

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/070824 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 24/00 (2006.01) G02B 6/00 (2006.01)  
C08J 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023939
- (22) 国際出願日: 2005年12月27日 (27.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-377186  
2004年12月27日 (27.12.2004) JP  
特願2005-073121 2005年3月15日 (15.03.2005) JP  
特願2005-258279 2005年9月6日 (06.09.2005) JP
- (52) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青柳周 (AOYAGI, Amane) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 塚本好宏 (TSUKAMOTO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 岩坂敬治 (IWASAKA, Keiji) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 坂下啓一 (SAKASHITA, Keiichi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 宮崎昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER COMPOSITION, PLASTIC OPTICAL FIBER, PLASTIC OPTICAL FIBER CABLE AND METHOD FOR PRODUCING PLASTIC OPTICAL FIBER

(54) 発明の名称: 重合体組成物、プラスチック光ファイバー、プラスチック光ファイバーケーブル及びプラスチック光ファイバーの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polymer composition containing 5-100% by mass of a lactone compound unit (A) represented by the general formula (1) and 0-95% by mass of a (meth)acrylate unit (B) as the constitutional units. The lactone compound unit (A) contains a unit (S) represented by the general formula (2) and a unit (R) represented by the general formula (3) in a mass ratio of from 70/30 to 30/70. The polymer composition has a total light scattering loss of not more than 100 dB/km, and is excellent in heat resistance and transparency.

(57) 要約: 構成単位として一般式(1)で示されるラクトン化合物の単位(A)5~100質量%と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)0~95質量%とを含み、前記ラクトン化合物の単位(A)は一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30~30/70の範囲で含み、かつ全光散乱損失が100dB/km以下である重合体組成物であり、耐熱性および透明性に優れる。

WO 2006/070824 A1

## 明 細 書

### 重合体組成物、プラスチック光ファイバー、プラスチック光ファイバーケーブル及びプラスチック光ファイバーの製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、透明性及び耐熱性に優れる重合体組成物、プラスチック光ファイバー、プラスチック光ファイバーケーブルや、プラスチック光ファイバーの製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] プラスチック光ファイバー(POF)は、安価、軽量、柔軟性、大口径という特長を生かし、照明用途、FA用センサー、あるいは通信分野における情報伝送用媒体として実用化されているが、これらのコア材として十分な機械的強度および伝送特性を有するポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂を主成分として用いている。

[0003] PMMAをコア材とするPOFは、PMMAのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が110°C程度であることから、より耐熱性の高い重合体を外側に被覆しても実際に使用できる温度は110°C程度が上限である。このため、さらに耐熱性が要求される用途ではPMMAより耐熱性の高い材料をコア材として使用することが検討されている。具体的には、特許文献1あるいは特許文献2に記載されているポリカーボネート系樹脂や、特許文献3、特許文献4、非特許文献1などに記載されている耐熱性の高い脂環式基を主鎖に有する非晶性ポリオレフィン系樹脂など種々の材料をコア材とするPOFが提案されている。

[0004] しかし、コア材としてポリカーボネート系樹脂(PC樹脂)を用いたPOFは、コア材の精製、異物除去等が困難であったり、ポリマー自体の密度の不均一に由来する光散乱損失が大きいことから、PMMAをコア材とするPOF(伝送損失130dB/km)と比べてPC樹脂をコア材とするPOFは伝送特性(伝送損失500dB/km以上)が大きく劣る。またPOFのクラッド材として広く用いられるフッ化アルキル(メタ)アクリレート系の単独重合体または共重合体、あるいは含フッ化エチレン系の重合体はポリカーボネートとの密着性が低いため、ポリカーボネートをコア材に用いたPOFはコア-クラッド

