



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118401484 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202280082727.1

(22) 申请日 2022.11.09

(30) 优先权数据

2022-006855 2022.01.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/041753 2022.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/139898 JA 2023.07.27

(71) 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 本间祐也

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

专利代理师 赵曦

(51) Int. Cl.

G03C 25/326 (2018.01)

G03C 25/32 (2018.01)

G08F 290/06 (2006.01)

G02B 6/44 (2006.01)

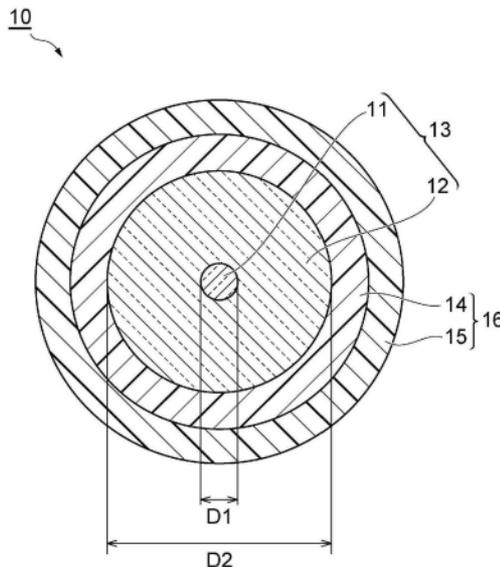
权利要求书2页 说明书17页 附图6页

(54) 发明名称

树脂组合物、光纤、光纤的制造方法、光纤带及光纤线缆

(57) 摘要

本公开涉及的光纤的一次包覆用树脂组合物是含有光聚合性化合物、光聚合性引发剂及聚合抑制剂的树脂组合物,光聚合性化合物包含具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物以及不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物,聚合抑制剂包含4-甲氧基苯酚,聚合抑制剂的总含量为200ppm以上且800ppm以下。



1. 一种树脂组合物,是光纤的一次包覆用树脂组合物,所述树脂组合物含有光聚合性化合物、光聚合性引发剂及聚合抑制剂,

所述光聚合性化合物包含具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物、及不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物,

所述聚合抑制剂包含4-甲氧基苯酚,

所述聚合抑制剂的总含量为200ppm以上且800ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述聚合抑制剂还包含2,6-二叔丁基对甲酚。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,使所述树脂组合物在累积光量 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 及照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的条件下进行了紫外线固化时的树脂膜的杨氏模数在 $23^\circ\text{C}$ 下为 $0.10\text{MPa}$ 以上且 $0.80\text{MPa}$ 以下。

4. 根据权利要求3所述的树脂组合物,其中,所述树脂膜的杨氏模数在 $23^\circ\text{C}$ 下为 $0.10\text{MPa}$ 以上且 $0.60\text{MPa}$ 以下。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物,其中,所述聚合抑制剂的总含量为700ppm以下。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物,其中,所述聚合抑制剂的总含量为600ppm以下。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物,其中,所述聚合抑制剂的总含量为300ppm以上。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的树脂组合物,其中,所述4-甲氧基苯酚的含量为80ppm以上且750ppm以下。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物,其中,所述不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物包含N-乙烯基化合物,N-乙烯基化合物的含量以所述树脂组合物的总量100质量份为基准,为1质量份以上且15质量份以下。

10. 根据权利要求9所述的树脂组合物,其中,所述N-乙烯基化合物为N-乙烯基己内酰胺。

11. 根据权利要求10所述的树脂组合物,其中,还含有 $\epsilon$ -己内酰胺, $\epsilon$ -己内酰胺的含量为2000ppm以下。

12. 一种光纤,具备:

包含纤芯及包层的玻璃纤维;

与所述玻璃纤维相接且包覆所述玻璃纤维的一次树脂层;及

包覆所述一次树脂层的二次树脂层,

所述一次树脂层包含权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物的固化物。

13. 一种光纤的制造方法,包括:

涂布工序,在包含纤芯及包层的玻璃纤维的外周,涂布权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物;及

固化工序,在所述涂布工序之后通过照射紫外线而使所述树脂组合物固化。

14. 一种光纤带,排列有多根权利要求12所述的光纤,且多根权利要求12所述的光纤被带用树脂包覆。

15. 一种光纤线缆,所述光纤线缆在线缆内收纳有权利要求14所述的光纤带。
16. 一种光纤线缆,所述光纤线缆在线缆内收纳有多根权利要求12所述的光纤。

## 树脂组合物、光纤、光纤的制造方法、光纤带及光纤线缆

### 技术领域

[0001] 本公开涉及光纤的一次包覆用树脂组合物、光纤、光纤的制造方法、光纤带及光纤线缆。

[0002] 本申请主张基于2022年1月20日申请的日本专利申请第2022-006855号的优先权，并引用上述日本专利申请所记载的全部记载内容。

### 背景技术

[0003] 近年来，在数据中心(Data Center)用途中，提高了光纤的填充密度的高密度线缆的需求不断高涨。通常，光纤具备用以保护作为光传输体的玻璃纤维的包覆树脂层。包覆树脂层例如由与玻璃纤维相接的一次树脂层、及形成于一次树脂层的外层的二次树脂层这两层构成。当光纤的填充密度变高时，对光纤施加外力(侧压)，微弯曲损耗容易变大。为了提升光纤的耐微弯曲特性，已知有降低一次树脂层的杨氏模数、提高二次树脂层的杨氏模数的方式。例如，在专利文献1~5中，记载有含有作为多元醇、二异氰酸酯及含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应物的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的一次包覆用树脂组合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2009-197163号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2012-111674号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2013-136783号公报

[0009] 专利文献4:日本特表2013-501125号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2014-114208号公报

### 发明内容

[0011] 本公开的一方式涉及的光纤的一次包覆用树脂组合物是含有光聚合性化合物、光聚合性引发剂、及聚合抑制剂的树脂组合物，光聚合性化合物包含具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物、及不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物，聚合抑制剂包含4-甲氧基苯酚，聚合抑制剂的总含量为200ppm以上且800ppm以下。

### 附图说明

[0012] 图1是表示本实施方式涉及的光纤的一例的概略剖视图。

[0013] 图2是表示一实施方式涉及的光纤带的概略剖视图。

[0014] 图3是表示一实施方式涉及的光纤带的概略剖视图。

[0015] 图4是表示一实施方式涉及的光纤带的外观的俯视图。

[0016] 图5是表示一实施方式涉及的光纤线缆的概略剖视图。

[0017] 图6是表示一实施方式涉及的光纤线缆的概略剖视图。

## 具体实施方式

[0018] [本公开要解决的技术问题]

[0019] 就提升光纤的生产性的观点而言,要求光纤的制造速度的高速化。若光纤的制造速度高速化,则在形成一次树脂层及二次树脂层时所照射的紫外线量减少。一次树脂层由于交联密度小,故因紫外线量的减少而容易导致未固化,一次树脂层中产生缺陷(空隙),尤其于低温下容易导致传输损耗的增加。另一方面,若提高一次包覆用树脂组合物的紫外线固化性,则树脂组合物的对于热的稳定性容易下降。

[0020] 本公开的目的在于提供一种稳定性优异、能够形成适于光纤的一次包覆的树脂层的树脂组合物,以及耐微弯曲特性及低温特性优异的光纤。

[0021] [本公开的效果]

[0022] 根据本公开,能够提供一种稳定性优异、能够形成适于光纤的一次包覆的树脂层的树脂组合物,以及耐微弯曲特性及低温特性优异的光纤。

[0023] [本公开的实施方式的说明]

[0024] 首先,列出本公开的实施方式的内容并进行说明。

[0025] 本公开的一方式涉及的光纤的一次包覆用树脂组合物是含有光聚合性化合物、光聚合性引发剂及聚合抑制剂的树脂组合物,光聚合性化合物包含具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物以及不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物,聚合抑制剂包含4-甲氧基苯酚,聚合抑制剂的总含量为200ppm以上且800ppm以下。

[0026] 这样的树脂组合物的稳定性优异,能够形成适于光纤的一次包覆的树脂层,能够提升光纤的耐微弯曲特性及低温特性。

[0027] 就进一步提升低温特性的观点而言,聚合抑制剂可进一步包含2,6-二叔丁基对甲酚。

[0028] 就进一步提升耐微弯曲特性的观点而言,使本实施方式涉及的树脂组合物在累积光量 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 及照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的条件下进行了紫外线固化时的树脂膜的杨氏模数优选为在 $23^\circ\text{C}$ 下为 $0.10\text{MPa}$ 以上且 $0.80\text{MPa}$ 以下,也可为在 $23^\circ\text{C}$ 下为 $0.10\text{MPa}$ 以上且 $0.60\text{MPa}$ 以下。

[0029] 就进一步提升低温特性的观点而言,树脂组合物中的聚合抑制剂的总含量可为700ppm以下,也可为600ppm以下。

[0030] 就进一步提高树脂组合物的稳定性的观点而言,树脂组合物中的聚合抑制剂的总含量可为300ppm以上。

[0031] 就进一步提升树脂组合物的稳定性的观点而言,4-甲氧基苯酚的含量可为80ppm以上且750ppm以下。

[0032] 为了提升树脂组合物的固化速度,不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物可包含N-乙烯基化合物,且N-乙烯基化合物的含量以树脂组合物的总量100质量份为基准,为1质量份以上且15质量份以下。

