

公 告 本

申請日期	84 年 4 月 21 日
案 號	84103951
類 別	Int. Cl. 6

A4
C4

319785

319785

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	折射率分佈型光學樹脂材料及其製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 小池康博 (2) 成富正樹
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
	住、居所	(1) 日本國神奈川縣横浜市青葉區市が尾町五三四 -二三 (2) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區馬場七-七-一 0
	代 表 人 姓 名	(1) 小池康博 小池康博
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 小池康博 小池康博
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國神奈川縣横浜市青葉區市が尾町五三四 -二三
	代 表 人 姓 名	(1)

裝

訂

紙

319785

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

日本 1994 年 4 月 18 日 78828/1994 ☒ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱： 折 射 率 分 佈 型 光 學 樹 脂 材 料 及 其 製 造 方 法)

本發明係由非結晶性含氟聚合物及至少一種與該聚合物比較，其折射率差為0.001以上的物質所構成，其中該至少一種的物質為沿著特定方向具有濃度斜率分佈之折射率分佈型光學樹脂材料及其製造方法。

英文發明摘要(發明之名稱：)

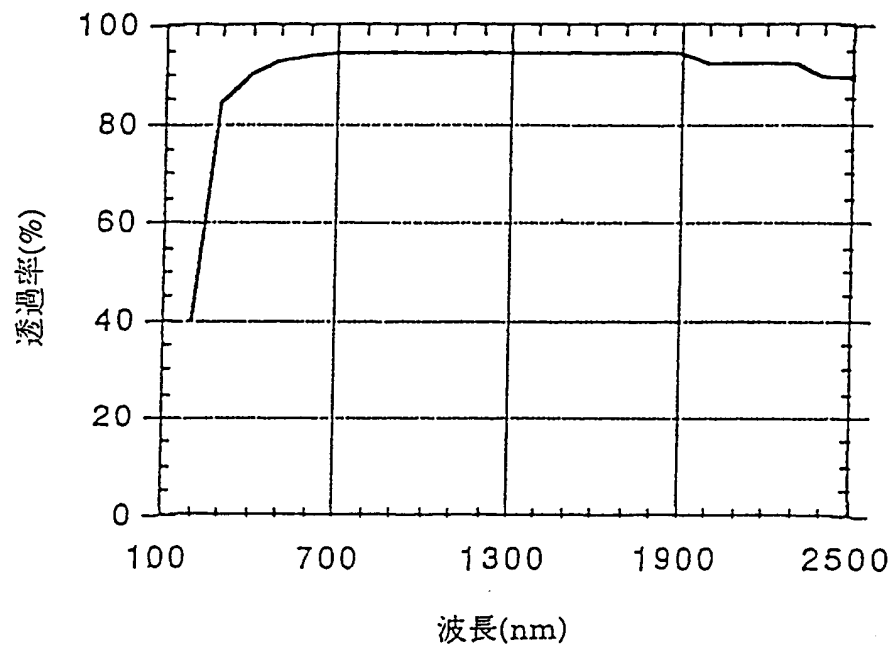
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

1/1

第1圖

五、發明說明(1)

本發明係有關以往的光學樹脂不易實現，同時具有高透明性及耐熱性的折射率分佈型光學樹脂材料（以下稱為光學樹脂材料）及其製造方法。

本發明的光學樹脂材料本身可為光纖等的光傳輸體，也可為光纖之預型體等的光傳輸體的母材。

本發明的光學樹脂材料1之光傳輸體為非結晶樹脂，因此無光散射，由紫外光到近紅外光的寬波長帶，透明性非常高，能有效地被多種多樣波長的光系統利用。特別是光通訊領域，在幹線石英光纖所使用之波長1300nm，1500nm，可提供低損耗之光傳輸體。

本發明之光學樹脂材料的光傳輸體具有能耐汽車引擎室等的苛刻之使用條件，耐熱性，耐藥品性，難燃性。

本發明之光學樹脂材料的光傳輸體可作為折射率分佈型的光纖，棒狀透鏡，光波導，光分歧器，光合波器，光分波器，光衰減器，光開關，光隔離器，光發射組件，光接收組件，藕合器，偏光鏡，光積極回路等多方面之折射率分佈型光傳輸體利用。所謂折射率分佈係指沿著光傳輸體的特定方向，折射率產生連續地變化的領域，例如，折射率分佈型光纖的折射率分佈係由光纖的中心向半徑方向，以接近拋物線的曲線狀態，降低折射率。

以熱拉伸等將本發明的光學樹脂材料之光傳輸體母材予以抽絲，可製造折射率分佈型光纖等的光傳輸體。

以往為人所知的折射率分佈型塑膠光傳輸體用的樹脂有，代表甲基丙烯酸甲酯系樹脂的光學樹脂，WO94/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

束

五、發明說明(2)

0 4 9 4 9 記載的四氟乙烯樹脂及亞乙烯基氟化物樹脂。

級射率型塑膠光纖，其核心(core)係使用甲基丙烯酸甲酯樹脂，苯乙烯樹脂，碳酸酯樹脂，原菠烷樹脂等的光學樹脂，以含氟聚合物作為包層。又特開平 2 -

2 4 4 0 0 7 號公報提案對於核心及包層係使用含氟樹脂。

本發明係提供甲基丙烯酸甲酯樹脂，碳酸酯樹脂，原菠烷樹脂等的光傳送體所無法達到具有汽車，OA 機器，家電用途所要求的耐熱性，耐濕性，耐藥品性，難燃性的光學樹脂材料。

本發明的目的係提供能為甲基丙烯酸酯樹脂，碳酸酯樹脂，原菠烷樹脂等的光傳輸體所無法到達之紫外光(波長 $200\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$)及近紅外光(波長 $700\text{ nm} \sim 2500\text{ nm}$)利用，而且，在廣範圍的傳輸領域帶具有低光傳輸損耗。

本發明人基於對上述問題點的認識，精心研究的結果，為了提供耐熱性，耐濕性，耐藥品性，難燃性，而且消除在近紅外光會產生光吸收的 C-H 鍵，發現實質上不含 C-H 鍵的含氟聚合物最適合。此含氟聚合物以 C-F 鍵取代 C-H 鍵。

即，光照射物質時，某原子間鍵的彈性振動，分子變角振動及共鳴振動的波長的光會優先地被吸收。而以往之塑膠光纖所用的高分子物質主要是具有 C-H 鍵的化合物。以 C-H 鍵為主的高分子物質其氫原子質輕易振動，基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

本

五、發明說明(3)

本吸收出現在紅外光領域的短波長側(3400nm)。因此，近紅外光~紅外光領域(600~1550nm)常出現C-H彈性振動之較低倍音吸收，此乃造成吸收損失的重大原因。

以氟原子取代氫原子時，這些倍音吸收波尖的波長往長波長側移動，減少在近紅外光領域的吸收量。由理論值來看具有C-H鍵的PMMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)，在波長650nm，C-H鍵的吸收損耗估算為105dB/km，在波長1300nm，則為10000dB/km以上。

