

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3900279号
(P3900279)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 290/06 (2006.01) CO8F 290/06
GO2B 6/44 (2006.01) GO2B 6/44 301A

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-8398 (P2003-8398)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成15年1月16日(2003.1.16)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-217823 (P2004-217823A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成16年8月5日(2004.8.5)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成16年11月12日(2004.11.12)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(72) 発明者	浅野 雅俊
			群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越
			化学工業株式会社 精密機能材料研究所内
		(72) 発明者	大庭 敏夫
			群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越
			化学工業株式会社 精密機能材料研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状放射線硬化型樹脂組成物、光ファイバ用被覆組成物及び光ファイバ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー 100重量部

(B) エチレン性二重結合を有する反応性希釈剤 5~200重量部

からなる樹脂組成物 100重量部に対し、

(C) 光重合開始剤 0~20重量部

(D) 下記式(I)で示される化合物 1~100重量部

$R^1CH=CHCN$ (I)

(式中、R¹は炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

を配合してなることを特徴とする液状放射線硬化型樹脂組成物。

10

【請求項2】

請求項1記載の組成物からなる光ファイバ用被覆組成物。

【請求項3】

請求項1記載の組成物で硬化被覆された光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化性に優れる液状放射線硬化型樹脂組成物に関し、特に光ファイバ用被覆材として用いられる光ファイバ芯線の一次被覆材、二次被覆材及び光ファイバテープ化材等の被覆材料として好適な液状放射線硬化型樹脂組成物、並びに光ファイバ用被覆組成物及

20

び光ファイバに関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

光通信ファイバとしては、石英ガラス系、多成分ガラス系、プラスチック系等の種々のものがあるが、現実にはその軽量性、低損失性、高耐久性、更には伝送容量が大きいことから、石英ガラス系のものが広範囲の分野で大量に使用されている。しかし、この石英ガラス系のものは、極めて細く、外的要因で変化も起こることから、石英ガラス系の光通信ファイバは、熔融紡糸された石英ガラスファイバ上に予め硬化物の軟らかい液状の硬化性樹脂でコーティング、硬化し、一次被覆した後、この一次被覆層を保護するために、更に硬化物の硬い液状の硬化性樹脂で二次被覆が施されている。このものは光ファイバ芯線と呼ばれているが、更に、この芯線を数本（通常は4本又は8本）束ね、テープ化材を塗布硬化することにより、テープ芯線が製造されている。

10

【 0 0 0 3 】

これらのコーティング材としては、特公平1 - 19694号公報（特許文献1）、特公平4 - 53824号公報（特許文献2）、特公平7 - 113104号公報（特許文献3）に、ウレタンアクリレート系の紫外線硬化性樹脂組成物が記載されており、ウレタンアクリレートオリゴマー、反応性希釈剤及び光重合開始剤からなる液状紫外線硬化型組成物が知られている。しかし、近年、生産性向上のため光ファイバ線引き速度が高速化しており、少ない紫外線照射量で硬化性のよい樹脂が求められており、特開平10 - 204250号公報（特許文献4）では、（メタ）アクリロイル基を含む化合物とN - ビニル基を含む化合物を含有する樹脂組成物について記載されているが、N - ビニル基を含む化合物を含有すると、硬化性はよいが、吸水率が大きくなり、ファイバーを敷設した後の経時信頼性に劣る問題点があった。特許第2784339号公報（特許文献5）、特開平8 - 259642号公報（特許文献6）では、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤を使用した樹脂組成物について記載しているが、低紫外線照射量での硬化性は十分ではなかった。

20

【 0 0 0 4 】

本出願人は、先に、電子線硬化性樹脂組成物として、N原子含有反応性希釈剤を含有する組成物（特許文献7：特開2001 - 261381号公報）、脂環式ポリイソシアネートのポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを含有する組成物（特許文献8：特願2001 - 354546号）、一分子中に窒素原子と硫黄原子を有する化合物を含有する組成物（特許文献9：特願2001 - 127851号）を提案しているが、更に低吸収線量での硬化性を向上させることが望まれている。