[0033] 就进一步提升固化速度的观点而言,N-乙烯基化合物可为N-乙烯基己内酰胺。

[0034] 就提升疲劳特性的观点而言,本实施方式涉及的树脂组合物可进一步含有 $\epsilon$ -己内酰胺,且树脂组合物中的 $\epsilon$ -己内酰胺的含量为2000ppm以下。

[0035] 本公开的一方式涉及的光纤具备:包含纤芯及包层的玻璃纤维、与玻璃纤维相接且包覆该玻璃纤维的一次树脂层、及包覆一次树脂层的二次树脂层,一次树脂层包含上述

树脂组合物的固化物。这样的光纤不产生一次树脂层的缺陷,且耐微弯曲特性及低温特性优异。

[0036] 本公开的一方式涉及的光纤的制造方法包括:涂布工序,在包含纤芯及包层的玻璃纤维的外周,涂布上述树脂组合物;及固化工序,在涂布工序之后通过照射紫外线而使树脂组合物固化。由此,能够制作耐微弯曲特性及低温特性优异的光纤。

[0037] 本公开的一方式涉及的光纤带排列有多根上述光纤,且多根上述光纤被带用树脂包覆。这样的光纤带的耐微弯曲特性及低温特性优异,能够高密度地填充至光纤线缆内。

[0038] 本公开的一方式涉及的光纤线缆于线缆内收纳有上述光纤带。本公开涉及的光纤线缆也可为在线缆内收纳有多根上述光纤的方式。具备本实施方式涉及的光纤或光纤带的光纤线缆的耐微弯曲特性及低温特性优异。

[0039] [本公开的实施方式的详情]

[0040] 视需要参照附图对本实施方式涉及的树脂组合物及光纤的具体例进行说明。需要说明的是,本公开并不限于这些例示,而由权利要求所示,且意图包含与权利要求等同的含义及范围内的全部变更。以下说明中,在附图的说明中对相同元件标注相同符号,并省略重复的说明。本说明书中的(甲基)丙烯酸酯意指丙烯酸酯或与其对应的甲基丙烯酸酯,对于(甲基)丙烯酰基等其他类似表现也相同。再者,在本说明书中,ppm表示质量比率。

[0041] (树脂组合物)

[0042] 本实施方式涉及的树脂组合物含有光聚合性化合物、光聚合性引发剂及聚合抑制剂,光聚合性化合物包含具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物以及不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物,聚合抑制剂包含4-甲氧基苯酚,聚合抑制剂的总含量为200ppm以上且800ppm以下。

[0043] 关于聚合抑制剂,有时为了防止凝胶化而在制造光聚合性化合物时使用,有时为了提高树脂组合物的储存稳定性,而在制备树脂组合物时添加。作为聚合抑制剂,例如可列举:对苯二酚、4-甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、对苯醌、吩噻嗪、邻苯二酚及叔丁基邻苯二酚。

[0044] 就调节树脂组合物的储存稳定性与光固化性的平衡的观点而言,本实施方式涉及的聚合抑制剂包含4-甲氧基苯酚,也可包含4-甲氧基苯酚及2,6-二叔丁基对甲酚。

[0045] 树脂组合物中的聚合抑制剂的总含量(相对于树脂组合物的总质量的聚合抑制剂的总含量)为200ppm以上且800ppm以下。若聚合抑制剂的总含量未达200ppm,则树脂组合物的储存稳定性容易下降,若聚合抑制剂的总含量超过800ppm,则于光纤的高速制造时容易引起一次树脂层的固化不良。若引起一次树脂层的固化不良,则存在光纤的低温特性下降的情况。

[0046] 就进一步提升光纤的低温特性的观点而言,树脂组合物中的聚合抑制剂的总含量优选为700ppm以下,更优选为650ppm以下,进一步更优选为600ppm以下。就进一步提升树脂组合物的储存稳定性的观点而言,树脂组合物中的聚合抑制剂的总含量优选为250ppm以上,更优选为280ppm以上,进一步优选为300ppm以上。就进一步提升树脂组合物的稳定性的观点而言,4-甲氧基苯酚的含量相对于树脂组合物的总质量,可为80ppm以上且750ppm以下、90ppm以上且700ppm以下、或110ppm以上且600ppm以下。

[0047] 使树脂组合物在累积光量 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 及照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的条件下进行了紫外线固化

时的树脂膜的杨氏模数优选为在23°C下为0.10MPa以上且0.80MPa以下。若树脂膜的杨氏模数为0.10MPa以上,则容易提升光纤的低温特性,若树脂膜的杨氏模数为0.80MPa以下,则容易提升光纤的耐微弯曲特性。就提升耐侧压特性的观点而言,树脂膜的杨氏模数更优选为0.10MPa以上且0.60MPa以下,进一步优选为0.10MPa以上且0.50MPa以下。

[0048] 本实施方式涉及的光聚合性化合物包含具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物、及不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物。作为具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物,能够使用作为二醇、二异氰酸酯及含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应物的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(以下,有时称为“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)”)。

[0049] 作为二醇,例如可例举:聚醚二醇、聚酯二醇、聚己内酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚丁二烯二醇、及双酚A-环氧乙烷加成二醇。作为聚醚二醇,例如可例举:聚四亚甲基二醇(PTMG)、聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、PTMG-PPG-PTMG的嵌段共聚物、PEG-PPG-PEG的嵌段共聚物、PTMG-PEG的无规共聚物、及PTMG-PPG的无规共聚物。就容易调整树脂层的杨氏模数的方面而言,优选使用聚丙二醇作为二醇。

[0050] 就获得适于一次树脂层的杨氏模数的观点而言,二醇的数均分子量(Mn)可为1800以上且20000以下、2000以上且19000以下、或2500以上且18500以下。

[0051] 作为二异氰酸酯,例如可例举:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、1,5-五亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、及三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

[0052] 作为含羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可例举:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基邻苯基苯酚丙酯、丙烯酸2-羟基-3-甲基丙烯酰基丙酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。就反应性的观点而言,优选为丙烯酸2-羟基乙酯。

[0053] 作为制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的方法,例如可例举:使二醇与二异氰酸酯反应而合成异氰酸基(NCO)末端预聚物后,使含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应的方法;使二异氰酸酯与含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应后,使二醇反应的方法;使二醇、二异氰酸酯与含羟基的(甲基)丙烯酸酯同时反应的方法。在制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯时,可视需要将含羟基的(甲基)丙烯酸酯与一元醇或含活性氢的硅烷化合物进行混合而使用。

[0054] 通过向氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)中导入基于一元醇的基,能够降低作为光聚合性基的(甲基)丙烯酰基的比率,降低一次树脂层的杨氏模数。

[0055] 作为一元醇,例如可例举:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、及3-甲基-2-丁醇。

[0056] 通过向氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)中导入基于含活性氢的硅烷化合物的基,能够降低作为光聚合性基的(甲基)丙烯酰基的比率,降低一次树脂层的杨氏模数,能够提升与玻璃纤维的密接力。

[0057] 作为含活性氢的硅烷化合物,例如可例举:N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲

氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、及3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

[0058] 使二醇与二异氰酸酯反应时的NCO与OH的摩尔比(NCO/OH)优选为1.1以上且4.0以下,更优选为1.2以上且3.5以下,进一步优选为1.4以上且3.0以下。相对于NCO末端预聚物的NCO,含羟基的(甲基)丙烯酸酯的摩尔比优选为1.00以上且1.15以下,更优选为1.03以上且1.10以下。在将含羟基的(甲基)丙烯酸酯与含活性氢的硅烷化合物或一元醇进行混合而使用的情况时,相对于NCO末端预聚物的NCO,含羟基的(甲基)丙烯酸酯、含活性氢的硅烷化合物及一元醇的合计的摩尔比优选为1.00以上且1.15以下,更优选为1.03以上且1.10以下,相对于NCO末端预聚物的NCO,含活性氢的硅烷化合物及一元醇的合计的摩尔比优选为0.01以上且0.5以下。

[0059] 本实施方式涉及的树脂组合物可进一步包含作为聚氧亚烷基单烷基醚、二异氰酸酯及含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应物的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(以下,有时称为“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)”)作为具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物。

[0060] 聚氧亚烷基单烷基醚是具有氧亚烷基、烷氧基及羟基的化合物。作为本实施方式涉及的聚氧亚烷基单烷基醚,例如可例举:聚氧乙烯油醚、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯鲸蜡醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯烷基(C<sub>12</sub>~C<sub>14</sub>)醚、聚氧乙烯十三烷基醚、聚氧乙烯肉豆蔻醚、聚氧乙烯异硬脂醚、聚氧乙烯辛基十二烷基醚、聚氧乙烯胆固醇醚、聚氧丙烯丁醚、聚氧丙烯肉豆蔻醚、聚氧丙烯鲸蜡醚、聚氧丙烯硬脂醚、聚氧丙烯羊毛醇醚、聚氧乙炔聚氧丙烯丁醚、聚氧乙炔聚氧丙烯月桂醚、聚氧乙炔聚氧丙烯鲸蜡醚、聚氧乙炔聚氧丙烯硬脂醚、及聚氧乙炔聚氧丙烯癸基十四烷基醚。