界面の剥離等の構造変化を起こしやすい。

- [0005] また、各社からPOFコア材用として上市されている脂環式基を主鎖に有する重合体は精製が困難であり、これらをコア材に用いたPOFは、ポリカーボネート系樹脂をコア材とするPOFと同様に、伝送特性やコアとクラッドの密着性が低い等の問題点を有している。
- [0006] 一方で、特許文献5、あるいは許文献6においては、ボルニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート等の脂環式基を側鎖に有するメタクリレートとメチルメタクリレート(MMA)との共重合体をコア材とした、伝送特性が比較的良好なPOFが提案されている。
- [0007] しかし、通常の脂環式基を側鎖に有する(メタ)アクリレートの単量体単位を有する重合体をコア材とするPOFは、コア材の重合体が、押出機やノズルのような200℃以上に保たれた高温体の中を通過する時に、重合体の脂環式基がエステル結合部分で分解、脱離しやすく、熔融賦形する際に熱劣化が生じて伝送特性が低下するという問題がある。また、このようにして製造したPOFについても耐熱性の点で改善が求められている。
- [0008] 最近では、特許文献8、特許文献9などにおいて、透明性と、高いガラス転移温度を有し、耐熱分解性を有する等の耐熱性とのバランスに優れた $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンの誘導体(例えば、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ 、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン等)の単独重合体、及びこれらの単量体とメタクリル酸エステルの単量体との共重合体をコア材とするPOFが提案されている。
- [0009] しかし、これら文献に記載される $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の単独重合体、または該 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体とメタクリル酸エステル単量体との共重合体は、POFのコア材として用いるには透明性が不十分である。さらに、ポリカーボネートと同程度のガラス転移温度を有するものとするためには、共重合体中に $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンの誘導体の単位を50質量%前後共重合させる必要があるため、得られた共重合体の機械的強度が低下するという問題がある。

- [0010] また特許文献7において、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンや $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトンの単独重合体、及びそれらの単量体とそのメタクリル酸エステルの単量体との共重合体は、PMMAよりも高いガラス転移温度を有し、さらに透明性(光線透過率)にも優れ、さらに高屈折率であることから、光導波路のコア材に適用できる可能性について報告されているものの、POFとしての性能は実際には確認されていない。
- [0011] 一般に、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体とメタクリル酸エステル単量体との共重合系は、非特許文献2、非特許文献3等に記載されているように反応性比の差が大きく、生成した共重合体はブロック共重合体となる傾向がある。しかも $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体とメタクリル酸エステル単量体間の屈折率差が大きい場合には、これらの共重合体は、現在、一般にPOF用コア材として用いられているPMMA樹脂よりも極めて大きい光散乱損失値を有することになるため、そのままPOFのコア材や光学用透明材料として用いることは容易ではない。
- [0012] 重合体の光散乱損失を低減する技術については、非特許文献4や非特許文献5に記載されているように、PMMAに熱溶融処理を施す手法が報告されている。しかし、上記の技術は単独重合体(ホモポリマー)に適用されたものであり、上述のブロック共重合性の大きい共重合体や、構成モノマー間の屈折率差が大きい共重合体で、光散乱損失を十分に低減して、POFのコア材として実用化がなされた例は知られていない。

特許文献1:特開平6-200004号公報

特許文献2:特開平6-200005号公報

特許文献3:特開平4-365003号公報

特許文献4:特開2001-174647号公報

特許文献5:特開昭63-74010号公報

特許文献6:特開昭63-163306号公報

特許文献7:特開平8-231648号公報

特許文献8:特開平09-033735号公報

特許文献9:特開平09-033736号公報

非特許文献1: 田中章、第8回POFコンソーシアム講演要旨集、POFコンソーシアム、1995年4月26日、p. 7~15

非特許文献2: Polymer、Vol. 21、1215-1216(1979)

非特許文献3: Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry、Vol. 41、1759-1777(2003)

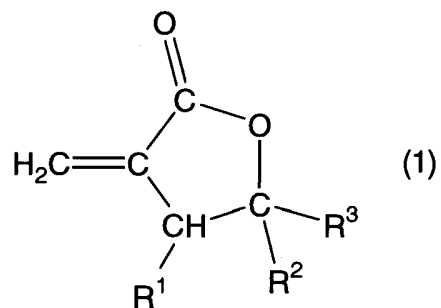
非特許文献4: 高分子論文集、Vol. 42、No. 4、265-271(1985)

非特許文献5: 高分子論文集、Vol. 53、No. 10、682-688(1996)

