの試料の回収率は、９５～１０５％であり、これはサイズ排除クロマトグラフィーで得られる典型的な値である。

【０１３７】

上記の方法を用いて、Ｍｎ、Ｍｗ、Ｍｚ、およびｄｎ／ｄｃの値を記録し、報告した。

オリゴマーＴｇ

【０１３８】

合成したオリゴマーのガラス転移温度（Ｔｇ）をＭｅｔｔｌｅｒ Ｔｏｌｅｄｏ ＤＳＣ３＋示差走査熱量計で測定した。－８０℃～８０℃の温度範囲を採用した。その結果、－７０°Ｃより高いＴｇ値のみが確実に決定された。評価は、１０℃／分の加熱速度を用いて、２番目の加熱曲線の1次導関数でＳｔａｒｅソフトウェアを用いて実行した。

配合物１～４４

【０１３９】

以下の表４に記載される配合物の各々は、Ｓｐｅｅｄｍｉｘｅｒ（商標）と共に使用するのに適した５０ｍｌの混合カップを使用することによって、従来の方法によって調製された。具体的には、１重量部の光開始剤ＢＡＰＯおよび０．２５重量部のＩｒｇａｎｏｘ １５２０Ｌを、以下の表４に特定される成分の量に添加し、各配合物について合計１０ｇを得た。次いで、コップを閉じ、Ｓｐｅｅｄｍｉｘｅｒ（商標）ＤＡＣ１５０ＦＶＺ中で３０秒間激しく混合し、停止し、同じ方法で３０秒間再度混合した。

【０１４０】

これらの試料を、それぞれの配合物の粘性、$T_{30\%,\text{弾性率 最大}}$、および最大Ｇ’をそれぞれ決定するために、以下に記載の方法に従って試験した。粘度の値はパスカル秒（Ｐａ・ｓ）で報告され、小数点以下２桁に四捨五入され、$T_{30\%,\text{弾性率 最大}}$を秒単位で表示され、小数点以下２桁に四捨五入される。最大Ｇ’は、キロパスカル（ｋＰａ）で報告され、最も近い整数単位に丸められる。これらの測定された特性の値を以下の表４に報告する。

粘度

配合物の粘度をＢｒｏｏｋｆｉｅｌｄ ＣＡＰ １０００で、７５０ｒｐｍで測定し、３０秒後に記録した。測定は、２５℃、せん断速度２５００s^{-1}で３回行った（その平

均値を下の表４に示す）。

最大弾性率（Ｇ’）および$T_{30\%}$，弾性率　最大値の測定

【０１４１】

最大弾性率（Ｇ’）の値は、本明細書に記載の以下の手順に従って決定した。この手順で使用したハードウェア／装置は以下の通りであった：

レオメーター＋付属品

・　ＡＲＥＳＧ２－レオメーター（メーカー：ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）
・　ＡＰＳ温度制御装置（Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｐｅｌｔｉｅｒ　Ｓｙｓｔｅｍ）
・　ＡＰＳ　Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｆｌａｔ　Ｐｌａｔｅ（下部ジオメトリ）
・　ＡＲＥＳＧ２　ＵＶ硬化アクセサリ（上部プレート固定具、ＵＶ遮光バック＆アクセスドア、コリメート光学レンズ）
・　Φ２０mmアクリルプレート、ＵＶ硬化オプション上部プレート固定具（上部ジオメトリ）付きΦ
・　シルバーラインＵＶ放射計、ＵＶ光センサ（較正されていない）、ＵＶセンサジオメトリ、および使い捨てプレートホルダ

ＵＶ光源等

・　３８５ｎｍ　ＬＥＤおよび装着した８mmレンズと組み合わせたＯｍｎｉｃｕｒｅ　ＬＸ５００
・　Ｍｏｅｌｌｅｒ　Ｅａｓｙ　４１２－ＤＣ－ＴＣ　コントロールリレー（トリガボックス）
・　ＵＶ　Ｐｏｗｅｒ　Ｐｕｃｋ　ＩＩ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔａｔｉｏｎ　＆　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、校正済み）