[0061] 就一次树脂组合物的相容性的观点而言,聚氧亚烷基单烷基醚优选为聚氧丙烯单丁醚。

[0062] 就获得适于一次树脂层的杨氏模数的观点而言,聚氧亚烷基单烷基醚的Mn优选为2000以上且10000以下,可为2100以上或2200以上,且可为8000以下或7000以下。

[0063] 二醇及聚氧亚烷基单烷基醚的Mn能够基于JISK0070来测定羟值,并根据以下的式(1)而算出。二醇的官能基数为2,聚氧亚烷基单烷基醚的官能基数为1。

[0064]  $Mn = 56.1 \times \text{官能基数} \times 1000 / \text{羟值}$  (1)

[0065] 就获得适于一次树脂层的杨氏模数的观点而言,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的Mn可为6000以上且50000以下、8000以上且45000以下、或10000以上且40000以下。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)的Mn可为4000以上且20000以下、5000以上且18000以下、或6000以上且15000以下。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)及氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)的Mn可通过凝胶渗透层析法(GPC)进行测定。

[0066] 就调整一次树脂层的杨氏模数的观点而言,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(A)的含量以树脂组合物的总量100质量份为基准,优选为15质量份以上且80质量份以下,更优选为20质量份以上且75质量份以下,进一步优选为25质量份以上且70质量份以下。

[0067] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(B)的含量以树脂组合物的总量100质量份为基准,可为0质量份以上且70质量份以下、10质量份以上且50质量份以下、或20质量份以上且45质量份以下。

[0068] 具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物的含量以树脂组合物的总量为基准,可为30质量份以上且90质量份以下、40质量份以上且80质量份以下、或45质量份以上且70质量份以下。

[0069] 作为合成具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物时的催化剂,使用有机锡化合物或胺化合物。作为有机锡化合物,例如可例举:二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、双(巯基乙酸2-乙基己酯)二丁基锡、双(巯基乙酸异辛酯)二丁基锡、及氧化二丁基锡。催化剂的添加量相对于所合成的具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物的总质量,优选为100ppm以上且1000ppm以下,优选为200ppm以上且800ppm以下。就易获取性或催化剂性能的方面而言,优选为使用二月桂酸二丁基锡或二乙酸二丁基锡作为催化剂。

[0070] 作为合成具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物时的聚合抑制剂,就聚合抑制性能的方面而言,优选为使用4-甲氧基苯酚或2,6-二叔丁基对甲酚。聚合抑制剂的添加量相对于所合成的具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物的总质量,优选为150ppm以上且2000ppm以下,更优选为180ppm以上且1500ppm以下,进一步优选为200ppm以上且1200ppm以下。

[0071] 本实施方式涉及的光聚合性化合物包含不具有氨基甲酸酯键的光聚合性化合物(以下,称为“单体”)。作为单体,例如可例举:(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基化合物、及(甲基)丙烯酰胺化合物。单体可为光聚合性的具有1个乙烯性不饱和基的单官能单体,也可为具有2个以上乙烯性不饱和基的多官能单体。

[0072] 作为单官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可例举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊烷酯、壬基苯酚聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基苄酯、(甲基)丙烯酸甲基苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸间苯氧基苄酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、及 $\omega$ -羧基-聚己内酯(甲基)丙烯酸酯。

[0073] 作为多官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可例举:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,14-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,20-二十烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、异戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-乙基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]苄二(甲基)丙烯酸酯、双酚A环氧二(甲基)丙烯酸酯、双酚F环氧二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的E0加成

物二(甲基)丙烯酸酯、双酚F的EO加成物二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的PO加成物二(甲基)丙烯酸酯、双酚F的PO加成物二(甲基)丙烯酸酯等2官能单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性异氰尿酸三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯等3官能以上的单体。

[0074] 作为(甲基)丙烯酰胺化合物,例如可例举:二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉、羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺、二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二甲氨基丙基丙烯酰胺-氯甲烷盐、双丙酮丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基哌啶、(甲基)丙烯酰基吡咯烷、(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、及N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺。

[0075] 通常,(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酰胺化合物中包含4-甲氧基苯酚作为聚合抑制剂。(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酰胺化合物中分别所含的4-甲氧基苯酚的量可为80ppm以上且1600ppm以下、90ppm以上且1400ppm以下、或100ppm以上且1000ppm以下。

[0076] 作为N-乙烯基化合物,例如可例举:N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基甲基噁唑烷酮、N-乙烯基咪唑、及N-乙烯基-N-甲基乙酰胺。

[0077] 单体的含量以树脂组合物的总量100质量份为基准,优选为5质量份以上且70质量份以下,更优选为10质量份以上且60质量份以下,进一步优选为15质量份以上且50质量份以下。

[0078] 通过光聚合性化合物包含N-乙烯基化合物,能够使树脂组合物的固化速度提升。作为N-乙烯基化合物,特别优选为N-乙烯基己内酰胺。N-乙烯基己内酰胺存在包含 $\epsilon$ -己内酰胺作为杂质的情况。N-乙烯基己内酰胺中所含的 $\epsilon$ -己内酰胺的量例如为5000ppm~25000ppm左右。就提升光纤的疲劳特性的观点而言,树脂组合物中的 $\epsilon$ -己内酰胺的含量优选为2000ppm以下,可为1800ppm以下、1600ppm以下、或1400ppm以下。可认为其原因在于 $\epsilon$ -己内酰胺为碱性。

[0079] N-乙烯基化合物的含量以树脂组合物的总量100质量份为基准,可为1质量份以上且15质量份以下、2质量份以上且14质量份以下、或3质量份以上且13质量份以下。

[0080] 光聚合引发剂能够从公知的自由基光聚合引发剂中进行适当选择而使用。作为光聚合引发剂,例如可例举:1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184,IGM Resins公司制造)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Omnirad 651,IGM Resins公司制造)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Omnirad TPO,IGM Resins公司制造)、乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基亚膦酸盐(Omnirad TPO-L,IGM Resins公司制造)、2-苄基-2-二甲氨基-4'-吗啉基苯丁酮(Omnirad 369,IGM Resins公司制造)、2-二甲氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁烷-1-酮(Omnirad 379,IGM Resins公司制造)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(Omnirad 819,IGM Resins公司制造)、及2-甲基-1-[4-(甲硫基)苄基]-2-吗啉基丙

烷-1-酮(Omnirad 907,IGM Resins公司制造)。

[0081] 光聚合引发剂可混合2种以上而使用。就树脂组合物的速固化性优异的方面而言,光聚合引发剂优选为包含2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

[0082] 光聚合引发剂的含量以树脂组合物的总量为基准,优选为0.1质量份以上且5质量份以下,更优选为0.3质量份以上且4质量份以下,进一步优选为0.4质量份以上且3质量份以下。

[0083] 本实施方式的树脂组合物也可进一步含有增感剂、光酸产生剂、硅烷偶联剂、流平剂、消泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等。

[0084] 作为增感剂,例如可例举:9,10-二丁氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丙氧基蒽、9,10-双(2-乙基己氧基)蒽等蒽化合物、2,4-二乙基-9-噻吨酮、2,4-二乙基噻吨-9-酮、2-异丙基-9-噻吨酮、4-异丙基-9-噻吨酮等噻吨酮化合物、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、三异丙醇胺等胺化合物、安息香化合物、蒽醌化合物、缩酮化合物、及二苯甲酮化合物。

[0085] 作为光酸产生剂,可使用呈A<sup>+</sup>B<sup>-</sup>的结构的鎓盐。作为光酸产生剂,例如可例举:CPI-100P、101A、110P、200K、210S、310B、410S(San-Apro株式会社制造)、Omnicat 270、290(IGM Resins公司制造)等鎓盐、CPI-1K-1(San-Apro株式会社制造)、Omnicat 250(IGM Resins公司制造)、WPI-113、116、124、169、170(富士胶片和光纯药株式会社制造)等碘鎓盐。

[0086] 作为硅烷偶联剂,例如可例举:硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、巯基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基-乙氧基)硅烷、β-(3,4-环氧基环己基)-乙基三甲氧基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、双-[3-(三乙氧基硅烷基)丙基]四硫醚、双-[3-(三乙氧基硅烷基)丙基]二硫醚、γ-三甲氧基硅烷基丙基二甲硫基胺甲酰基四硫醚、及γ-三甲氧基硅烷基丙基苯并噻唑基四硫醚。

[0087] 就涂布性的观点而言,本实施方式涉及的树脂组合物在25℃下的粘度优选为0.5Pa·s以上且20Pa·s以下,更优选为0.8Pa·s以上且18Pa·s以下,进一步优选为1Pa·s以上且15Pa·s以下。树脂组合物在25℃下的粘度可使用流变仪(Anton Paar公司制造的“MCR-102”),在锥板CP25-2、剪切速度10s<sup>-1</sup>的条件下进行测定。

[0088] (光纤)

[0089] 图1是表示本实施方式涉及的光纤的一例的概略剖视图。光纤10具备:包含纤芯11及包层12的玻璃纤维13、以及包含设置于玻璃纤维13的外周的一次树脂层14及二次树脂层15的包覆树脂层16。

[0090] 包层12包围纤芯11。纤芯11及包层12主要包含石英玻璃等玻璃,例如纤芯11能够使用添加有锗的石英玻璃、或纯石英玻璃,包层12中能够使用纯石英玻璃、或添加有氟的石英玻璃。