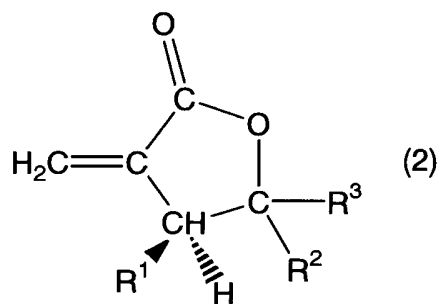
### 発明の開示

- [0013] 本発明の課題は、耐熱性および透明性に優れた重合体組成物やこれを用いたプラスチック光ファイバー、プラスチック光ファイバーケーブルや、耐熱性および透明性に優れたプラスチック光ファイバーの製造方法を提供することにある。
- [0014] 本発明者らは、 $\beta$ 位に置換基を有する $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンや $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトンの単独重合体の成形体において、白濁が生じる場合があり、また、これらとメタクリル酸エステルとの共重合体の成形体において、ラクトン化合物の含有量が高くなる程、外観は透明であっても光散乱損失値が光ファイバーや光導波路に要求される光散乱損失値のレベルを超えて極めて高くなってしまう場合があることに気付いた。本発明者らはこの問題に着目し、ラクトン化合物と(メタ)アクリル酸エステルの(共)重合体においてラクトン化合物の単位がS体異性体またはR体異性体の単独の単位で構成される場合に、光散乱損失が大きくなる傾向にあることを見出した。これらの異性体の単位を特定の範囲で含む重合体において、光散乱損失が増大するのを抑制し、高い透明性を維持して耐熱性を向上することができることの知見を得て、これらの知見に基づき本発明をするに至った。
- [0015] すなわち、本発明は、構成単位として一般式(1)で示されるラクトン化合物の単位(A)5~100質量%と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)0~95質量%とを含み、前記ラクトン化合物の単位(A)は一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30~30/70の範囲で含み、かつ全光散乱損失が100dB/km以下である重合体組成物に関する。

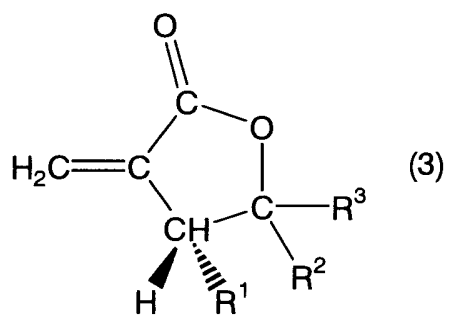
[0016] [化1]



[0017] [化2]



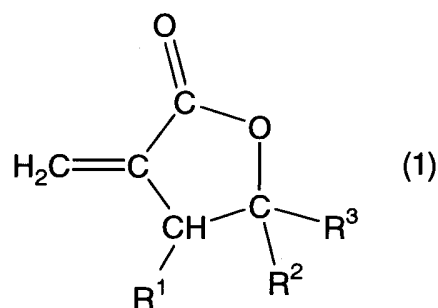
[0018] [化3]



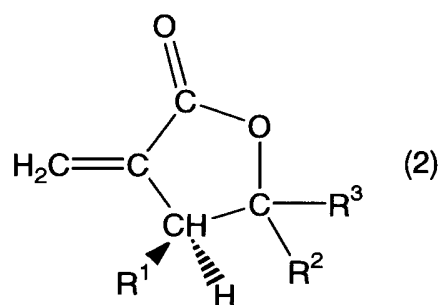
(式(1)～(3)中、 $R^1$ はメチル基、エチル基またはプロピル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は独立して水素原子、無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、無置換もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、または無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に一体となってこれらが結合する炭素原子を含めて5または6員環を形成していてもよく、該5または6員環はフッ素原子で置換されていてもよい。)

また、本発明は、伝送損失が400dB/km以下であって、かつコアが、構成単位として一般式(1)で示されるラクトン化合物の単位(A)5～100質量%と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)0～95質量%とを含み、前記ラクトン化合物の単位(A)が一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30～30/70の範囲にある重合体組成物からなることを特徴とするプラスチック光ファイバーに関する。

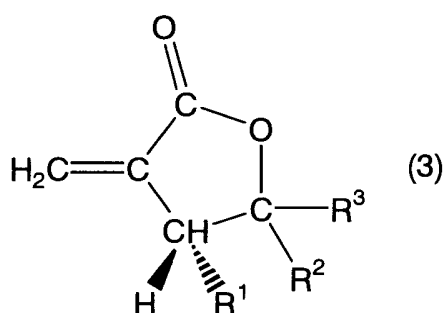
[0019] [化4]



[0020] [化5]



[0021] [化6]