30

【 0 0 0 5 】

【 特 許 文 献 1 】

特公平1 - 19694号公報

【 特 許 文 献 2 】

特公平4 - 53824号公報

【 特 許 文 献 3 】

特公平7 - 113104号公報

【 特 許 文 献 4 】

特開平10 - 204250号公報

40

【 特 許 文 献 5 】

特許第2784339号公報

【 特 許 文 献 6 】

特開平8 - 259642号公報

【 特 許 文 献 7 】

特開2001 - 261381号公報

【 特 許 文 献 8 】

特願2001 - 354546号

【 特 許 文 献 9 】

50

特願 2001-127851号

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、硬化性に優れた液状放射線硬化型樹脂組成物及び光ファイバ用被覆組成物、この組成物の硬化物で被覆された光ファイバを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、

(A) ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー

10

100重量部

(B) エチレン性二重結合を有する反応性希釈剤

5~200重量部

からなる樹脂組成物100重量部に対し、必要により

(C) 光重合開始剤

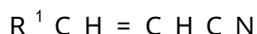
0~20重量部

を配合し、更に

(D) 下記式(I)で示される化合物

1~100重量部

20



(I)

(式中、 R^1 は炭素数1~4のアルコキシ基を示す。)

を配合することにより、従来、硬化不十分であった少ない放射線量においても、非常に優れた硬化性が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】

また、この組成物は、光ファイバ被覆用として有効であり、従って本発明は、この組成物からなる光ファイバ用被覆組成物、及びこの組成物の硬化物で被覆された光ファイバを提供する。

【0009】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

30

本発明の液状放射線硬化型樹脂組成物は、

(A) ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー

(B) エチレン性二重結合を有する反応性希釈剤

(C) 必要により光重合開始剤

(D) 式 $R^1CH=CHCN$ (R^1 は炭素数1~4のアルコキシ基を示す)で示される化合物

を含有してなるものである。

上記(A)~(D)成分につき、更に詳述する。

【0010】

(A) ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー

40

本発明の放射線硬化型樹脂組成物の第1成分であるポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、(a)ポリオール成分、(b)ポリイソシアネート成分、及び(c)水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物のウレタン化反応により得ることができる。ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの数平均分子量は、例えば、200~20,000、好ましくは300~10,000程度の範囲から選択できる。

(a) ポリオール成分

ポリオール成分としては、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、アルキルジオールなどが挙げられる。

【0011】

(ポリエーテルポリオール)

50

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、3-メチル-テトラヒドロフランなどの C_{2-5} アルキレンオキシド）の単独重合体又は共重合体、脂肪族 C_{12-40} ポリオール（例えば、1,2-ヒドロキシステアリルアルコール、水添ダイマージオールなど）を開始剤とした上記アルキレンオキシド単独重合体又は共重合体、ビスフェノールAのアルキレンオキシド（例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなど）付加体、水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド（例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなど）付加体などが挙げられる。これらのポリエーテルポリオールは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0012】

好ましいポリエーテルポリオールは、 C_{2-4} アルキレンオキシド、特に C_{3-4} アルキレンオキシド（プロピレンオキシドやテトラヒドロフラン）の単独又は共重合体（ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、プロピレンオキシドとテトラヒドロフランとの共重合体）が挙げられる。特に、高速テープ化のための樹脂の低粘度化あるいは硬化物の低水素ガス発生のためには、オキシプロピレン構造を含有するポリエーテルポリオールあるいはポリプロピレングリコールを併用することが好ましい。ポリエーテルポリオールの重量平均分子量は、例えば、200～10,000程度の範囲から選択できる。