[0091] 图1中,例如玻璃纤维13的外径(D2)为100μm~125μm左右,构成玻璃纤维13的纤芯

11的直径(D1)为7 $\mu\text{m}$ ~15 $\mu\text{m}$ 左右。包覆树脂层16的厚度通常为22 $\mu\text{m}$ ~70 $\mu\text{m}$ 左右。一次树脂层14及二次树脂层15的各层的厚度可为5 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 左右。

[0092] 在玻璃纤维13的外径为125 $\mu\text{m}$ 左右、包覆树脂层16的厚度为60 $\mu\text{m}$ 以上且70 $\mu\text{m}$ 以下的情况下,一次树脂层14及二次树脂层15的各层的厚度可为10 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 左右,例如一次树脂层14的厚度可为35 $\mu\text{m}$ ,二次树脂层15的厚度可为25 $\mu\text{m}$ 。光纤10的外径可为245 $\mu\text{m}$ ~265 $\mu\text{m}$ 左右。

[0093] 在玻璃纤维13的外径为125 $\mu\text{m}$ 左右、包覆树脂层16的厚度为20 $\mu\text{m}$ 以上且48 $\mu\text{m}$ 以下的情况下,一次树脂层14及二次树脂层15的各层的厚度可为8 $\mu\text{m}$ ~38 $\mu\text{m}$ 左右,例如一次树脂层14的厚度可为25 $\mu\text{m}$ ,二次树脂层15的厚度可为10 $\mu\text{m}$ 。光纤10的外径可为165 $\mu\text{m}$ ~221 $\mu\text{m}$ 左右。

[0094] 在玻璃纤维13的外径为100 $\mu\text{m}$ 左右、包覆树脂层16的厚度为22 $\mu\text{m}$ 以上且37 $\mu\text{m}$ 以下的情况下,一次树脂层14及二次树脂层15的各层的厚度可为5 $\mu\text{m}$ ~32 $\mu\text{m}$ 左右,例如一次树脂层14的厚度可为25 $\mu\text{m}$ ,二次树脂层15的厚度可为10 $\mu\text{m}$ 。光纤10的外径可为144 $\mu\text{m}$ ~174 $\mu\text{m}$ 左右。

[0095] 通过将本实施方式涉及的树脂组合物应用于一次树脂层,能够制作耐微弯曲特性及低温特性优异的光纤。

[0096] 本实施方式的光纤的制造方法包括:涂布工序,在包含纤芯及包层的玻璃纤维的外周,涂布上述树脂组合物;及固化工序,在涂布工序之后通过照射紫外线而使树脂组合物固化。

[0097] 就提升光纤的耐微弯曲特性的观点而言,一次树脂层的杨氏模数优选为在23 $^{\circ}\text{C}$ ±2 $^{\circ}\text{C}$ 下为0.80MPa以下,更优选为0.70MPa以下,进一步优选为0.60MPa以下,进一步更优选为0.50MPa以下。若一次树脂层的杨氏模数超过0.80MPa,则存在外力容易传导至玻璃纤维,由微弯曲所致的传输损耗增量变大的情况。就提升光纤的低温特性的观点而言,一次树脂层的杨氏模数可在23 $^{\circ}\text{C}$ ±2 $^{\circ}\text{C}$ 下为0.10MPa以上、0.15MPa以上、或0.20MPa以上。

[0098] 一次树脂层的杨氏模数可通过23 $^{\circ}\text{C}$ 下的拉拔模数(POM, Pull out Modulus)法进行测定。利用2个夹头装置将光纤的2处部位固定,去除2个夹头装置之间的包覆树脂层(一次树脂层及二次树脂层)部分,继而,固定一夹头装置,使另一夹头装置向固定的夹头装置的反方向缓缓地移动。在将光纤中的夹于所移动的夹头装置的部分的长度设为L,将夹头的移动量设为Z,将一次树脂层的外径设为D<sub>p</sub>,将玻璃纤维的外径设为D<sub>f</sub>,将一次树脂层的帕松比(Poisson ratio)设为n,将夹头装置移动时的负载设为W的情况下,能够根据下述式求出一次树脂层的杨氏模数。

[0099] 杨氏模数(MPa) =  $((1+n)W/\pi LZ) \times \ln(D_p/D_f)$

[0100] 二次树脂层15例如能够使含有包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的光聚合性化合物、光聚合引发剂等树脂组合物固化而形成。形成二次树脂层的树脂组合物具有与一次包覆用树脂组合物不同的组成。二次包覆用树脂组合物能够使用先前公知的技术进行制备。

[0101] 就提升光纤的耐微弯曲特性的观点而言,二次树脂层的杨氏模数优选为在23 $^{\circ}\text{C}$ ±2 $^{\circ}\text{C}$ 下为800MPa以上,更优选为1000MPa以上,进一步优选为1200MPa以上。二次树脂层的杨氏模数的上限值并无特别限制,就对二次树脂层赋予适度的韧性的观点而言,可在23 $^{\circ}\text{C}$ ±2

°C下为3000MPa以下、2500MPa以下、或2000MPa以下。

[0102] 二次树脂层的杨氏模数能够通过以下方法进行测定。首先,将光纤浸渍于丙酮与乙醇的混合溶剂中,仅将包覆树脂层以筒状抽出。此时,一次树脂层与二次树脂层虽成为一体,但由于一次树脂层的杨氏模数为二次树脂层的1/1000以上且1/10000以下的杨氏模数,因此能够忽视一次树脂层的杨氏模数。继而,可通过真空干燥自包覆树脂层去除溶剂后,在23°C下进行拉伸试验(拉伸速度为1mm/分钟),通过2.5%应变的割线式而求出杨氏模数。

[0103] 本实施方式涉及的光纤的制造方法通过使用本实施方式涉及的树脂组合物作为一次包覆用树脂组合物,能够制造耐微弯曲特性及低温特性优异的光纤。

[0104] (光纤带)

[0105] 能够使用本实施方式涉及的光纤来制作光纤带。光纤带排列有多根上述光纤,且多根上述光纤被带用树脂包覆。

[0106] 图2是表示一实施方式涉及的光纤带的概略剖视图。光纤带100具有多根光纤10、及通过带用树脂(一体地)包覆光纤10而连结光纤10的连结树脂层40。在图2中,示出4根光纤10作为一例,但其根数并无特别限定。

[0107] 光纤10可以以相接排列的状态一体化,也可以以一部分或全部光纤10隔开一定间隔而排列的状态一体化。相邻光纤10彼此的中心间距离F可为220 $\mu\text{m}$ 以上且280 $\mu\text{m}$ 以下。在将中心间距离设为220 $\mu\text{m}$ 以上且280 $\mu\text{m}$ 以下的情况下,容易将光纤置于既有的V字沟槽,能够获得一次融合性优异的光纤带。光纤带100的厚度T也取决于光纤10的外径,可为164 $\mu\text{m}$ 以上且285 $\mu\text{m}$ 以下。

[0108] 图3是表示光纤以隔开一定间隔而排列的状态进行一体化所得的光纤带的一例的概略剖视图。图3中所示的光纤带100A通过带用树脂将2根光纤10隔开一定间隔地连结12根。带用树脂形成连结树脂层40。

[0109] 作为带用树脂,能够使用通常作为带材悉知的树脂材料。就光纤10的防损伤性、易切断性等观点而言,带用树脂可含有硅酮树脂、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂等热固化型树脂、或环氧丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等紫外线固化型树脂。

[0110] 在光纤10隔开一定间隔而排列的情况下,即相邻光纤10不相接而隔着带用树脂接合的情况下,光纤10彼此的中央处的连结部的厚度可为150 $\mu\text{m}$ 以上且220 $\mu\text{m}$ 以下。由于在将光纤带收纳至线缆内时容易变形,故光纤带可在光纤的连结部具有凹陷。凹陷可在连结部的一侧的面形成为角度变窄的三角形状。

[0111] 本实施方式涉及的光纤带可在长度方向及宽度方向上间歇性地具有连结部及非连结部。图4是表示一实施方式涉及的光纤带的外观的俯视图。光纤带100B具有多根光纤、多个连结部20、及非连结部(切断部)21。非连结部21间歇性地形成于光纤带的长度方向。光纤带100B是每2根光纤10A在长度方向上间歇性地设置有连结部20与非连结部21的间歇连结型光纤带。“连结部”是指相邻光纤经由连结树脂层而一体化的部分,“非连结部”是指相邻光纤未经由连结树脂层一体化,而在光纤间有间隙的部分。

[0112] 在具有上述构成的光纤带中,由于在每2个纤芯所设置的连结部20处间歇性地设置有非连结部21,故容易使光纤带变形。因此,在将光纤带封装至光纤线缆时,能够容易地卷曲封装,因此能够制成适于高密度封装的光纤带。另外,由于能够以非连结部21为起点容易地撕开连结部20,故光纤带中的光纤10的单芯分离变得容易。

[0113] 本实施方式涉及的光纤带通过使用上述光纤,而使其耐微弯曲特性及低温特性优异,能够高密度地填充至光纤线缆内。

[0114] (光纤线缆)