【０１４２】

次に、上述のハードウェアを、以下に従ってセットアップし、配置した。まず、ＡＲＥＳＧ２レオメーター（ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）でＵＶ硬化測定を行った。レオメーターは、ＡＰＳ温度制御装置、下部ジオメトリとしてのＡＰＳ　Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｆｌａｔ　ＰｌａｔｅおよびＡＲＥＳＧ２　ＵＶ硬化オプションを備えていた。使用した上部ジオメトリは、直径２０mmのアクリルプレートと組み合わせたＡＲＥＳＧ２　ＵＶ硬化オプションからの上部プレート固定具であった。ＵＶ光源として、Ｏｍｎｉｃｕｒｅ　ＬＸ５００スポット硬化システムを３８５ｎｍのＬＥＤ（８mmレンズ）と組み合わせて使用した。次いで、３８５ｎｍのＬＥＤをＡＲＥＳ　Ｇ２　ＵＶ硬化アクセサリのコリメート光学レンズに挿入した。コリメートレンズを光シールドに固定し、上部ＵＶジオメトリミラーに位置合わせし、位置合わせネジを締めた。３８５ｎｍのＵＶ－ＬＥＤを収容するために、コリメートレンズの元の５mmの光ガイドホルダー部分の直径を１２mmに増大させた。

【０１４３】

次に、Ｏｍｎｉｃｕｒｅ　ＬＸ５００スポット硬化システムを、Ｍｏｅｌｌｅｒ　Ｅａｓｙ　４１２－ＤＣ－ＴＣ　Ｃｏｎｔｒｏｌ　Ｒｅｌａｙを介してＡＲＥＳＧ２のＤＩＧＩＴＡＬ　Ｉ／Ｏコネクタに接続した。制御リレーは、ＵＶ光源のためのトリガボックスとして機能した。トリガの遅延時間は１．５秒に設定され、これは、ＡＲＥＳＧ２上の弾性率測定のデータ収集の開始後、１．５秒の遅延で３８５ｎｍのＵＶ－ＬＥＤが自動的にスイッチオンされたことを意味する。光強度を９５％に設定し、ＵＶ光の持続時間を１２８秒に固定した。

【０１４４】

ＵＶ光のアライメント：アライメントは、ＡＰＳ温度制御ユニットの設置前に行った。ＵＶセンサジオメトリは、使い捨てプレートホルダに取り付けられ、下部ジオメトリとして設置された。Ｓｉｌｖｅｒｌｉｎｅ　ＵＶ放射計に接続されたＵＶ光センサは、ＵＶセンサジオメトリの外側の穴に配置された。約１００グラムの軸方向の力を加えることによって、ＵＶ光センサの上部に上部ジオメトリを配置した。次いで、連続した各測定の間に下部ジオメトリを約９０°回転させることによって、４つの位置で光強度を測定した。各

点で可能な限り等しい光分布を達成するために、コリメートレンズのアライメントは、光シールド上のアライメントネジを用いて調整された。４つの異なる位置における光強度の差は、１０％未満に維持された。

【０１４５】

光強度の測定：ＲＴ－ＤＭＡ測定の前に、較正されたＵＶ　Ｐｏｗｅｒ　Ｐｕｃｋ　ＩＩを用いてＵＶ強度を測定した。これを達成するために、ＵＶ　Ｐｏｗｅｒ　Ｐｕｃｋ　ＩＩのセンサを、アクリルプレートの表面がセンサ表面を完全に覆った状態で、上部プレート固定具内の２０ｍｍアクリルプレートの表面の真下に配置した（距離＜０．５ｍｍ）。次に、Ｏｍｎｉｃｕｒｅ　ＬＸ５００　ＵＶ源（強度値を９５％に設定）を手動で１０秒間オンにした。この１０秒間に、ＵＶ　Ｐｏｗｅｒ　Ｐｕｃｋ　ＩＩ機器を用いてＵＶＡ２強度（すなわち、３８０～４１０ｎｍの波長の間の放射）を測定した。測定されたＵＶＡ２の強さは６０～７０ｍＷ／ｃｍの^{2}であると決定され、実際の値は６７ｍＷ／ｃｍ^{2}と記録された。

【０１４６】

実際の遅延時間の決定：測定を開始するとき、データサンプリングの開始とＵＶ照射の開始との間に遅延があった。Ｍｏｅｌｌｅｒ　Ｅａｓｙ　４１２－ＤＣ－ＴＣ　Ｃｏｎｔｒｏｌ　Ｒｅｌａｙの設定において、遅延は１．５秒に設定されており、これはデータサンプリングの開始から１．５秒後にＵＶ照射が開始されたことを意味する。