另外，以氟原子取代氫原子的物質在波長650nm，實質上沒有吸收損耗，在波長1300nm，C-F鍵的彈性振動的6倍音及7倍音之外為1dB/km，可說是無吸收損耗。因此，發明人提案使用具有C-F鍵的化合物。

但以不含會阻礙耐熱性，耐濕性，耐藥品性，難燃性之重要原因的羧基及羰基等的官能基為宜。含羧基時會有近紅外光的光吸收，含羰基時會有紫外光的光吸收，因此，以不含這些官能基為宜。同時，為減少因光散射所造成的傳輸損耗，重要的是使用非結晶性的聚合物。

級射率型光纖的多方式的光係以核心及包層的界面邊反射邊增長。因此，產生方式分散，傳輸帶領域減少。但折射率分佈型光纖分則不易產生方式分散，傳輸帶領域增加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

束

五、發明說明(4)

因此，發現光學樹脂材料係實質上不含 C - H 鍵之非結晶性的含氟聚合物，特別是主鏈上具有環構造的含氟聚合物，及與該聚合物相比，折射率不同的物質的濃度為對於特定方向具有斜率的光學樹脂材料及其製造方法，而完成下述本發明(1)~(2)。

(1) 折射率分佈型光學樹脂材料係由實質上不含 C - H 鍵的非結晶性的含氟聚合物(a)及至少一種與含氟聚合物(a)比較，其折射率差為 0.001 以上的物質(b)所構成，物質(b)沿著特定方向具有濃度斜率分佈於含氟聚合物(a)中。

(2) 折射率分佈型光學樹脂材料的製造法，其特徵係熔融實質上不含 C - H 鍵的非結晶性的含氟聚合物(a)，然後，將至少一種與含氟聚合物(a)比較，其折射率差為 0.001 以上的物質(b)，或含物質(b)的含氟聚合物(a)注入含氟聚合物(a)的熔融液的中心部，藉由使物質(b)擴散，或擴散後成形，形成折射率連續變化的領域。

含氟聚合物例如有，四氟乙烯樹脂，全氟(乙烯-丙烯)樹脂，全氟烷氧樹脂，亞乙烯基氟化物樹脂，乙烯-四氟乙烯樹脂，氯三氟乙烯樹脂等廣為人知。但這些含氟樹脂因具有結晶性，會產生光散射，透明性不佳，不適合作為塑膠光傳輸體的材料。

然而，非結晶性的含氟聚合物沒有結晶的光散射，故透明性佳。只要不含 C - H 鍵之非結晶性的含氟聚合物即

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

本

五、發明說明(5)

可作為本發明之含氟聚合物(a)，但以主鏈上具有環構造之含氟聚合物為宜。主鏈上具有環構造之含氟聚合物係以具有含氟脂肪族環構造，含氟鹽亞胺環構造，含氟三嗪環構造或含氟芳香族環構造之含氟聚合物為宜。具有含氟脂肪族環構造之含氟聚合物中又以具有含氟脂肪族醚環構造者更為理想。

具有含氟脂肪族環構造之含氟聚合物比具有含氟三嗪環構造或含氟芳香族環構造之含氟聚合物於後述的熱拉伸或以熔融抽絲進行纖維化時，聚合物分子不易定向，結果不會產生光散射等，因此，為更理想的聚合物。

熔融溫度 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之含氟聚合物(a)的熔融狀態的粘度係以 $10^3 \sim 10^5 \text{ poise}$ 為宜。熔融粘度太高不僅熔融抽絲困難，而且，形成折射率分佈所必須使物質(b)的擴散不易，使得折射率分佈形成困難。又，熔融粘度太低時，實用上會有問題。即，作為電子機器或汽車等的光傳輸體使用時，高溫熔融軟化使光的傳輸功能降低。

含氟聚合物(a)的數平均分子量係以 $10,000 \sim 5,000,000$ 為宜， $50,000 \sim 1,000,000$ 則更理想。分子量太小會阻礙耐熱性，太大則不易形成具有折射率分佈的光傳輸體。

具有含氟脂肪族環構造的聚合物係以聚合具有含氟環構造的單體所得者，或環化聚合具有至少二個聚合性雙重鍵的含氟單體所得在主鏈上具有含氟脂肪族環構造的聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(6)

物較為理想。

特公昭63-18964號公報等揭示聚合具有含氟脂肪族環構造的單體所得在主鏈上具有含氟脂肪族環構造的聚合物。即，單獨聚合具有全氟(2,2-二甲基-1,3-二噁茂)等的含氟脂肪族環構造的單體，或將此單體與四氟乙烯，氯三氟乙烯，全氟(甲基乙烯醚)等的自由基聚合性單體共聚合得到主鏈上具有含氟脂肪族環構造的聚合物。

特開昭63-238111號公報及特開昭63-238115號公報等揭示環化聚合具有至少二個聚合性雙鍵的含氟單體得到在主鏈上具有含氟脂肪族環構造的聚合物。即，環化聚合全氟(烯丙醚)或全氟(丁烯基乙烯醚)等的單體，或將這種單體與四氟乙烯，氯三氟乙烯，全氟(甲基乙烯醚)等的自由基聚合性單體共聚合得到主鏈上具有含氟脂肪族環構造的聚合物。

又，將具有全氟(2,2-二甲基-1,3-二噁茂)等的含氟脂肪族環構造的單體與具有至少二個全氟(烯丙基乙烯醚)或全氟(丁烯基乙烯醚)等的聚合性雙鍵的含氟單體共聚合也能得到在主鏈上。具有含氟脂肪族環構造的聚合物。

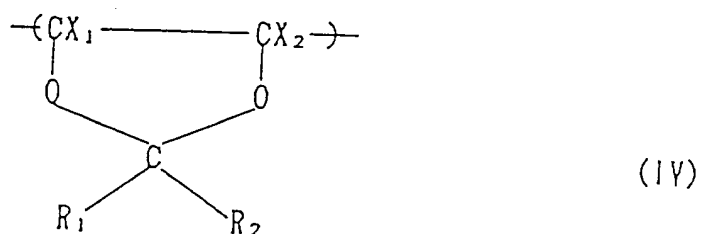
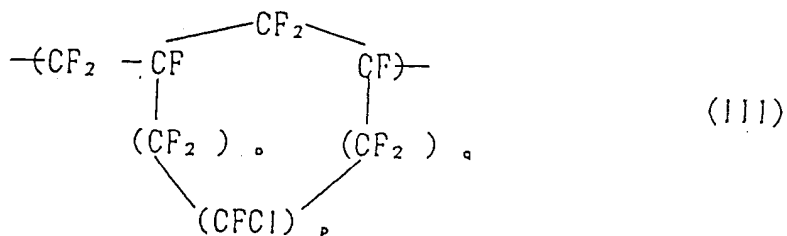
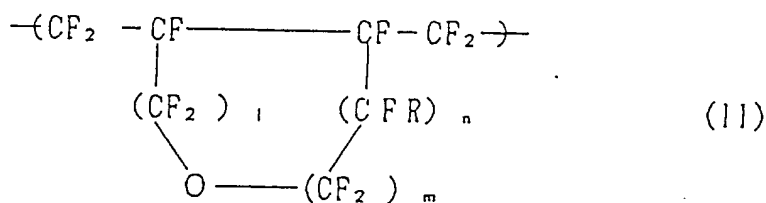
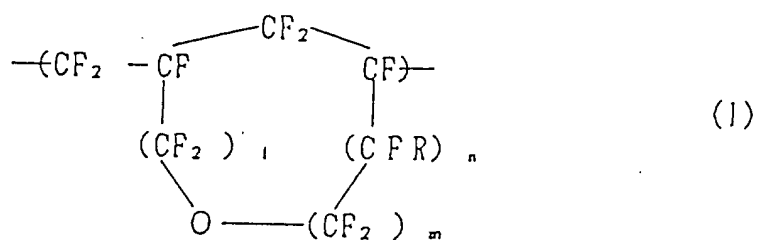
具有上述之含氟脂肪族環構造的聚合物，具體上例如具有選自以下(I)~(IV)式之重覆單位者。為提高折射率，這些具有含氟脂肪族環構造之聚合物中的氟原子一部分可被氯原子取代。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)