[0115] 本实施方式涉及的光纤线缆在线缆内收纳有上述光纤带。作为光纤线缆,例如可例举具有多个槽沟的槽型光纤线缆。在槽沟内,能够以各槽沟中的封装密度成为25%~65%左右的方式封装上述光纤带。封装密度是指槽沟内所封装的光纤带的剖面面积相对于槽沟的剖面面积的比率。本实施方式涉及的光纤线缆也可为将上述多根光纤不以带用树脂包覆而收纳至线缆内的方式。

[0116] 参照图5及图6对本实施方式涉及的光纤线缆的一例进行说明。在图5及图6中,收纳有间歇连结型光纤带,但也可以以束集多根未包覆有带用树脂的光纤的状态进行收纳。

[0117] 图5是使用上述间歇连结型光纤带100B的无槽型光纤线缆60的概略剖视图。光纤线缆60具有圆筒型的管体61、及多个光纤带100B。多个光纤带100B可通过芳香族聚酰胺纤维等夹杂物62而束集。另外,多个光纤带100B可具有各不相同的标记。光纤线缆60成为以如下方式形成的结构:将所束集的多个光纤带100B绞合,在其周围将成为管体61的树脂进行挤出成型,与张力构件63一起覆盖外被64。在要求防水性的情况下,可将吸水纱线插入至管体61的内侧。管体61例如能够使用聚对苯二甲酸丁二酯、高密度聚乙烯等树脂而形成。在管体61的外侧可设置撕裂带65。

[0118] 图6是使用上述间歇连结型光纤带100B的槽型光纤线缆70的概略剖视图。光纤线缆70具有:具有多个槽沟71的槽条72、及多个光纤带100B。光纤线缆70成为在中央具有张力构件73的槽条72以放射状设置多个槽沟71的结构。多个槽沟71可在光纤线缆70的长度方向上以扭绞成螺旋状或SZ状的形状设置。在各槽沟71中分别收纳有多个从排列状态被拆散开而成为密集状态的光纤带100B。各光纤带100B可由识别用捆束材束集。在槽条72的周围卷绕有捆绕胶带74,在捆绕胶带74的周围形成有外被75。

[0119] 具备本实施方式涉及的光纤或光纤带的光纤线缆的耐微弯曲特性及低温特性优异。

[0120] [实施例]

[0121] 以下,示出使用本公开涉及的实施例及比较例的评估试验的结果,更详细地说明本公开。再者,本公开不限于这些实施例。

[0122] [氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)的合成]

[0123] (A-1)

[0124] 在反应釜中以NCO与OH的摩尔比(NCO/OH)成为1.5的方式投入Mn3000的聚丙二醇(三洋化成工业株式会社制造的商品名“SANNIX PP-3000”)及2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)。继而,添加相对于最终的总添加量为200ppm的二月桂酸二丁基锡作为催化剂,添加相对于最终的总添加量为1000ppm的2,6-叔丁基对甲酚(BHT)作为聚合抑制剂。其后,使其于60℃下反应1小时,而制备NCO末端预聚物。继而,以相对于NCO末端预聚物的NCO,丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)的OH的摩尔比成为1.05的方式添加HEA,使其于60℃下反应1小时,而获得Mn11100的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-1)。氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-1)中的来自HEA的作为聚合抑制剂的4-甲氧基苯酚(MEHQ)的含量为18ppm。

[0125] (A-2)

[0126] 除将BHT的添加量变更为500ppm以外,以与(A-1)的制作同样的方式获得Mn11100的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-2)。

[0127] (A-3)

[0128] 除将BHT的添加量变更为200ppm以外,以与(A-1)的制作同样的方式获得Mn11700的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-3)。

[0129] (A-4)

[0130] 将聚合抑制剂从BHT变更为MEHQ,以与来自HEA的MEHQ合计后相对于最终的总添加量为1000ppm的方式添加MEHQ,除此以外,以与(A-1)的制作同样的方式获得Mn11200的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-4)。

[0131] (A-5)

[0132] 将聚合抑制剂从BHT变更为MEHQ,以与来自HEA的MEHQ合计后相对于最终的总添加量为500ppm的方式添加MEHQ,除此以外,以与(A-1)的制作同样的方式获得Mn11600的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-5)。

[0133] (A-6)

[0134] 在反应釜中以NCO/OH成为2.0的方式投入Mn18000的聚丙二醇(AGC公司制造的商品名“PreminolS 4318F”)及TDI。继而,添加相对于最终的总添加量为200ppm的二月桂酸二丁基锡作为催化剂,添加相对于最终的总添加量为500ppm的BHT作为聚合抑制剂。其后,使其于60°C下反应1小时,而制备NCO末端预聚物。继而,以相对于NCO末端预聚物的NCO,HEA的OH的摩尔比成为1.05的方式添加HEA,使其于60°C下反应1小时,而获得Mn37100的氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-6)。氨基甲酸酯丙烯酸酯(A-6)中的来自HEA的作为聚合抑制剂的MEHQ的含量为6ppm。

[0135] [氨基甲酸酯丙烯酸酯(B)的合成]

[0136] (B-1)

[0137] 使Mn5000的聚氧丙烯单丁醚(日油株式会社制造的商品名“ACROBUTE MB-90”)与TDI以NCO/OH为2.0于60°C下反应1小时,而制备NCO末端预聚物。添加相对于最终的总添加量为200ppm的二月桂酸二丁基锡作为催化剂,添加相对于最终的总添加量为500ppm的BHT作为聚合抑制剂。其后,使其于60°C下反应1小时,而制备NCO末端预聚物。其次,以相对于NCO末端预聚物的NCO,HEA的OH的摩尔比成为1.05的方式添加HEA,使其于60°C下反应1小时,而获得Mn6400的氨基甲酸酯丙烯酸酯(B-1)。氨基甲酸酯丙烯酸酯(B-1)中的来自HEA的MEHQ的含量为18ppm。

[0138] 将氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)及氨基甲酸酯丙烯酸酯(B)的Mn及聚合抑制剂的含量示于表1中。

[0139] [表1]

[0140]

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1
Mn	11100	11100	11700	11200	11600	37100	6400
MEHQ[ppm]	18	18	18	1000	500	6	18
BHT[ppm]	1000	500	200	0	0	500	500

[0141] 聚丙二醇及聚氧丙烯单丁醚的Mn是根据羟值而求出的值,是各商品的目录中所记载的值。氨基甲酸酯丙烯酸酯的Mn是使用Waters制造的ACQUITYAPC RI系统,在如下条件下

进行测定:样品浓度:0.2质量% THF溶液,注入量:20 $\mu$ L,样品温度:15 $^{\circ}$ C,流动相:THF,有机溶剂用XT管柱:粒径2.5 $\mu$ m、孔径450 $\text{\AA}$ 、管柱内径4.6 $\times$ 管柱长150mm+粒径2.5 $\mu$ m、孔径125 $\text{\AA}$ 、管柱内径4.6 $\times$ 管柱长150mm+粒径1.7 $\mu$ m、孔径45 $\text{\AA}$ 、管柱内径4.6 $\times$ 管柱长150mm,管柱温度:40 $^{\circ}$ C,流速:0.8mL/分钟。

[0142] 作为一次包覆用树脂组合物的单体,准备表2中所示的壬基苯酚聚乙二醇丙烯酸酯(E04NPA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)、丙烯酰基吗啉(ACMO)、及N-乙基己内酰胺(NVCL)。作为光聚合引发剂,准备Omnirad TPO。作为硅烷偶联剂,准备3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)。

[0143] [表2]

单体		MEHQ [ppm]	$\epsilon$ -己内酰胺 [ppm]
丙烯酸酯	EO4NPA	1504	—
		1020	—
		681	—
		121	—
	NPGDA	598	—
		102	—
丙烯酰胺化合物	ACMO	1010	—
		151	—
N-乙基化合物	NVCL	—	7000
		—	19000
		—	24000

[0145] (MEHQ的测定)

[0146] 氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)、氨基甲酸酯丙烯酸酯(B)、单体及树脂组合物中的MEHQ的含量是使用气相层析仪(岛津制作所株式会社制造的商品名“GC2030”),通过以下测定条件求出。首先,使用MEHQ的丙酮标准溶液(0~200ppm)而制成校准曲线。继而,利用丙酮将氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)、氨基甲酸酯丙烯酸酯(B)、单体及树脂组合物分别稀释至适度的浓度,通过气相层析仪进行测定。

[0147] 管柱:Frontier Laboratories株式会社制造的UA-1(无极性,内径0.25mm $\times$ 长度30m,膜厚0.25 $\mu$ m)

[0148] 管柱温度:50 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/分钟 $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C(10分钟)

[0149] 载体:He气体,线速度30.0cm/秒

[0150] 注入口温度:250 $^{\circ}$ C

[0151] 检测器温度:20 $^{\circ}$ C(FID)

[0152] (BHT的测定)

[0153] 依照与MEHQ的测定同样的顺序,根据BHT的丙酮标准溶液(0~100ppm)制成校准曲线,通过气相层析仪求出氨基甲酸酯丙烯酸酯(A)、氨基甲酸酯丙烯酸酯(B)及树脂组合物中的BHT的含量。

[0154] ( $\epsilon$ -己内酰胺的测定)

[0155] 依照与MEHQ的测定同样的顺序,根据 $\epsilon$ -己内酰胺的丙酮标准溶液(0~3000ppm)制成校准曲线,通过气相层析仪求出NVCL及树脂组合物中的 $\epsilon$ -己内酰胺的含量。