【０１４７】

光依存抵抗（ＬＤＲ）およびオシロスコープ（ＰｉｃｏＳｃｏｐｅ　３４２４）を用いて、１．５１９秒の実際の遅延時間を測定した。１．５１９秒の遅延時間は、０．００４秒の標準偏差を有する１０回の個々の測定値の平均値であった。

【０１４８】

ＲＴ－ＤＭＡ測定：次いで、温度制御デバイスとしてＡｄｖａｎｃｅｄ　Ｐｅｌｔｉｅｒ　Ｓｙｓｔｅｍと対になったＡＲＥＳＧ２レオメーター、ＡＰＳ　Ｆｌａｔ　Ｐｌａｔｅ、およびＡＲＥＳＧ２　ＵＶ硬化アクセサリーセットアップを使用して、ＲＴ－ＤＭＡ　ＵＶ硬化測定を実施した。ＵＶ光源として、Ｏｍｎｉｃｕｒｅ　ＬＸ５００に接続された８ｍｍレンズを備えた３８５ｎｍ　ＬＥＤを使用した。

【０１４９】

サンプル装填：各サンプルを装填する前に、底板の温度を５０℃に設定した。５０℃に達したとき、上部プレート（厚さ２０ｍｍのアクリルプレート）の表面を２００～４００ｇの軸力を加えて下部プレートに接触（０ｍｍの隙間）させ、上部平行プレートを５０℃の設定温度に平衡させた。システムは、最初の接触後少なくとも５分間、その温度をさらに平衡化させた。次に、周知の方法に従ってゼロフィクスチャ手順を実行し、ギャップ＝０位置を決定した。ギャップ＝０の位置を決定した後、上部プレートを１０ｍｍ離れた位置に移動させた。次に、それぞれのサンプルの一部を、小さなヘラの先端で下部プレートの中心に移し、その後、上部ジオメトリをギャップ＝０．１２０ｍｍの位置まで下げた。サンプルの量は、上部ジオメトリが減少したギャップまで下げられた後、上部平行プレートの全周を覆うギャップの外側に過剰量が押し出されることを確実にするのに十分でなければならなかった。次に、ギャップの外側に移動していた余分なサンプルを除去し、上部ジオメトリをさらに測定位置まで下げた（ギャップ＝０．１００ｍｍを有する）。測定位置に装填した状態で、サンプルの温度を５０℃に平衡化させた。最後に、サンプル温度が４９．９０～５０．１０℃の間で安定して測定された場合、トリガボックス（Ｍｏｅｌｌｅｒ　Ｅａｓｙ　４１２－ＤＣ－ＴＣ）を起動し、ＴＲＩＯＳソフトウェアパッケージによって提供されるインターフェースおよび相互接続を使用することによって、測定プロセスが開始される。

【０１５０】

測定：実際のＵＶ硬化ＲＴ－ＤＭＡ測定は、５０℃で行われるいわゆる「高速サンプリング」測定であった。すなわち、ひずみ１％、回転速度５２．３６ｒａｄ／ｓ、1秒あたり５０ポイントの測定頻度（つまり、連続する各測定ポイント間の間隔は０．０２０秒）

で、５０℃で１２８秒間行われた振動高速サンプリングでした。

【０１５１】

その後、測定は、ＴＲＩＯＳソフトウェアの開始ボタンを介して開始された。データサンプリングが開始されると、レオメーターは制御リレーに信号を送信し、制御リレーは次にＯｍｎｉｃｕｒｅ　ＬＸ５００　ＵＶ光源を作動させて、データサンプリングの開始後、前述の１．５１９秒の遅延でそれぞれのサンプルを照射する。サンプルは上述のように、１２８秒間の高速サンプリングデータコレクション中に、３８５ｎｍのＵＶ光（強度６０～７０ｍＷ／ｃｍ^2）で照射された。測定終了後、ＴＲＩＯＳデータファイルをＭｉｃｒｏｓｏｆｔ　Ｅｘｃｅｌにエクスポートした。次いで、サンプルを取り出し、その後、プレートをエタノールで完全に洗浄し、その後、次のサンプルを装填した。