〔上述 (I) ~ (IV) 式中， l 爲 0 ~ 5， m 爲 0 ~ 4， n 爲 0 ~ 1， $e + m + n$ 爲 1 ~ 6， o ， p ， q 分別爲 0 ~ 5， $o + p + q$ 爲 1 ~ 6， R 爲 F 或 CF_3 ， R_1 爲 F 或 CF_3 ， R_2 爲 F 或 CF_3 ， X_1 爲 F 或 $\text{C}\varnothing$ ， X_2 爲 F 或 $\text{C}\varnothing$ 。〕

具有含氟脂肪族環構造的聚合物以主鏈上具有環構造的聚合物較理想，但從透明性，機械特性等方面來看，以含有 20 莫耳% 以上具有環構造的聚合單位，理想爲 40 莫耳% 以上者較理想。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明(8)

物質(b)為至少一種與含氟聚合物(a)比較，其折射率差為0.001以上的物質，比含氟聚合物(a)的折射率高或低皆可。光纖等通常使用比含氟聚合物(a)折射率高的物質。

理想的物質(b)有苯環等的芳香族，氯，溴，碘等的鹵原子，含醚鍵等的結合基，低分子化合物，低聚物，聚合物。又，物質(b)與含氟聚合物(a)同樣的理由，以實質上不含C-H鍵的物質為宜。與含氟聚合物(a)的折射率差在0.005以上為宜。

低聚物及聚合物之物質(b)係由形成如前述含氟聚合物(a)的單體的聚合物所構成，也可為與含氟聚合物(a)比較，其折射率差在0.001以上的低聚物及聚合物。單體係選自形成與含氟聚合物(a)比較，其折射率差為0.001以上之聚合物者。例如，使用折射率不同之兩種含氟聚合物(a)，能使另外的聚合物(a)作為物質(b)分佈於其他的聚合物(a)中。

這些物質(b)與上述基質比較，其溶解性參數差在 $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以內為宜。溶解性參數為表示物質間混合性的依據之特性值，溶解性參數以 δ 表示，物質的分子凝集能以E表示，莫耳體積以V表示，式 $\delta = (E/V)^{1/2}$ 。

低分子化合物例如有不含與碳原子結合之氫原子的鹵化芳香族烴。與含氟聚合物(a)的相溶性來看，特別是僅含氟原子的鹵化芳香族烴或含氟原子及其他鹵原子的鹵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

人

五、發明說明 (9)

化芳香烴較為理想。又以不含羧基，氟基等的官能基的鹵化芳香烴更為理想。

這種鹵化芳香烴例如有以式 $\Phi_r - Z_b$ [Φ_r 係所有的氫原子被氟原子取代之 b 價的氟化芳香環殘基， Z 係氟以外的鹵原子， $-R_f$ ， $-CO-R_f$ ， $-O-R_f$ ，或 $-CN$ 。但 R_f 為全氟烷基，聚氟全鹵烷基，或一價的 Φ_r 。 b 係 0 或 1 以上的整數。] 表示的化合物。芳香環有苯環及萘環。 R_f 之全氟烷基及聚氟全鹵烷基的碳數為 5 以下較理想。氟以外的鹵原子係以氯原子及溴原子較理想。

具體的化合物例如有，1，3-二溴四氟苯，1，4-二溴四氟苯，2-溴四氟苯三氟化合物，氯五氟苯，溴五氟苯，碘五氟苯，十氟苯醯苯，全氟苯乙酮，全氟二苯，氯七氟萘，溴七氟萘等。

具有前述 (I) ~ (I V) 重覆單位的聚合物及低聚物的物質 (b) 中，以具有與組合之含氟聚合物 (b) 不同折射率的含氟聚合物 (例如，僅含氟原子之鹵原子的含氟聚合物與含氟原子及氯原子的含氟聚合物的組合，聚合兩種以上不同種類及不同比例的單體所得到之兩種含氟聚合物的組合等) 較理想。

又，除如上述主鏈上具有環構造的含氟聚合物以外，由四氟乙烯，氯三氟乙烯，二氯二氟乙烯，六氟丙烯，全氟烷基乙烯醚等不含氫原子的單體所構成之低聚物，這些兩種以上的單體的共聚合低聚物也可作為物質 (b) 使用。又，也可使用具有 $-CF_2CF(CF_3)O-$ 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

束

五、發明說明 (10)

— (C F ₂)_n O — (n 係 1 ~ 3 的整數) 的構造單位的全氟聚醚等。這些低聚物的分子量係選自成為非結晶性的分子量範圍，以數平均分子量 3 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 為宜。若考慮擴散的容易度時，數平均分子量在 3 0 0 ~ 5 0 0 0 則更佳。

若考慮與含氟聚合物 (a) 特別是與主鏈上具有環構造之含氟聚合物的良好相溶性時，特別理想的物質 (b) 為氯三氟乙烯低聚物。因相溶性良好，藉由以 2 0 0 ~ 3 0 0 °C 加熱熔融可容易混合含氟聚合物 (a)，特別是主鏈上具有環構造的含氟聚合物與氯三氟乙烯低聚物。又，溶解於含氟溶劑，混合後，再除去溶劑能使兩者均勻混合。氯三氟乙烯低聚物的理想分子量為數平均分子量 5 0 0 ~ 1 5 0 0。

本發明的光學樹脂材料係以折射率分佈型光纖為最理想。此光纖中，物質 (b) 係由中心沿著周邊方向具有濃度斜率分佈於含氟聚合物 (a) 中。物質 (b) 係以比含氟聚合物 (a) 折射率高的物質為宜，此物質 (b) 由光纖中心沿著周邊方向具有濃度降低之濃度斜率分佈之光纖。有時物質 (b) 為比含氟聚合物 (a) 折射率低的物質，此物質由光纖的周邊沿著中心方向具有濃度降低之濃度斜率分佈之光纖。前者的光纖等的光傳輸體通常係藉由將物質 (b) 置於中心，往周邊方向擴散來製造。後者的光纖等的光傳輸體係將物質 (b) 由周邊往中心方向擴散來製造。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