[0156] [一次包覆用树脂组合物]

[0157] 依照表3或表4中所示的调配量(质量份),将光聚合性化合物、光聚合引发剂、及硅烷偶联剂进行混合,而制作各试验例的一次包覆用树脂组合物。试验例1~10相当于实施例,试验例11~15相当于比较例。

[0158] (树脂组合物的稳定性)

[0159] 使用流变仪(Anton Paar公司制造的“MCR-102”),在锥板CP25-2、剪切速度 $10\text{s}^{-1}$ 的条件下,测定 $25^\circ\text{C}$ 下的树脂组合物的粘度。继而,将树脂组合物于 $60^\circ\text{C}$ 下保管1个月后,在同样的条件下测定 $25^\circ\text{C}$ 下的树脂组合物的粘度。将根据下式所求出的粘度的变化率未达10%评估为“A”,将10%以上且未达30%评估为“B”,将30%以上评估为“C”。

[0160] 变化率[%] = ((保管后的粘度 - 保管前的粘度) / 保管前的粘度)  $\times$  100

[0161] [树脂膜]

[0162] 使用旋转涂布机,将树脂组合物涂布于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜上后,使用无电极UV灯系统(D-bulb, Heraeus制造),于 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 及 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的条件下使其固化,而在PET膜上形成厚度 $200\mu\text{m}$ 的树脂膜。自PET膜剥离,而获得树脂膜。

[0163] (杨氏模数)

[0164] 将树脂膜冲裁成JIS K 7127类型5的哑铃形状,在 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50\pm 10\%$  RH的条件下,使用拉伸试验机在 $1\text{mm}/\text{分钟}$ 的拉伸速度、标线间 $25\text{mm}$ 的条件下进行拉伸,而获得应力-应变曲线。通过将利用2.5%应变的割线式所求出的应力除以树脂膜的剖面面积,而求出树脂膜的杨氏模数。

[0165] [二次包覆用树脂组合物]

[0166] 使Mn600的聚丙二醇(三洋化成工业株式会社制造的商品名“PP-600”)与TDI于NCO/OH为2.0下反应,而制备NCO末端预聚物。添加相对于最终的总添加量为200ppm的二月桂酸二丁基锡作为催化剂,添加相对于最终的总添加量为500ppm的BHT作为聚合抑制剂。继而,以相对于NCO末端预聚物的NCO,HEA的OH的摩尔比成为1.05的方式添加HEA,于 $60^\circ\text{C}$ 下使其反应1小时,而获得Mn2300的氨基甲酸酯丙烯酸酯(Z-1)。

[0167] 将25质量份的氨基甲酸酯丙烯酸酯(Z-1)、36质量份的三丙二醇二丙烯酸酯、37质量份的Viscoat#540(大阪有机化学工业株式会社制造)、1质量份的Omnirad TP0、1质量份的Omnirad 184进行混合,而获得二次包覆用树脂组合物。

[0168] [光纤]

[0169] 在直径 $125\mu\text{m}$ 的玻璃纤维13的外周面,分别涂布一次包覆用树脂组合物及二次包覆用树脂组合物。继而,通过照射紫外线而使各树脂组合物固化,形成具备一次树脂层14及二次树脂层15的包覆树脂层16,从而制作光纤10。将一次树脂层14的厚度设为 $20\mu\text{m}$ ,将二次树脂层15的厚度设为 $15\mu\text{m}$ ,而获得外径 $195\mu\text{m}$ 的光纤。光纤的制作以制造速度 $3000\text{m}/\text{分钟}$ 进行。

[0170] (一次树脂层的杨氏模数)

[0171] 通过拉拔模数(POM)法来测定光纤10的一次树脂层的杨氏模数。

[0172] (动态疲劳特性)

[0173] 依照IEC 60793-1-33的试验方法,使光纤10于拉伸速度0.5mm/分钟、5mm/分钟、50mm/分钟、500mm/分钟的4种条件下进行各15次的拉伸试验,而求出动态疲劳系数(Nd)。将Nd为20以上评估为“A”,将18以上且未达20评估为“B”,将未达18评估为“C”。

[0174] (耐微弯曲特性)

[0175] 通过OTDR(Optical Time Domain Reflectometer,光时域反射计)法测定将光纤10以单层状卷绕于表面包覆有砂纸的直径280mm的卷线轴时的波长1550nm的光的传输损耗。另外,将光纤10以单层状卷绕于无砂纸的直径280mm的卷线轴时的波长1550nm的光的传输损耗差未达0.5dB/km评估为“A”,将0.5dB/km以上且1.0dB/km以下的情况评估为“B”,将超过1.0dB/km的情况评估为“C”。

[0176] (低温特性)

[0177] 利用张力50g将光纤以一层卷的方式卷绕于玻璃卷线轴,在23°C、-40°C及-60°C的各温度条件下,测定波长1550nm的信号光的传输特性,求出传输损耗。将-40°C下的传输损耗减去23°C下的传输损耗而得的传输损耗差未达0dB评估为“A”,将0dB以上且0.01dB/km以下的情况评估为“B”,将超过0.01dB/km的情况评估为“C”。同样地,将-60°C下的传输损耗减去23°C下的传输损耗而得的传输损耗差未达0dB评估为“A”,将0dB以上且0.01dB/km以下的情况评估为“B”,将超过0.01dB/km的情况评估为“C”。

[0178] [表3]

[0179]

试验例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-2		50	50	—	—	—	—	60	65	65	—
A-3		—	—	—	—	—	50	—	—	—	—
A-4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-5		—	—	50	50	50	—	—	—	—	—
A-6		—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
B-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
EO4NPA	1504 ppm	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—
	1020 ppm	40	40	40	—	—	—	—	—	22	—
	681 ppm	—	—	—	40	—	—	27	—	—	—
	121 ppm	—	—	—	—	40	28	—	—	—	14
NPGDA	598 ppm	3	—	3	3	—	3	3	3	1	2
	102 ppm	—	3	—	—	3	—	—	—	—	—
ACMO	1010 ppm	5	—	5	5	—	5	5	5	—	5
	151 ppm	—	5	—	—	5	—	—	—	—	—
NVCL	7000 ppm	—	—	—	—	—	12	3	—	—	—
	19000 ppm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7
	24000 ppm	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
Omnirad TPO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
APTMS [ppm]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MEHQ [ppm]	485	428	726	591	309	111	263	456	242	88	
BHT [ppm]	250	250	0	0	0	100	300	325	425	350	
MEHQ+BHT [ppm]	735	678	726	591	309	211	563	781	567	438	
ε-己内酰胺 [ppm]	0	0	0	0	0	840	210	0	2400	1330	
稳定性		A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
杨氏模数 [MPa]	树脂膜	0.25	0.26	0.25	0.26	0.26	0.46	0.58	0.65	0.77	0.24
	一次树脂层	0.19	0.21	0.19	0.25	0.25	0.44	0.55	0.61	0.76	0.24
动态疲劳特性		A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
耐微弯曲特性		A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
低温特性	-40°C	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A
	-60°C	B	B	B	A	A	A	A	B	A	A

[0180] [表4]

[0181]

试验例		11	12	13	14	15
A-1		—	—	—	65	65
A-2		50	—	—	—	—
A-3		—	—	50	—	—
A-4		—	75	—	—	—
A-5		—	—	—	—	—
A-6		—	—	—	—	—
B-1		—	—	—	—	—
EO4NPA	1504 ppm	40	—	—	25	22
	1020 ppm	—	—	—	—	—
	681 ppm	—	12	—	—	—
	121 ppm	—	—	28	—	—
NPGDA	598 ppm	3	3	—	3	1
	102 ppm	—	—	3	—	—
ACMO	1010 ppm	5	5	—	5	—
	151 ppm	—	—	5	—	—
NVCL	7000 ppm	—	3	—	—	—
	19000 ppm	—	—	12	—	10
	24000 ppm	—	—	—	—	—
Omnirad TPO		1	1	1	1	1
APTMS [ppm]		1	1	1	1	1
MEHQ [ppm]		679	900	53	456	349
BHT [ppm]		250	0	100	650	650
MEHQ+BHT [ppm]		929	900	153	1106	999
ε-己内酰胺 [ppm]		0	210	2280	0	1900
稳定性		A	A	C	A	A
杨氏模数 [MPa]	树脂膜	0.25	0.85	0.46	0.64	0.75
	一次树脂层	0.15	0.81	0.44	0.60	0.66
动态疲劳特性		A	A	B	A	A
耐微弯曲特性		A	C	A	B	B
低温特性	-40°C	C	B	A	C	B
	-60°C	C	B	A	C	C

[0182] 附图标记说明

[0183] 10: 光纤; 11: 纤芯; 12: 包层; 13: 玻璃纤维; 14: 一次树脂层; 15: 二次树脂层; 16: 包覆树脂层; 20: 连结部; 21: 非连结部; 40: 连结树脂层; 60、70: 光纤线缆; 61: 圆筒型的管体; 62: 夹杂物; 63、73: 张力构件; 64、75: 外被; 65: 撕裂带; 71: 槽沟; 72: 槽条; 74: 捆绕胶带; 100、100A、100B: 光纤带。