【０１５２】

データ分析：上述のように、ＴＲＩＯＳデータはＭｉｃｒｏｓｏｆｔ　Ｅｘｃｅｌにエクスポートされた。Ｅｘｃｅｌを用いてグラフをプロットし、以下に記載するように、試験した配合物の硬化速度性能の特徴付けのための様々なパラメータを計算した。グラフは、ＵＶ時間の関数として貯蔵弾性率（Ｇ’）（ＵＶ時間は、各データポイントについての実際の時間から遅延時間（１．５１９ｓ）を減算して計算された）、ＵＶ時間の関数としての相対貯蔵弾性率（ｒｅｌ　Ｇ’）（ｒｅｌ　Ｇ’は、特定のＵＶ時間で測定されたＧ’値と硬化測定中に得られた最大Ｇ’値の商によって計算された）に対応するグラフを含んでいた。Ｇ’グラフの観察された最大値は、１１０～１２０秒の間のＧ’値の平均をとることによって決定され、以下の表４において、「最大Ｇ’」による見出しの列に報告される。試験時間中に完全に硬化しなかったサンプルについては、この列には「ＮＦＣ」という表示が付いており、採用された試験手順および時間制限では、最大Ｇ’を達成できなかったことを示している。

【０１５３】

一方、特性パラメータは、（１）総貯蔵弾性率（Ｇ’）増加の３０％に達するまでの時間、および（２）平均Ｇ’１１０～１２０ｓ（硬化測定の終わりに向かう６つのデータポイントの平均貯蔵弾性率値）を含んだ。それぞれの配合物の（１）の結果は、以下の表４のＴ$_{３０\%，弾性率　最大}$の表題欄に報告されている。

表４

全ての量は重量部である。

【０１５４】

【表４】

配合物	成分 1	量	成分 2 (オリゴマー (a))	量	成分 3 (および 4)	量	粘度	$T_{30\%,弾性率最大}$	最大 G’
1	オリゴマー 13	90			EOEOA	10	3.62	0.42	678
2	オリゴマー 13	80			EOEOA	20	1.67	0.50	523
3	オリゴマー 13	70			EOEOA	30	0.73	0.58	481
4	オリゴマー 13	30			EOEOA	70	0.03	1.24	166
5	オリゴマー 13	20			EOEOA	80	<0.02	1.49	117
6	オリゴマー 13	10			EOEOA	90	<0.02	1.68	102
7	オリゴマー 13	100					9.07	0.37	624
8	オリゴマー 13	90	オリゴマー 3	10			8.28	0.39	539
9	オリゴマー 13	80	オリゴマー 3	20			7.48	0.40	460
10	オリゴマー 13	70	オリゴマー 3	30			6.82	0.40	414
11	オリゴマー 13	60	オリゴマー 3	40			6.19	0.44	297
12	オリゴマー 13	50	オリゴマー 3	50			5.59	0.44	270
13	オリゴマー 13	40	オリゴマー 3	60			5.05	0.43	234
14	オリゴマー 13	30	オリゴマー 3	70			4.51	0.44	172
15	オリゴマー 13	20	オリゴマー 3	80			4.14	0.45	126
16	オリゴマー 13	10	オリゴマー 3	90			3.46	0.49	78
17	オリゴマー 11	10	オリゴマー 3	90			3.79	0.46	64
18	オリゴマー 12	10	オリゴマー 3	90			3.43	0.46	65
19	オリゴマー 14	10	オリゴマー 3	90			4.08	0.50	60
20	オリゴマー 20	10	オリゴマー 3	90			4.26	0.69	35
21	オリゴマー 13	10	オリゴマー 1	90			2.98	0.40	215
22	オリゴマー 13	10	オリゴマー 2	90			2.77	0.40	190
23	オリゴマー 13	10	オリゴマー 3	90			3.46	0.49	78
24	オリゴマー 13	10	オリゴマー 4	90			7.28	0.56	31
25	オリゴマー 15	10	オリゴマー 3	90			3.47	0.66	53
26	オリゴマー 13	10	オリゴマー 8	90			>10	0.41	540
27	オリゴマー 13	10	オリゴマー 9	90			>10	0.81	85
28	オリゴマー 13	10	オリゴマー 10	90			>10	2.03	424
29	オリゴマー 16	100					測定不能	0.43	7
30	オリゴマー 13	10	オリゴマー 5	90			3.71	2.98	48
31	オリゴマー 13	10	オリゴマー 6	90			4.57	0.63	139
32	オリゴマー 13	10	オリゴマー 7	90			4.11	0.80	43
33	オリゴマー 13	10	オリゴマー 17	90			1.83	0.70	130
34	オリゴマー 13	10	オリゴマー 18	90			1.44	1.11	429
35	オリゴマー 14	5	オリゴマー 4	80	EOEOA	15	2.26	1.01	21
36	オリゴマー 14	5	オリゴマー 4	80	DMA	15	1.89	0.49	121
37	オリゴマー 14	10	オリゴマー 4	80	DMA	10	2.83	0.42	86
38	オリゴマー 19	5	オリゴマー 4	80	EOEOA	15	2.38	1.08	15