【0013】

これらの市販品としては、例えば、(1)ポリエチレングリコールとして、三洋化成工業社製の「PEG600」、「PEG1000」、「PEG2000」、(2)ポリオキシプロピレングリコールとして、武田薬品工業社製の「タケラックP-22」、「タケラックP-21」、「タケラックP-23」、(3)ポリテトラメチレンエーテルグリコールとして、保土谷化学社製の「PTG650」、「PTG850」、「PTG1000」、「PTG2000」、「PTG4000」、(4)プロピレンオキサイドとエチレンオキシドの共重合体として三井東圧化学社製の「ED-28」、旭硝子社製の「エクセノール510」、(5)テトラヒドロフランとプロピレンオキサイドの共重合体として、保土谷化学社製の「PPTG1000」、「PPTG2000」、「PPTG4000」、(6)テトラヒドロフランとエチレンオキサイドの共重合体として、日本油脂社製の「ユニセーフDC-1100」、「ユニセーフDC-1800」、(7)ビスフェノールAのエチレンオキサイドの付加体として、日本油脂社製の「ユニオールDA-400」、「ユニオールDA-700」、(8)ビスフェノールAのプロピレンオキサイドの付加体として、日本油脂社製の「ユニオールDB-400」等を挙げることができる。

【0014】

(ポリエステルポリオール)

ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールの如きジオール化合物と -カプロラクタム又は -メチル- -バレロラクトンとの付加物；上記ジオール化合物とコハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸の如き二塩基酸との反応生成物；上記ジオール化合物と上記二塩基酸と -カプロラクタム又は -メチル- -バレロラクトンとの三成分の反応生成物等を挙げることができる。

【0015】

(ポリカーボネートポリオール)

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-オクタンジオール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2-メチルプロパンジオール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ビスフェノールAのようなジオール化合物あるいはこれらジオール化合物とエチレンオキサイド2～6モ

10

20

30

40

50

ル付加反応物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の短鎖ジアルキルカーボネートとの反応生成物からなるポリカーボネートポリオールが挙げられる。

【0016】

更に、これらポリカーボネートポリオールのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 ϵ -カプロラクタム又は γ -メチル- ϵ -バレロラクトン付加反応物であるポリエステルジオール等も用いることができる。

ポリカーボネートポリオールの市販品としては、住友バイエル社製の「デスモフェン2020E」、日本ポリウレタン社製の「DN-980」、「DN-980」、「DN-982」及び「DN-983」等が挙げられる。

【0017】

(アルキルジオール)

アルキルジオールとしては、例えば、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-オクタンジオール、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2-メチルプロパンジオール、トリシクロデカンジメタノール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)ベンゼン、ビスフェノールA等が挙げられる。

【0018】

これらのポリオールの中で、本発明の樹脂の物性のバランス、耐久性の面から、ポリエーテルポリオール、アルキルジオールが好ましい。

【0019】

(b) ポリイソシアネート成分

ポリイソシアネート成分としては、例えば、トリレ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、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリ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、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリ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、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、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-ビス[イソシアネートメチル]シクロヘキサン、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート(1,3-シクロペンテンジイソシアネート)等のジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3,5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2-[3-イソシアネートプロピル]-2,5-ジ[イソシアネートメチル]-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン、2-[3-イソシアネートプロピル]-2,6-ジ[イソシアネートメチル]-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン、3-[3-イソシアネートプロピル]-2,5-ジ[イソシアネートメチル]-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-[2-イソシアネートエチル]-2-イソシアネートメチル-3-[3-イソシアネートプロピル]-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-[2-イソシアネートエチル]-2-イソシアネートメチル-3-[3-イソシアネートプロピル]-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-[2-イソシアネートエチル]-2-イソシアネートメチル-2-[3-イソシアネートプロピル]-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-[2-イソシアネートエチル]-2-イソシアネートメチル-2-[3-イソシアネートプロピル]-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン等のポリイソシアネートが使用される。これらのジイソシアネートは単独で用いても、2種以上併用してもよい。

【0020】

10

20

30

40

50

中でも、合成反応の容易性及び硬化膜特性のバランスから、2, 4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましい。