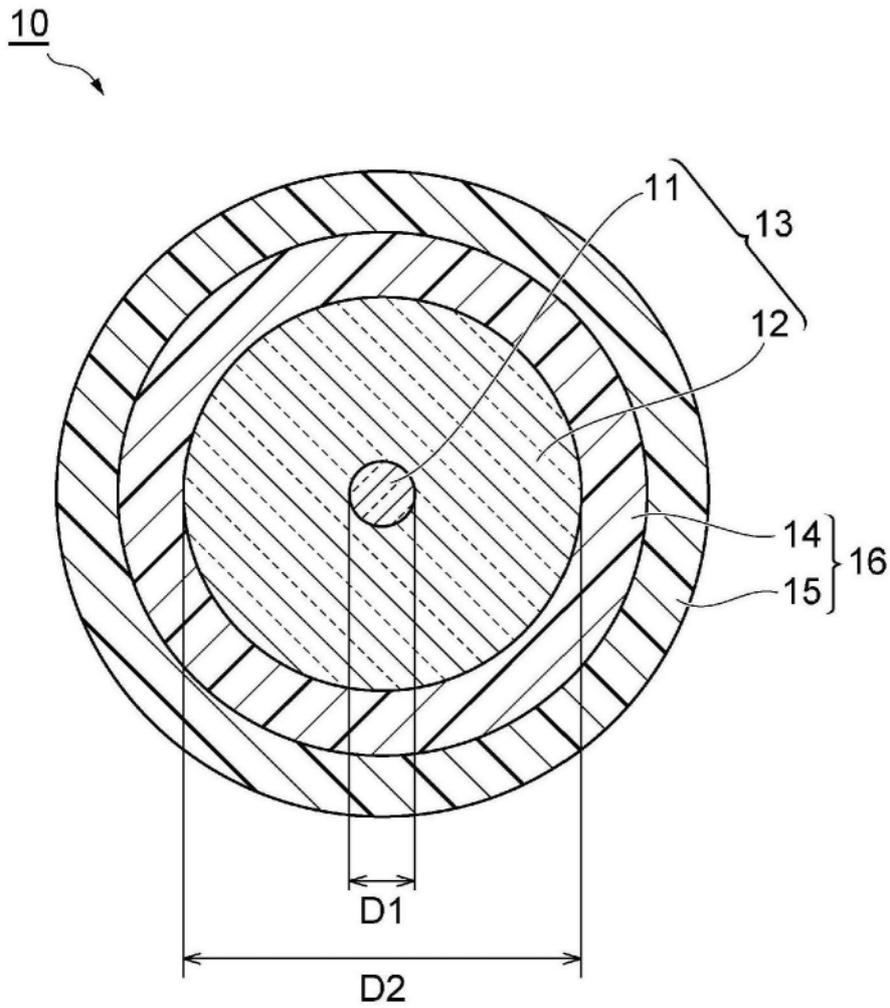


图1

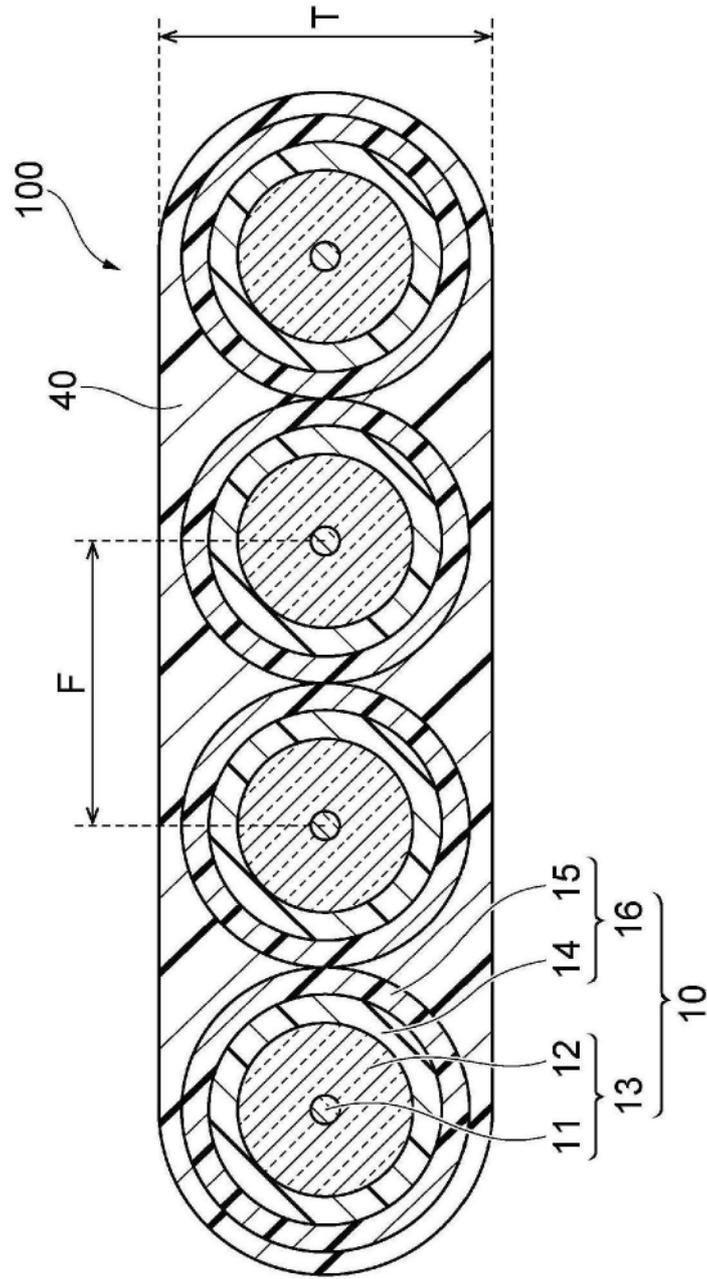


图2

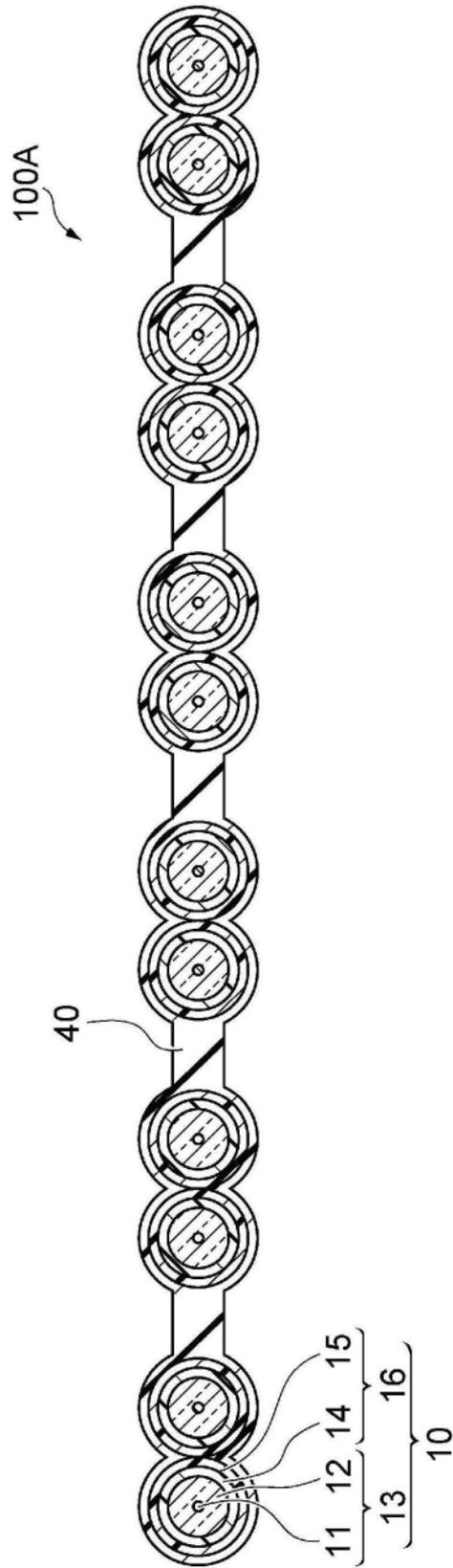


图3