39	オリゴマー 13	10	オリゴマー 3	89	nVC	1	3.18	0.36	98
40	オリゴマー 13	10	オリゴマー 3	85	nVC	5	2.5	0.22	109
41	オリゴマー 13	10	オリゴマー 3	70	EOEOA nVC	19 1	0.8	0.64	78
42	オリゴマー 13	10	オリゴマー 3	70	EOEOA nVC	15 5	0.84	0.36	85
43	オリゴマー 13	10	オリゴマー 3	70	オリゴマー 20	20	4.07	0.47	100
44	オリゴマー 13	10	オリゴマー 3	70	オリゴマー 21	20	3.37	0.50	107

【０１５５】
結果の考察
【０１５６】
見て分かるように、本発明の様々な態様による組成物は、それらを光ファイバ被覆用途、特に光ファイバ一次被覆としての使用に特に好適なものにする特性を有する傾向がある。第一に、反応性希釈剤（ＥＯＥＯＡ、ＤＭＡ、および／またはｎＶＣが上記の実施例において使用される）を少量含むか、または全く含有しない組成物が、他の全ての条件が同じであれば、揮発性含有量が最小化されるという点で、光ファイバ被覆用途における使用のためにより好ましいことが明らかである。
【０１５７】
さらに、そのような低揮発分含有量を有する組成物は、特に硬化スピード（低$T_{30\%,\text{弾性率 最大}}$値で測定され、特に１．２秒未満、より好ましくは１．０秒未満）、低弾性率（低Ｇ値で測定され、特に６００ｋＰａ未満、より好ましくは５００ｋＰａ未満、より好ましくは４００ｋＰａ未満、より好ましくは３００ｋＰａ未満）、および／または低粘度（特に９パスカル秒未満、より好ましくは５パスカル秒未満）の点で、光ファイバ被覆用途における使用のためのさらなる適合性を示すように、様々に異なる方法で構成することができることが示されている。
【０１５８】
前述の効果は、様々なオリゴマータイプ、量、組み合わせ、および希釈剤を用いて実証される。
【０１５９】
特に明記しない限り、重量％という語は、それが組み込まれる全液状放射線硬化性配合物に対して、特定の成分の質量による量を意味する。
【０１６０】
本発明を説明する文脈（特に添付の特許請求の文脈）における用語「ａ」および「ａｎ」および「Ｔｈｅ」並びに同様の指示対象の使用は、本明細書に別段の指示がないかまたは明らかに文脈に矛盾しない限り、単数および複数の両方を含むと解釈されるべきである。語句「備える」、「有する」、「含む」および「包含する」は、特に断りのない限り、オープンエンドターム（すなわち「～を含むが限定しない」という意味）として解釈される。本明細書中の数値範囲の具陳は、本明細書中で特に指摘しない限り、単にその範囲内に該当する各値を個々に言及するための略記法としての役割を果たすことだけを意図しており、各値は、本明細書中で個々に列挙されるかのように、明細書に組み込まれる。本明細書で記載した全ての方法は、本明細書に別段の指示がない限り、或いは明らかに文脈に矛盾しない限り、任意の好適な順序で実行され得る。本明細書中で使用するあらゆる例または例示的な言い回し（例えば「など」）は特に主張しない限り、単に本発明をよりよく説明することだけを意図し、本発明の範囲に対する制限を設けるものではない。明細書中のいかなる文言も、請求されていない要素が発明の実施に必須であることを示すものとして解釈されるべきではない。
【０１６１】
本発明を実施するための本発明者に知られている最良の形態を含む、本発明の好ましい実施形態を本明細書に記載する。これらの好ましい実施態様の変形は、上述の記載を読めば当業者には明らかとなり得る。本発明者は、当業者が適宜このような変形を適用することを期待しており、本明細書中で具体的に説明される以外の方法で発明が実施されることを予定している。従って、本発明は、準拠法で許されているように、本明細書に添付された請求項に記載の内容の修正および均等物をすべて含む。更に、上述の要素のあらゆる可能な変形でのあらゆる組み合わせが、本明細書に別段の指示がない限り、または明らかに文脈に矛盾しない限り、本発明に包含される。
本発明は、その特定の実施形態を参照して詳細に説明されているが、特許請求される本発明の精神および範囲から逸脱することなく、様々な変更および修正を行うことができることは、当業者には明らかであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/019085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C25/1065 C09D4/06 C09D175/16 C03C25/104
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021/171691 A1 (SHINOHARA NORIYASU [JP] ET AL) 10 June 2021 (2021-06-10) paragraph [0055]; examples; table 1	1-18
X	WO 2021/020588 A1 (JAPAN FINE COATINGS CO LTD [JP]) 4 February 2021 (2021-02-04) examples	1-18
A	WO 2021/021971 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]) 4 February 2021 (2021-02-04) examples	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 August 2023	30/08/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Pollio, Marco