人

五、發明說明(11)

本發明之光學樹脂材料的光傳輸體，其波長700～1,600nm的傳輸損耗可在100dB以下。特別是主鏈上具有脂肪族構造的含氟聚合物，同樣的波長下，100nm的傳輸損耗可在50dB以下。波長700～1,600nm之較長波長下，這種低準位之傳輸損耗係非常有利的。即，可使用與石英光纖相同的波長，容易與石英光纖連接，又比以往必須使用比波長700～1,600nm更短波長之塑膠光纖，可使用較廉價之光源。

製造本發明的光學樹脂材料時，可同時或分別進行樹脂成形及形成折射率分佈。例如，可藉由抽絲或擠壓成形等使樹脂成形，同時形成折射率分佈來製造本發明之光學樹脂材料。或以抽絲及擠壓成形使樹脂成形後，再形成折射率分佈。製造具有折射率分佈的預型體（母材），再使此自由形式成形（例如抽絲），可製造光纖等的光學樹脂材料。如前述，本發明的光學樹脂材料係指具有上述折射率分佈的預型體。

本發明的光學樹脂材料的製造方法例如有以下（1）～（7）的方法。但不受此限。特別較理想（1）的方法。

（1）使含氟聚合物（a）熔融，再將物質（b）或含該物質（b）的含氟聚合物（a）注入含氟聚合物（a）的熔融液的中心部，使物質（b）擴散的同時，或擴散後予以成形的方法。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

本

五、發明說明 (12)

此時，物質 (b) 注入時，不僅只有一層將物質 (b) 注入中心部，也可以多層將物質 (b) 注入中心部。關於成形，如光纖的預型體等，適合使棒狀母材成形時之擠壓熔融成形，適合使光纖成形之熔融抽絲成形等。

(2) 使藉由熔融抽絲及拉伸法所得之含氟聚合物 (a) 的芯材重覆地含浸於物質 (b) 或含該物質 (b) 的含氟聚合物 (a) 的方法。

(3) 利用旋轉玻璃管等使形成中空狀的含氟聚合物 (a) 管，將形成物質 (b) 或含該物質 (b) 的含氟聚合物 (a) 的單體相密封於聚合物管的內部，以低速旋轉聚合的方法。

此界面凝膠共聚合時，聚合過程中，由含氟聚合物 (a) 的構成管在單體相內膨潤形成凝膠相，單體分子選擇性地擴散於凝膠相內重合。

(4) 使用兩種形成含氟聚合物 (a) 的單體及形成物質 (b) 的單體之反應性不同的單體，進行聚合反應使生成的含氟聚合物 (a) 及物質 (b) 的組成比由周邊部向中心產生連續變化的方法。

(5) 藉由熱拉伸或熔融擠壓使均勻混合含氟聚合物 (a) 及物質 (b) 的混合物或溶劑中均勻混合後僅揮發除去溶劑所得之混合物成為纖維化，其次 (或纖維化隨後) 在加熱狀態與惰性氣體接觸，使物質 (b) 由表面揮發，形成折射率分佈的方法。或，上述纖維化後，將纖維浸漬於不溶解含氟聚合物 (a) 僅溶解物質 (b) 的溶劑中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

人

五、發明說明 (13)

，使物質 (b) 自纖維表面溶出形成折射率分佈的方法。

(6) 僅將折射率比含氟聚合物 (a) 低的物質 (b) 被覆在由含氟聚合物 (a) 所構成的棒狀物或纖維上，或被覆含氟聚合物 (a) 及物質 (b) 的混合物，再藉由加熱使物質 (b) 擴散，形成折射率分佈的方法。

(7) 以加熱熔融或含溶劑的溶液狀態混合高折射率聚合物及低折射率聚合物，分別以不同的混合比例狀態，進行多層擠壓同時 (或擠壓後) 使兩者相互擴散，最後，得到形成折射率分佈之纖維的方法。此時，高折射率聚合物為含氟聚合物 (a)，低折射率聚合物為物質 (b)，或也可為高折射率聚合物為物質 (b)，低折射率聚合物物質 (b)。

本發明之折射率分佈型光纖，折射率分佈型光波導，折射率分佈型棒狀透鏡等多方面的塑膠光傳輸體，藉由利用非結晶性的含氟樹脂，能以極低損耗傳輸由紫外光～近紅外光的光。

特別是折射率分佈型光纖，即使其纖維徑大，柔軟地容易分枝・連接，因此，最適用於短距離光通信，但目前為止仍無提案可實用之低損耗光纖。本發明係提供可實際使用於短距離光通信之低損耗光纖。

又，本發明的光傳輸體係提供具有能耐汽車引擎室，O A 機器，工廠，家電等的苛刻的使用條件，耐熱性，耐藥品性，耐濕性，難燃性之塑膠光傳輸體。同時，本發明之折射率分佈型光學樹脂材料也可被光纖，平板型或棒狀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

束

五、發明說明 (14)

型的透鏡利用。此時，藉由使折射率由中心部往周邊部降低或昇高，能具有凸透鏡及凹透鏡的功能。

圖面的簡單說明

圖 1 係表示聚合物 A 的光線透過率。

其次，更具體地說明本發明的實施例，當然本發明不受此限定。

〔合成例〕

將 35 g 全氟（丁烯基乙烯醚）〔PBVE〕，5 g 之 1, 1, 2 - 三氯三氟乙烯（R113），150 g 離子交換水及 90 mg 聚合啓發劑

$(\text{CCH}_3)_2\text{CHOCOO})_2$ 放入內容積 200 ml 之耐壓玻璃製高壓鍋內。以氮氣三次取代體系內後，以 40℃ 進行懸浮聚合 22 小時。結果得到 28 g 數平均分子量約 1.5×10^5 的聚合物（以下稱聚合物 A）。

聚合物 A 的固有粘度〔 η 〕在全氟（2 - 丁基四氫化呋喃）〔PBTHF〕中，30℃ 時為 0.50。聚合物 A 的玻璃轉移點為 180℃，室溫下為堅固，透明的玻璃狀聚合物。又 10% 熱分解溫度為 465℃，溶解性參數為 5.3 cal / cm³，折射率為 1.34，圖 1 係表示聚合物 A 的光線透過率。

〔合成例 2〕

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

本

五、發明說明 (15)

將全氟 (2 , 2 - 二甲基 - 1 , 3 - 二噁茂) [P D D] 與四氟乙烯，以重量比 80 : 20 進行自由基聚合，得到玻璃轉移點 160 °C 之數平均分子量約 5×10^5 的聚合物 (以下稱聚合物 B) 。聚合物 B 為無色透明，折射率為 1.3，光線透過率高。

或將 P D D 與氯三氟乙烯 (C T F E) 以重量比 75 : 25 進行自由基聚合反應，得到玻璃轉移點 150 °C，數平均分子量約 3×10^5 的聚合物 (以下稱為聚合物 C) 。聚合物 C 為無色透明，折射率為 1.4，光線透過率高。