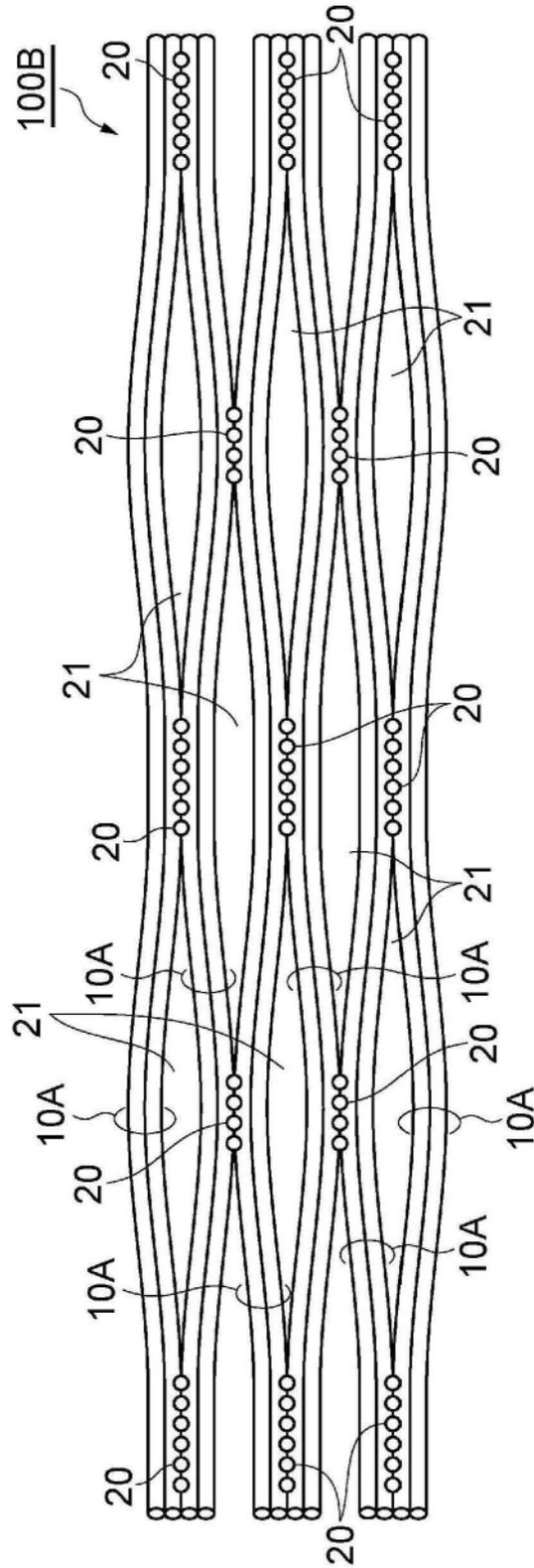


图4

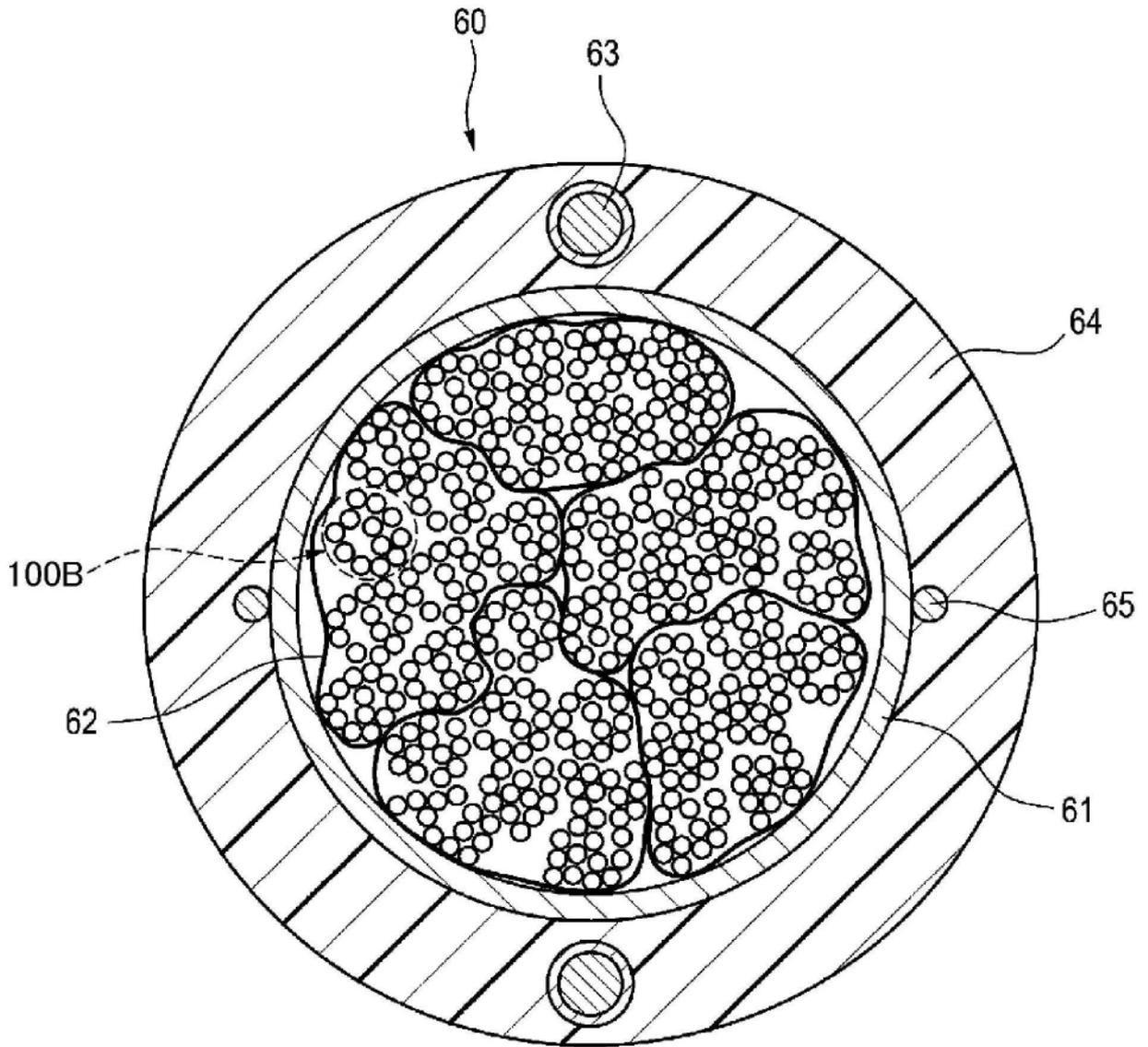


图5

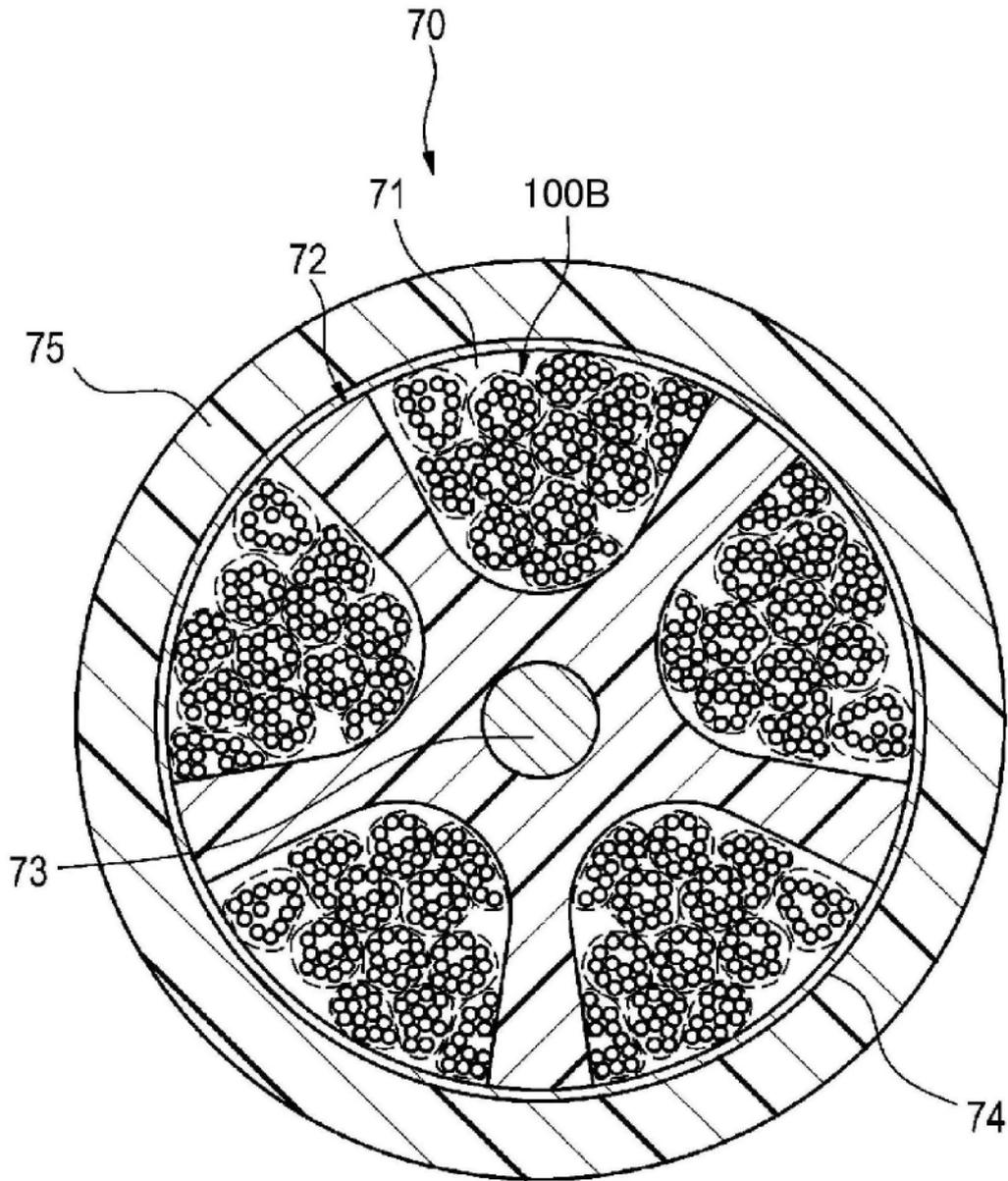


图6