【0021】

(c) 水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物

水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート[例えば、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、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(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、ペンタレンジオールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサレンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ-C₂₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートなど]、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、更にグリシジル基又はエポキシ基含有化合物(例えば、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなど)と(メタ)アクリル酸との付加反応により生成する化合物も挙げられる。これらの水酸基含有(メタ)アクリレートは、単独で又は2種以上組み合わせで使用できる。好ましい水酸基含有(メタ)アクリレートは、ヒドロキシC₂₋₄アルキル(メタ)アクリレート、特に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)アクリレートなどである。

10

20

【0022】

なお、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、前記成分を反応させることにより調製することができ、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを構成する各成分の割合は、例えば、ポリイソシアネートのイソシアネート基1モルに対して、ポリオール成分の水酸基0.1~0.8モル、好ましくは0.2~0.7モル、特に0.2~0.5モル程度、水酸基含有(メタ)アクリレート0.2~0.9モル、好ましくは0.3~0.8モル、特に0.5~0.8モル程度である。

【0023】

また、前記成分の反応方法は、特に限定されず、各成分を一括混合して反応させてもよく、ポリイソシアネートと、ポリオール成分及び水酸基含有(メタ)アクリレートのうち何れか一方の成分とを反応させた後、他方の成分を反応させてもよい。

30

【0024】

これらウレタン化反応の触媒としては、例えば、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛などの有機金属系ウレタン化触媒や、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジアザビスシクロウンデセンなどのアミン系触媒が使用できるが、その他公知のウレタン化触媒も使用できる。

【0025】

二次被覆材やテープ化材等に使用する樹脂組成物の場合、硬化膜のヤング率を高くする必要性から、このポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー中に、比較的分子量の、数平均分子量が1,000以下のオリゴマーを含有させることが望ましい。このオリゴマーは、好ましくは、前記の低分子量アルキルジオールとポリイソシアネート及び水酸基を有する(メタ)アクリレートの反応物、又はポリイソシアネートと水酸基を有する(メタ)アクリレートの反応物である。特に好ましくは、ジイソシアネート1モルと低分子量の水酸基を有する(メタ)アクリレート2モルから合成されるオリゴマーである。

40

この低分子量オリゴマーの含有量は、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー全体の5~90重量%、好ましくは10~70重量%である。

【0026】

(B) エチレン性二重結合を有する反応性希釈剤

50

本発明に用いられる(B)成分のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、N-ビニルアセトアミド系化合物、アミノ基や水酸基を含む化合物に(メタ)アクリル酸がアミド化反応又はエステル化反応で結合した構造の化合物が挙げられ、例えば、下記の単官能性、2官能性及び多官能性化合物を用いることができる。

【0027】

(単官能性化合物)

N-ビニルアセトアミド系化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどが挙げられ、またアミノ基や水酸基を含む化合物に(メタ)アクリル酸がアミド化反応又はエステル化反応で結合した構造の化合物として、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシ
10
ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、クミルフェノール(メタ)アクリレート、クミルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、クミルフェノキシポリプロピレングリコール(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-エチルヘ
20
キシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(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、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、3-アクリロイルオキシグリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパン、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ
30
カプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]アシッドフォスフェート、トリクロロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフロロブチ
ル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシアルキル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボロニルオキシエチル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0028】

(2官能性化合物)

2官能性化合物として、具体的には、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ(メタ)アクリレート、エチレングリ
40
コールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリセリンジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、2,2'-ジ(ヒドロキシエトキシフェニル)プロ
50
パンのジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート、ペンタンジ(メタ)アクリレート、2,2,7-ジ(グリシジルオキシフェニル)プロパンの(メタ)アクリル酸付加物等が挙

げられる。

【0029】

(多官能性化合物)

多官能性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシ)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシ)イソシアヌレート、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリット酸、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

10

【0030】

これらエチレン性二重結合を有する反応性希釈剤は単独で使用してもよいが、2種以上併用してもよい。

【0031】

これらの(A)ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと(B)エチレン性二重結合を有する反応性希釈剤の配合量は、(A)成分及び(B)成分の種類、樹脂組成物の所望する粘度あるいはその硬化物の物性に依りて、(A)成分100重量部に対し、(B)成分5~200重量部であり、好ましくは(A)成分100重量部に対し、(B)成分10~150重量部である。