〔合成例 3〕

將 8 g P B V E，2 g P D D，10 g P B T H F 及 20 m g 聚合啓發劑 $(C_2H_5)_2CHOCOO)_2$ 放入內容積 50 m l 之耐壓玻璃製針藥管 (ampoule) 內。以氮氣進行三次取代體系內後，以 40 °C，聚合 20 小時。結果得到 6.7 g 數平均分子量約 2×10^5 透明之聚合物 (以下稱為聚合物 D) 。

依據聚合物 D 的玻璃轉移點 157 °C，折射率為 1.32，I R 光譜之 1930 cm^{-1} 吸收的吸光度，求得 P D D 的聚合單位含量為 12 重量 %。

或將 2 g P B V E，8 g P D D，10 g P B T H F 及 20 m g 聚合啓發劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (16)

(CCH_3)₂CHOCOO)₂放入內容積 50 ml 之耐壓玻璃製針藥管 (ampoule) 內。以進行三次凍結排氣體系內後，以 30 °C，聚合 20 小時。結果得到 6.7 g 數平均分子量約 3×10^5 透明之聚合物 (以下稱為聚合物 D)。

依據聚合物 E 的玻璃轉移點 210 °C，折射率為 1.29，IR 光譜之 1930 cm^{-1} 吸收的吸光度，求得 PDD 的聚合單位含量為 82 重量 %。

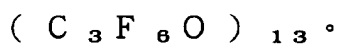
合成例 4

將 2 重量份 (0.021 mol)
FOC (CF_2)₄COF，4 重量份 (0.03 mol)
C₅F 及 8 重量份二乙二醇二甲醚放入高壓鍋內冷卻至 0 °C。攪拌下徐徐加入 98 重量份六氟環氧丙烷。攪拌 3 小時後回到室溫分離氟碳層。接著滴入 300 重量份冰冷的甲醇中。將下層分離，再添加 100 重量份二氯五氟丙烷 (R225)，慢慢吹入氮氣體。餾去 R225 後添加 200 重量份五氧化磷。以 150 °C ~ 200 °C 加熱 5 小時。

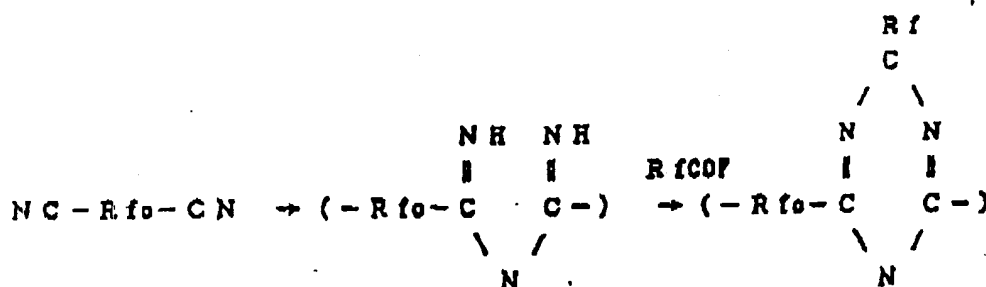
再添加 200 重量份 R225 後將液層過濾分離，水洗，以無水硫酸鎂脫水。以 100 °C 加熱減壓除去揮發成分，得到數均分子量約 2200 的聚六氟環氧丙烷二腈 (NC - ($\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$)₁₃ - CN)。使用二腈以特開平 4-8532 號公報的方法使聚鹽亞胺基脒，全氟羧酸氟化物

五、發明說明 (17)

反應合成聚三嗪。以下反應式中 R f o 係指



[化 1 6]



上述所得之全氟聚醚三嗪（以下稱為聚合物 A），其折射率為 1.35，係強韌的聚合物。30℃下在全氟（2-丁基四氟化呋喃）（以下稱為 PBTHF）中測得此聚合物的固有黏度為 0.51 dl/g。

[實施例 1]

將上述所得之聚合物 A 於 PBTHF 溶劑中溶解，再加入 12 重量 % 量之折射率 1.52，與聚合物 A 的溶解性參數差為 3.2 cal/cm³ 之 1,3-二溴四氟苯（DBTFB），得到混合溶液。將此溶液去除溶劑得到透明的混合聚合物（以下稱為聚合物 F）。

熔融聚合物 A，再將熔融液的聚合物 F 注入其中心，同時以 300℃ 熔融紡絲，得到折射率由中心部往周邊部慢慢降低之光纖。

所得之光纖的光傳輸特性，在 780 nm 為 300 dB/km，1500 nm 則為 130 dB/km

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明 (18)

，為能夠良好傳達由可見光～近紅外光的光之光纖。

(實施例 2)

將 40 g P B V E , 500 m l 聚合啓發劑
 $((CH_3)_2CHOOCO)_2$ 加入玻璃管內，經凍結排
 氣後，以高速旋轉進行聚合。以玻璃管將合成之中空狀管
 取出得到由數平均分子量約 1×10^5 之聚合物管，將
 20 g P B V E , 2 g 高折射率與 D B T F B , 及
 200 m l 聚合啓發劑 $((CH_3)_2CHOOCO)_2$ 加
 入該管的中空部內，經密封後，以低速旋轉進行聚合。

聚合過程中，管的聚合物使單體相膨潤形成凝膠相，
 因此，在凝膠相內藉由凝膠效果促進聚合反應，聚合物相
 係藉由周邊部形成。此時單體分子與高折射率物質分子比
 較，分子較小，選擇性擴散至凝膠相內，高折射率物質集
 中在中心部聚合，形成由中心部往周邊部其折射率漸漸降
 低之折射率分佈。熱拉伸此自由形式，得到具有折射率分
 佈之光纖。

所得之光纖的光傳輸特性在 650 nm 為 500 dB
 / km , 1550 nm 則為 150 dB / km , 能良好傳
 達由可見光～近紅外光之光之光纖。

〔 實施例 3 〕

以前述合成所得之聚合物 D 作成 30 μ m 的芯材。又
 於 P B T H F 溶劑中調整成含 1 重量 % 聚合物 D 的溶液 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (19)

以下稱溶液 D) 。在相同 P B T H F 溶劑中調整成含 1 重量 % 聚合物 E 的溶液 (以下稱溶液 E) 。以上拉速度 6 c m 使聚合物 D 的芯材浸塗溶液 D , 然後以 1 8 0 ° C 乾燥。得知聚合物 D 的外徑增加 1 0 0 n m 。

每次以 1 / 2 5 0 重量的上述溶液 E 加入溶液 D 中 , 同樣地浸塗及乾燥重覆 5 0 0 次。最後 , 重覆 5 0 0 次 1 0 重量 % 濃度的溶液 E 的浸塗及乾燥 , 然後 , 以 1 8 0 ° C 乾燥 2 小時。得到外徑約 6 0 0 μ m 折射率由中心部向周邊部漸漸降低之光纖。

所得光纖的光傳輸特性在 6 5 0 n m 為 1 0 5 0 d B / k m , 9 5 0 n m 則為 4 6 0 d B / k m , 1 3 0 0 n m 為 1 3 0 d B / k m , 得知可良好傳達之由可見光 ~ 近紅外光之光纖。