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2023/019085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2021171691 A1	10-06-2021	CN 112601723 A	02-04-2021
		EP 3825290 A1	26-05-2021
		JP 7139432 B2	20-09-2022
		JP WO2020045663 A1	26-08-2021
		US 2021171691 A1	10-06-2021
		WO 2020045663 A1	05-03-2020
WO 2021020588 A1	04-02-2021	JP 2022542760 A	07-10-2022
		WO 2021020588 A1	04-02-2021
WO 2021021971 A1	04-02-2021	CN 114207063 A	18-03-2022
		EP 4003927 A1	01-06-2022
		JP 2022543200 A	11-10-2022
		US 2022250978 A1	11-08-2022
		WO 2021021971 A1	04-02-2021

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(32)優先日　令和4年4月21日(2022.4.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW
弁理士　坪倉 道明
(74)代理人　100129713
弁理士　重森 一輝
(74)代理人　100137213
弁理士　安藤 健司
(74)代理人　100196483
弁理士　川嵜 洋祐
(74)代理人　100160255
弁理士　市川 祐輔
(74)代理人　100216839
弁理士　大石 敏幸
(74)代理人　100228980
弁理士　副島 由加里
(74)代理人　100151448
弁理士　青木 孝博
(74)代理人　100146318
弁理士　岩瀬 吉和
(74)代理人　100127812
弁理士　城山 康文
(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
オランダ国、６１６５・エーピー、ヘレーン、マリスストラート・１１
(72)発明者　ホーベン，マルセル
オランダ国、６１０１・ジェイシー、エヒト、プリンセス・イレーネストラート・１４
(72)発明者　ヘンセン，グイド・ジョセフ・エリザベス
オランダ国、６４３８・エルシー、オイルスベーク、セクレタリス・フレイスウーアーストラート・８
(72)発明者　カオ，フイミン
アメリカ合衆国、６０５４０、ネイパービル、エイダ・レーン・１５２０
(72)発明者　ヘ，メン
アメリカ合衆国、６０１７７、サウス・エルジン、ケイトランド・ウェイ・７５９
Ｆターム（参考）　4J127　AA03 AA04 BA041 BB021 BB022 BB031 BB032 BB101 BB102 BB111 BB112 BB221 BB222 BC131 BD212 BD471 BD491 BE241 BE24Y BE251 BE25Y BF181 BF18X BF191 BF19X BF611 BF61X BF641 BF64X BF781 BF78X BG101 BG102 BG10X BG141 BG14X BG171 BG17Y BG271 BG272 BG27Y BG281 BG282 BG28X BG28Y BG381 BG382 BG38X CB011 CB141 CB151 CC291 EA13 FA08 FA23