20

【0032】

(C)光重合開始剤

光重合開始剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、フェニルアセトフェノンジエチルケタール、アルコキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、ベンゾフェノン及び3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4-ジメトキシベンゾフェノン、4,4-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス(4-ジアルキルアミノフェニル)ケトン、ベンジル及びベンジルメチルケタール等のベンジル誘導体、ベンゾイル及びベンゾインブチルメチルケタール等のベンゾイン誘導体、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン及び2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体、フルオレン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1,2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モルホリノフェニル)-ブタノン-1,2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド誘導体等が挙げられる。

30

【0033】

これらは、単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。その配合量は、(A)成分及び(B)成分からなる樹脂組成物100重量部に対し、0~20重量部使用できる。

40

【0034】

(D)化学式(I)で示される化合物

本発明において、下記式(I)



で示される化合物を配合する。

この場合、 R^1 は炭素数1~4のアルコキシ基である。

【0035】

上記式(I)で示される化合物として、3-メトキシアクリロニトリル、3-エトキシアクリロニトリル、3-n-プロポキシアクリロニトリル、3-iso-プロポキシアクリロニトリル、3-n-ブトキシアクリロニトリル、3-iso-ブトキシアクリロニトリル

50

ル、3 - t e r t - ブトキシアクリロニトリルが挙げられる。アルコキシ置換されていないアクリロニトリルには、硬化性向上効果が見られないことから、アルコキシ置換基が硬化性向上に大きな役割を果たしている。その一方で、アルコキシ置換基が嵩高くなると、その立体障害の影響から、ビニル基の反応性が低下するため、前記式 (I) で示される化合物の中でも、3 - メトキシアクリロニトリル及び3 - エトキシアクリロニトリルが好ましい。

【 0 0 3 6 】

上記式 (I) で示される化合物の配合量は、(A) 及び (B) 成分からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対し、1 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 1 0 ~ 8 0 重量部である。この化合物の配合量が少なすぎると、本発明の効果が得られず、多すぎると、硬化フィルムのヤング率を低下させるおそれがある。

10

【 0 0 3 7 】

これらの樹脂組成物には、前記成分の他に例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、有機溶剤、可塑剤、界面活性剤、シランカップリング剤、着色顔料、有機又は無機粒子等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて添加することができる。本発明の液状放射線硬化型樹脂組成物の粘度は、塗布性の点から通常 1 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 m P a · s (2 5) の範囲が望ましい。また、本発明の液状放射線硬化型樹脂組成物を硬化する放射線としては、赤外線、可視光線、紫外線及び X 線、電子線、線、線等の電離放射線が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

本発明の液状放射線硬化型樹脂組成物は、光ファイバー用被覆材として好適に使用されるが、それ以外にも、例えば、木、紙、金属、プラスチック等の各種基材の保護コーティング材、各種インキ、塗料、接着剤用等に使用することができる。

20

【 0 0 3 9 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

ポリウレタンアクリレートオリゴマーの合成

[合成例 1]

反応容器中に、イソホロンジイソシアネート 2 5 2 . 1 g r、平均分子量 1 0 1 1 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 2 3 9 . 6 g r、反応触媒ジブチル錫ジラウレート 0 . 3 5 g r を仕込み、この混合液を窒素雰囲気下、3 0 以下の温度で 2 時間反応した。次いで、反応容器内を乾燥空気で置換し、重合禁止剤 2 , 6 - ジ - t - ブチルヒドロキシトルエン 0 . 2 1 g r を加え、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 2 1 0 . 4 g r を反応混合物が 4 0 以下となるように滴下した。次いで、温度 6 0 ~ 7 0 で 6 時間反応させ、赤外吸収スペクトルでイソシアネート基 (N C O) に起因する吸収がないことを確認し、ポリウレタンアクリレートオリゴマー A を得た。このオリゴマーは、数平均分子量 1 , 0 0 0 以下のオリゴマーとして、イソホロンジイソシアネートと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートとの反応物である分子量 4 5 4 . 5 2 のウレタンアクリレートオリゴマーを 4 2 . 9 重量%含有する。