[實施例 4]

將前述合成之聚合物 B 及等量之聚合物 C 溶解於 P B T H F 溶劑中予以混合。經去除溶劑可得到透明之聚合物混合物 (B + C) 。熔融聚合物 B , 其內側注入熔融之聚合物混合物 (B + C) , 中心部則注入熔融之聚合物 C , 同時藉由熔融抽絲得到折射率由中心部往周邊部漸漸降低之光纖。

所得光纖的光傳輸特性在 6 5 0 n m 為 5 5 0 d B / k m , 1 5 5 0 n m 則為 1 3 0 d B / k m , 得知可良好傳達之由可見光 ~ 近紅外光之光纖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (20)

〔實施例 5〕

除使用 30 重量% 數平均分子量 800 之 C T F E 低聚物取代使用 12 重量% D B T F B 外，其餘與實施例 1 的方法相同，得到光纖。此低聚物的折射率為 1.41，與聚合物 A 的溶解性參數差為 $1.4 \text{ cal} / \text{cm}^3$ 。所得之光纖其折射率為由中心部往周邊部漸漸降低。

所得光纖的光傳輸特性在 780 nm 為 280 dB / km，1550 nm 則為 120 dB / km，得知可良好傳達之由可見光～近紅外光的光之光纖。

〔實施例 6〕

將 50 重量份反應性比 r^1 (對於 P D D / P B V E 共聚合物的生成速度常數之 P D D 單獨聚合物的生成速度常數的比值) 為 1.9 之 P D D，50 重量份反應性比 r^2 (對於 P D D / P B V E 共聚合物的生成速度常數的 P B V E 單獨聚合物的生成速度常數的比值) 為 0.19 之 P B V E 及 1 重量份光啓發劑二烷氧基苯乙酮溶解於 5 重量份 H C F C 225，再將上述溶解液加入針藥管內，將該體系凍結排氣三次後，使用低壓水銀燈進行光聚合得到具有周邊部的折射率為 1.31，中心部為 1.33 之連續的折射率分佈的預型體。再將上述熱拉伸得到具有折射率分佈之光纖。

所得光纖的光傳輸特性在 650 nm 為 320 dB /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (21)

k m , 1 5 5 0 n m 則為 2 5 0 d B / k m , 得知可良好傳達之由可見光 ~ 近紅外光之光之光纖。

〔 實施例 7 〕

將 8 5 重量份聚合物 A 及 1 5 重量份 D B T F B 熔融混合作成棒狀。再將此棒狀物以 2 0 0 °C 加熱拉伸作成纖維。此時，使從加熱拉伸部出來之纖維通過加熱 1 2 0 °C，長 1 公尺的電爐。將預先加熱至 1 2 0 °C 之乾燥空氣流入此電爐中，藉此使 D B T F B 自纖維表面揮發，得到形成折射率分佈之光纖。

所得光纖的光傳輸特性在 6 5 0 n m 為 4 2 0 d B / k m , 7 8 0 n m 則為 2 5 0 d B / k m , 1 3 0 0 n m 為 1 1 0 d B / k m , 得知可良好傳達之由可見光 ~ 近紅外光之光之光纖。

〔 實施例 8 〕

藉由聚合 9 0 重量份 P B V E 及 1 0 重量份 C T F E，得到數平均分子量約 2×10^5 的聚合物（以下稱聚合物 F）。將數平均分子量 8 0 0 之 C T F E 低聚物與聚合物 F 熔融均勻混合得到含 2 0 重量 % 該低聚物之棒狀物。

將上述棒狀物熱拉伸作成直徑 5 0 0 μ 的纖維。此纖維通過乙醇中使 C T F E 低聚物溶離後，藉由以約 1 0 秒的停留時間通過加熱至 2 0 0 °C 之圓筒狀的加熱爐中予以乾燥。結果得到含有外周部的折射率 1 . 3 6，中心部的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明 (22)

折射率 1.38 之折射率分佈的光纖。

所得光纖的光傳輸特性在 650 nm 為 250 dB / km, 1550 nm 則為 150 dB / km, 得知可良好傳達之由可見光 ~ 近紅外光的光之光纖。

〔實施例 9〕

藉由 270 °C, 擠壓法將聚合物 C 抽絲, 將所得之纖維即刻通過加熱至 220 °C 之六氟氧化丙烯 (HFPO) 低聚物 (數平均分子量 2100) 中停留時間為 3 分鐘。結果得到 HFPO 低聚物擴散滲透纖維中, 折射率由外周部往中心連續變化之外徑 600 μ 的光纖。此時外周部的折射率為 1.34, 中心部的折射率為 1.35。

所得光纖的光傳輸特性在 650 nm 為 300 dB / km, 1550 nm 則為 130 dB / km, 得知可良好傳達之由可見光 ~ 近紅外光的光之光纖。

〔實施例 10〕

聚合 PDD 與 PBVE, 合成含 20 重量 % PDD 之數平均分子量 1×10^5 的聚合物 (以下稱聚合物 G) 及含 60 重量 % PDD 之數平均分子量約 5×10^5 之聚合物 (以下稱聚合物 H)。聚合物 G 的折射率為 1.33, 聚合物 H 的折射率為 1.31。

分別將聚合物 G 及 H 溶解於全氟三丁胺 / 全氟辛烷 20 / 80 (重量比) 中使聚合物濃度為 20 重量 %, 然

五、發明說明 (23)

後依表 1 的比例調製混合上述兩者之 1 1 種溶液，再藉由加熱使一部分溶劑揮發，成為約 3 0 0 0 0 c p 之凝膠狀溶液。將此 1 1 種不同混合比例之凝膠，加熱至 8 0 °C，同時，使用多層噴嘴擠壓成同心圓狀多層纖維。使此纖維通過有熱空氣流通之加熱爐中（約 1 5 0 ~ 2 0 0 °C）去除殘餘的溶劑。結果得到形成折射率分佈之纖維。

所得光纖的光傳輸特性在 6 5 0 n m 為 3 5 0 d B / k m，9 5 0 n m 則為 1 5 0 d B / k m，1 3 0 0 n m 為 1 2 0 d B / k m，得知可良好傳達之由可見光 ~ 近紅外光的光之光纖。

實施例 1 1

將上述所得之聚合物 A 於 P B T H F 溶劑中溶解，再加入 1 2 重量 % 量之折射率 1 . 5 2，與聚合物 A 的溶解性參數差為 5 . 5 (c a l / c m ³) ^{1/2} 之 1，3 - 二溴四氟苯 (D B T F B)，得到混合溶液。將此溶液去除溶劑得到透明的混合聚合物（以下稱為聚合物 B）。

熔融聚合物 A，再將熔融液的聚合物 F 注入其中心，同時以 2 0 0 °C 熔融紡絲，得到折射率由中心部往周邊部慢慢降低之光纖。

所得之光纖的光傳輸特性，在 7 8 0 n m 為 3 0 0 d B / k m，1 5 0 0 n m 則為 1 3 0 d B / k m，為能夠良好傳達由可見光 ~ 近紅外光的光之光纖。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

實施例 12

以實施例 1 1 所得之聚合物 B 為中心，其外層配置聚合物 A，最外層配置全氟丙烯酸乙酯的環化聚合物（以下稱為聚合物 C），將各聚合物熔融紡絲得到折射率由中心部之聚合物 B 層漸漸往第 2 層之聚合物 A 層漸漸降低的光纖。

所得之光纖的光傳輸特性在 780 nm 為 350 dB / km，在 1550 nm 為 230 dB / km，可良好傳送由可見光～近紅外光之光的光纖。

實施例 13

除使用 20 重量 % 數平均分子量 800 之氯三氟乙烯 (CTFE) 低聚物取代使用 12 重量 % DBTFB 外，其餘與實施例 1 相同的方法得到光纖。此低聚物的折射率為 1.41，與聚合物 A 的溶解性參數差為 2.1 (cal/cm³)^{1/2}。所得之光纖其折射率係由中心部往周邊部漸漸降低。

所得光纖的光傳輸特性在 780 nm 為 300 dB / km , 1550 nm 則為 200 dB / km , 得知可良好傳達之由可見光 ~ 近紅外光的光之光纖。

實施例 14

將 8.5 重量份聚合物 A 及 1.5 重量份 D B T F B 熔融混合作成棒狀。再將此棒狀物以 200℃ 加熱拉伸作成纖維。

五、發明說明 (25)

維。此時，使從加熱拉伸部出來之纖維通過加熱 100°C ，長 1 公尺的電爐。將預先加熱至 100°C 之乾燥空氣流入此電爐中，藉此使 D B T F B 自纖維表面揮發，得到形成折射率分佈之光纖。

所得光纖的光傳輸特性在 650 nm 為 380 dB/km ， 780 nm 則為 270 dB/km ， 1300 nm 為 170 dB/km ，得知可良好傳達之由可見光～近紅外光之光纖。

實施例 1 5

將 80 重量份聚合物 A 及 20 重量份數均分子量 800 之 C T F E 低聚物以 200°C 熔融混合得到聚合物混合物 C 棒狀物。

將上述棒狀物熱拉伸作成直徑 $500\text{ }\mu$ 的纖維。此纖維通過乙醇中使 C T F E 低聚物溶離後，藉由以約 10 秒的停留時間通過加熱至 150°C 之圓筒狀的加熱爐中予以乾燥。結果得到含有由外周部往中心部之折射率分佈的光纖。

所得光纖的光傳輸特性在 650 nm 為 340 dB/km ， 1550 nm 則為 200 dB/km ，得知可良好傳達之由可見光～近紅外光之光纖。

實施例 1 6

以常法由四氟氫軋及四氟異酞酸氯合成數均分子量約

五、發明說明 (26)

1 4 萬之含氟聚酯 (以下稱聚合物 D) 。將此聚合物 D 與六氟苯 (H F B Z) 及對於聚合物 D 之 1 5 重量 % 的 D B T F B 混合，然後除去 H F B Z 得到混合聚合物 (以下稱聚合物 E) 。

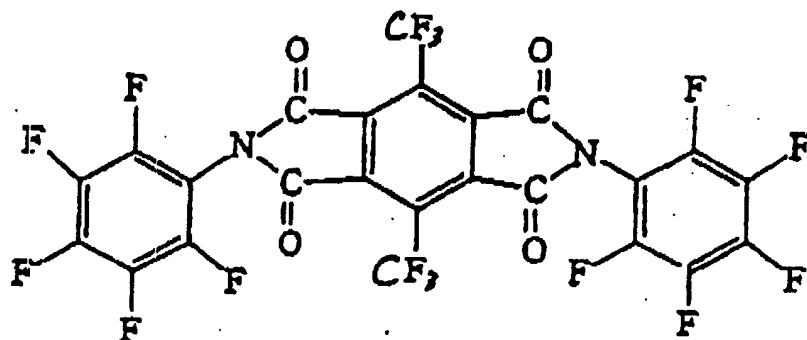
將聚合物 D 熔融，其中心注入熔融液之聚合物 E，以 3 0 0 °C 熔融紡絲得到折射率由中心部往外周部逐漸降低的光纖。

所得之光纖的光傳輸特性在 6 5 0 n m 為 4 2 0 d B / k m，1 5 5 0 n m 則為 3 5 0 d B / k m，能良好傳達由可見光 ~ 近紅外光之光的光纖。

實施例 1 7

以光氣法由四氟氫軋合成數均分子量約 1 0 萬之含氟聚碳酸酯 (以下稱聚合物 F) 。將聚合物 F 與六氟苯 (H F B Z) 及對於聚合物 F 為 1 8 重量 % (X I) 式表示的芳族鹽亞胺混合，然後除去 H F B Z 得到混合聚合物 (以下稱聚合物 G) 。

〔化 1 7 〕



五、發明說明 (27)

其次以 300°C 使聚合物 G 熔融成形作成直徑 8 cm ，長 30 cm 的棒狀。由聚合物 F 形成外徑 16 cm ，內徑 8 cm ，長 30 cm 的中空管。將聚合物 G 之棒狀物插入聚合物 F 的中空管內，然後以四氟乙烯－六氟丙烯共聚物 (FEP) 製的熱縮管覆蓋，加熱至 200°C 得到預型。再以 300°C 加熱延伸此預型得到直徑 0.5 mm 的纖維。測定此纖維之折射率分佈，發現折射率由中心往周圍逐漸降低。

所得之光纖的光傳輸特性在 650 nm 為 390 dB/km ， 1550 nm 則為 280 dB/km ，能良好傳達由可見光～近紅外光之光的光纖。

實施例 18

由 1,4-雙(3,4-二羥基三氟苯氧基)-四氟苯酞及雙(2,3,5,6-四氟-4-胺基苯基)醚合成全氟聚醯亞胺(以下稱聚合物 H)。將聚合物 H 及對於聚合物 H 為 15 重量%之 N-五氟苯基二氯馬來醯亞胺溶於六氟異丙醇中調製溶液。其次餾去六氟異丙醇調整黏度形成室溫下， 3×10^{-4} 泊的混合物(以下稱混合物 I)。

另外，僅將混合物 H 溶於六氟異丙醇中，以同樣方法調製室溫下 2×10^{-4} 泊的混合物(以下稱混合物 J)。使混合物 I 在內側，混合物 J 在外側，將此混合物由雙重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (28)

噴嘴擠壓成纖維狀。將此纖維加熱至 50°C ，再通過有氮氣流入的加熱區域，使六氟異丙醇由表面揮發，使用捲繞機捲繞。然後再真空乾燥一晝夜充分去除六氟異丙醇。結果得到直徑 0.5 mm 之形成折射率分佈的光纖。

此纖維對 $650\text{ nm} \sim 1600\text{ nm}$ 之光的傳輸損耗較少。又， 150°C 保持 100 小時後的傳輸損耗不變，為耐熱性高的纖維。