30

40

【 0 0 4 0 】

[合成例 2]

反応容器中に平均分子量 1 9 9 6 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 3 9 9 . 2 g r、平均分子量 3 0 3 2 のポリプロピレンエーテルグリコール 6 0 6 . 4 g r、2 , 4 - トルエンジイソシアネート 1 0 4 . 5 g r 及び反応触媒ジブチル錫ジラウレート 0 . 2 3 g r を仕込み、窒素通気下 2 5 で 2 時間反応した。次いで、重合禁止剤 2 , 6 - ジ - t - ブチルヒドロキシトルエン 0 . 2 3 g r を加え、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 4 6 . 9 1 g r を滴下した後、温度 6 0 ~ 7 0 で 5 時間反応させ、赤外吸収スペクトルでイソシアネート基 (N C O) に起因する吸収がないことを確認し、ポリウレタンアクリレートオリゴマー B を得た。

50

【0041】

[実施例1～7、比較例1～5]

表1に示すように、実施例1～7、比較例1～5の放射線硬化型樹脂組成物を配合調製し、下記に示す方法で物性を測定した。その結果を表1, 2に示す。

評価方法

(1) 硬化フィルムの作製

ガラス板上に前記放射線硬化型樹脂組成物を50～60 μ mの膜厚に塗布し、窒素雰囲気下、電子線又は紫外線を照射し、硬化フィルムを作製した。電子線は100kVの加速電圧で、吸収線量：100kGy、30kGy、10kGy、5kGyとなるように照射した。また、紫外線はメタルハライドランプを使用し、光量：1J/cm², 500mJ/cm², 100mJ/cm², 25mJ/cm²を照射した。

10

(2) ヤング率の測定

25、相対湿度50%で硬化フィルムを24時間状態調整した後、標線間25mm、引っ張り速度1mm/minの条件で2.5%引っ張り弾性率を測定した。

(3) 引っ張り強さ及び破断伸びの測定

25、相対湿度50%で硬化フィルムを24時間状態調整した後、標線間25mm、引っ張り速度50mm/minの条件で測定した。

(4) ゲル分率

25、相対湿度50%で硬化フィルムを24時間状態調整した後、硬化フィルムをアセトンに16時間浸漬抽出し、フィルムを70℃/2時間減圧乾燥し、抽出前後の重量から算出した。

20

(5) 硬化性

前記条件で作製した硬化フィルムについて、ヤング率及びゲル分率を測定した。ヤング率は、硬いものから柔らかいものまで測定値に幅があるため、100kGy又は1J/cm²で硬化したフィルムの値を100とした場合の、各電子線吸収線量又は各紫外線光量の値の比(%)を指標とし、吸収線量又は光量への依存性を評価した。ゲル分率については、実測値を用い、吸収線量又は光量への依存性を評価した。