〔比較例〕

於折射率分佈型塑膠光纖中，P M M A 的傳輸損耗在波長 650 nm 時約 400 dB/km ，波長為 780 nm ， 1300 nm ， 1550 nm 時傳輸損耗非常大，無法成為實用之光傳輸體。

又於階段折射率型塑膠光纖中，其芯及包層為含氟樹脂光纖可傳輸可見光～近紅外光的光，但該光傳輸損耗約 300 dB/km 。

相形之下，本發明之折射率分佈型透明含氟樹脂光纖可以極低損耗傳輸可見光～近紅外光的光。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (29)

表 1

重 合 體 G	重 合 體 H
100部	0部
81	19
64	36
49	51
36	64
25	75
16	84
9	91
4	96

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (30)

表 1 (續)

重 合 體 G	重 合 體 H
1	99
0	100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

六、申請專利範圍

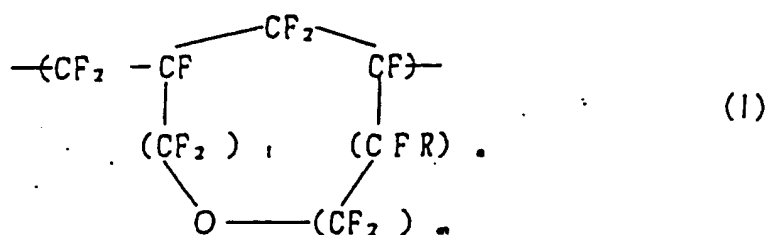
第 84103951 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 86 年 8 月修正

1. 一種折射率分佈型光學樹脂材料，其特徵係由實質上不含 C-H 鍵之非結晶性之主鏈上具有含氟樹脂環結構且在熔融溫度 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 中，①將具有含氟環結構之單體予以聚合所得之含氟聚合物或②將至少具有二個聚合性雙鍵之含氟單體予以環化聚合所得之熔融黏度為 $10^3 \sim 10^5$ 泊之含氟聚合物 (a) 及至少一種與含氟聚合物 (a) 比較，其折射率差為 0.001 以上，且溶解性參數差為 $7 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 以內，分子量為 $300 \sim 5000$ 之實質上不含 C-H 鍵，且含有①鹵化芳香族烴，或②鹵原子之低分子化合物或低聚物的物質 (b) 所構成，物質 (b) 沿著特定方向具有濃度斜率分佈於含氟聚合物 (a) 中。

2. 如申請專利範圍第 1 項的光學樹脂材料，其中主鏈上具有含氟脂肪族環結構之含氟聚合物為具有選自下列 (I) ~ (IV) 式之重覆單位



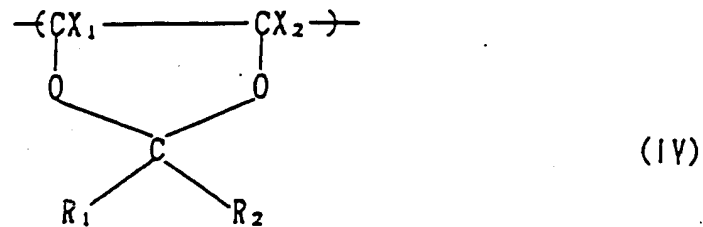
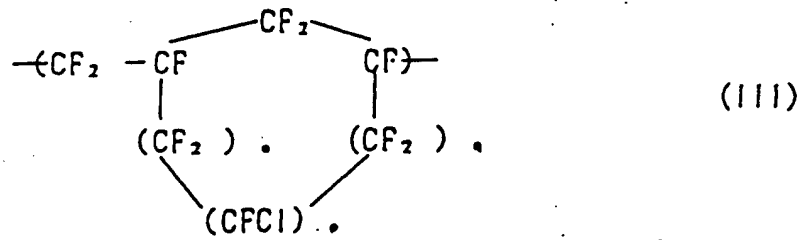
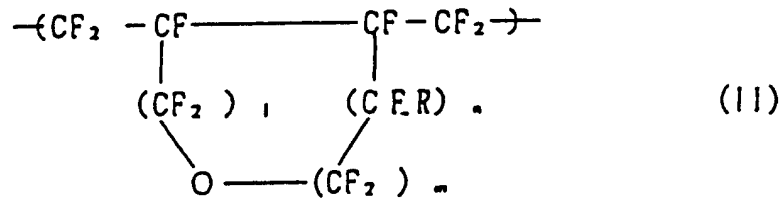
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



〔上述 (I) ~ (IV) 式中， l 為 0 ~ 5， m 為 0 ~ 4， n 為 0 ~ 1， $e + m + n$ 為 1 ~ 6， o ， p ， q 分別為 0 ~ 5， $o + p + q$ 為 1 ~ 6， R 為 F 或 CF_3 ， R_1 為 F 或 CF_3 ， R_2 為 F 或 CF_3 ， X_1 為 F 或 C_l ， X_2 為 F 或 C_l 〕。

3. 如申請專利範圍第 1 項的光學樹脂材料，其中物質 (b) 為實質上不含 C - H 鍵的物質。

4. 如申請專利範圍第 1 項的光學樹脂材料，其中物質 (b) 為氯三氟乙烯低聚物。

5. 如申請專利範圍第 1 項的光學樹脂材料，其中光學樹脂材料為折射率分佈型光纖。

6. 一種折射率分佈型光纖，其特徵為物質 (b) 由中心沿著周邊方向具有濃度斜率分佈之實質上不含 C - H

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

鍵，且含有①鹵化芳香族烴，或②鹵原子之低分子化合物或低聚物之如申請專利範圍第1項的光學樹脂材料。

7. 如申請專利範圍第6項的折射率分佈型光纖，其中物質(b)具有比含氟聚合物(a)高的折射率，且具有由中心沿著周邊方向濃度下降之濃度斜率分佈。

8. 一種折射率分佈型光學樹脂材料的製造方法，其特徵係熔融實質上不含C-H鍵的非結晶性之主鏈上具有含氟樹脂環結構，且在熔融溫度200~300℃時①將具有含氟環結構之單體予以聚合所得之含氟聚合物或②將至少具有二個聚合性雙鍵之含氟單體予以環化聚合所得之熔融黏度為 $10^3 \sim 10^5$ 泊之含氟聚合物(a)，然後，將至少一種與含氟聚合物(a)比較，其折射率差為0.001以上，且溶解性參數差為

$7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以內，分子量為300~5000之實質上不含C-H鍵，且含有①鹵化芳香族烴或②鹵原子之低分子化合物或低聚物的物質(b)，或含物質(b)的含氟聚合物(a)注入含氟聚合物(a)的熔融液的中心部，藉由使物質(b)擴散，或擴散後成形，形成折射率連續變化的領域。

9. 如申請專利範圍第8項的製造方法，其中含氟聚合物(a)為主鏈上具有環結構之含氟聚合物。

10. 如申請專利範圍第8項的製造方法，其中物質(b)上不含C-H鍵的物質。

11. 如申請專利範圍第8項的製造方法，其中成形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

為擠壓熔融成形或熔融抽絲成形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

分