【0042】

【表1】

成分(重量部)		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	
オリゴマーA		70	70	70	70	60			
オリゴマーB							50	50	
3-メトキシアクリロニトリル		10	10		20	30	10	10	
3-エトキシアクリロニトリル				10					
イソボルニルアクリレート		10	10	10		10			
M-113 a)							25	25	
ラウリルアクリレート							5	5	
N-ビニルホルムアミド		5	5	5	5				
N-ビニルカプロラクタム		5	5	5	5		10	10	
ダロキュア1173 b)			4					4	
スマライザMB c)		0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	
Irganox-1035 d)		0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	
25℃粘度[mPa・s]		3000	2700	3000	2500	1800	2000	1700	
電子線硬化	ヤング率比[%]	5kGy/100kGy	90		90	92	90	100	
		10kGy/100kGy	100		93	93	92	100	
		30kGy/100kGy	100		98	100	100	100	
	ヤング率[MPa]	100kGy	950		820	780	650	2.3	
	強度[MPa]	100kGy	38		38	38	35	2.1	
	伸び率[%]	100kGy	50		50	55	60	140	
	ゲル分率[%]	5kGy	96.8		95.8	96.9	97.5	92.2	
		10kGy	97.2		96.0	97.7	98.5	94.3	
		30kGy	97.5		96.5	97.8	98.7	95.2	
		100kGy	97.7		97.0	98.0	98.7	95.4	
紫外線硬化	ヤング率比[%]	(25mJ/cm ²)/(1J/cm ²)		71				90	
		(100mJ/cm ²)/(1J/cm ²)		80				98	
		(500mJ/cm ²)/(1J/cm ²)		95				100	
	ヤング率[MPa]	1J/cm ²		850				2.1	
	強度[MPa]	1J/cm ²		36				2.0	
	伸び率[%]	1J/cm ²		50				150	
	ゲル分率[%]	25mJ/cm ²		93.5					93.8
		100mJ/cm ²		93.8					94.1
500mJ/cm ²			94.3					94.5	
1J/cm ²			94.5					94.8	

10

20

30

40

【 0 0 4 3 】

【 表 2 】

成分(重量部)		比較例				
		1	2	3	4	5
オリゴマーA		70	70	70		
オリゴマーB					50	50
アクリロニトリル			10			
イソボルニルアクリレート		20	10	20		
M-113 a)					30	30
ラウリルアクリレート					10	10
N-ビニルホルムアミド		5	5	5		
N-ビニルカプロラクタム		5	5	5	10	10
ダロキユア1173 b)				4		4
スマライザMB c)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Irganox-1035 d)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
25℃粘度[mPa・s]		3800	3000	3000	2500	2100
電子線硬化	ヤング率比[%]	5kGy/100kGy	65	64		85
		10kGy/100kGy	80	82		95
		30kGy/100kGy	90	92		100
	ヤング率[MPa]	100kGy	1000	980		2.0
	強度[MPa]	100kGy	40	40		1.8
	伸び率[%]	100kGy	45	50		150
	ゲル分率[%]	5kGy	94.3	91.7		88.8
		10kGy	95.5	95.0		92.3
		30kGy	96.3	95.5		93.5
		100kGy	97.3	95.9		93.7
紫外線硬化	ヤング率比[%]	(25mJ/cm ²)/(1J/cm ²)			51	85
		(100mJ/cm ²)/(1J/cm ²)			64	96
		(500mJ/cm ²)/(1J/cm ²)			89	100
	ヤング率[MPa]	1J/cm ²			900	1.8
	強度[MPa]	1J/cm ²			38	1.6
	伸び率[%]	1J/cm ²			55	150
	ゲル分率[%]	25mJ/cm ²			90.7	92.0
		100mJ/cm ²			92.1	92.3
500mJ/cm ²				93.0	92.5	
1J/cm ²				93.5	92.7	

【 0 0 4 4 】

a) 反応性希釈剤：ノニルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート（東亜合成社製）

b) 光重合開始剤：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（チバスペシャルティケミカルズ社製）

10

20

30

40

50

c) 酸化防止剤：2 -メルカプトベンズイミダゾール（住友化学社製）

d) 酸化防止剤：2, 2 -チオ -ジエチレンビス [3 - (3, 5 -ジ - t - ブチル - 4 -
ヒドロキシフェニルプロピオネート（チバスペシャルティケミカルズ社製）

【 0 0 4 5 】

【 発明の 効果 】

本発明の液状放射線硬化型樹脂組成物は、少ない放射線照射量でも非常に高い硬化性を有しており、光ファイバ用被覆材のみならず、各種高速生産分野の用途としても好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 光人

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

審査官 小野寺 務

(56)参考文献 特開昭61-031330(JP,A)

特開平04-270145(JP,A)

特開平11-322867(JP,A)

特公平01-019694(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08F290/06

G02B 6/44