(式(1)～(3)中、 $R^1$ はメチル基、エチル基またはプロピル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は独立して水素原子、無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、無置換もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、または無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に一体となってこれらが結合する炭素原子を含めて5または6員環を形成していてもよく、該5または6員環はフッ素原子で置換されていてもよい。)

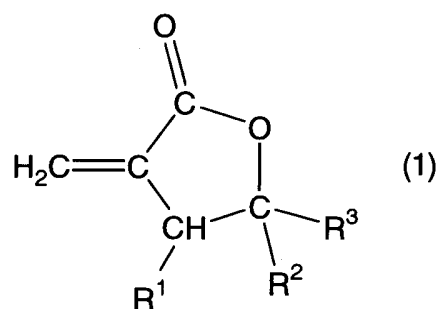
また、本発明は、上記プラスチック光ファイバーの外周に、熱可塑性樹脂を含む被覆層を有することを特徴とするプラスチック光ファイバーケーブルに関する。

[0022] また、本発明は、一般式(2)で示される(S)体および一般式(3)で示される(R)体を、質量比で70/30～30/70の範囲で含む一般式(1)で示されるラクトン化合物(A

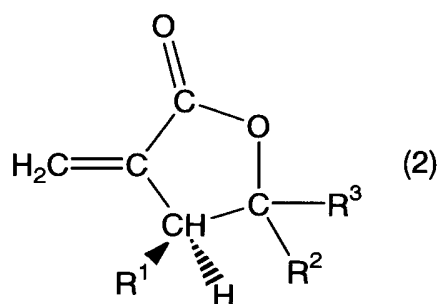


)5~100質量%と、(メタ)アクリル酸エステル(B)0~95質量%とを含む単量体混合物を重合体含有率94%以上に重合した後、温度 $T_c$ °C ( $T_c \geq T_g + 40$ ) ( $T_g$ は重合体組成物のガラス転移温度を示す。)、圧力0.6MPa以上の条件下で熔融処理することを特徴とする重合体組成物の製造方法に関する。

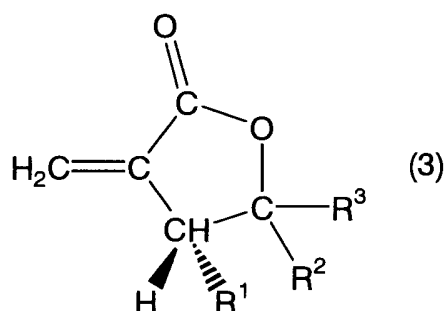
[0023] [化7]



[0024] [化8]



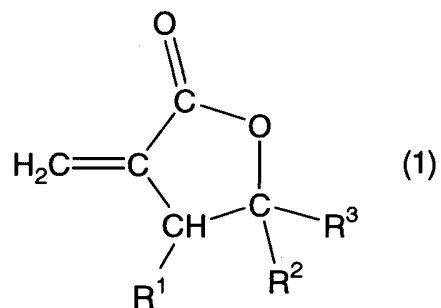
[0025] [化9]



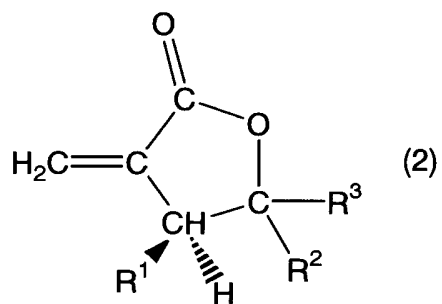
(式(1)～(3)中、 $R^1$ はメチル基、エチル基またはプロピル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は独立して水素原子、無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、無置換もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、または無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に一体となってこれらが結合する炭素原子を含めて5または6員環を形成していてもよく、該5または6員環はフッ素原子で置換されていてもよい。)

また、本発明は、一般式(2)で示される(S)体および一般式(3)で示される(R)体を、質量比で70/30～30/70の範囲で含む一般式(1)で示されるラクトン化合物(A)5～100質量%と、(メタ)アクリル酸エステル(B)0～95質量%とを含む単量体混合物を重合体含有率94%以上に重合した重合体組成物によって形成されたコアに、温度 $T_c$ °C ( $T_c \geq T_g + 40$ ) ( $T_g$ は重合体組成物のガラス転移温度を示す。)、圧力0.6MPa以上の条件下で熱溶融処理を施すことを特徴とするプラスチック光ファイバーの製造方法に関する。

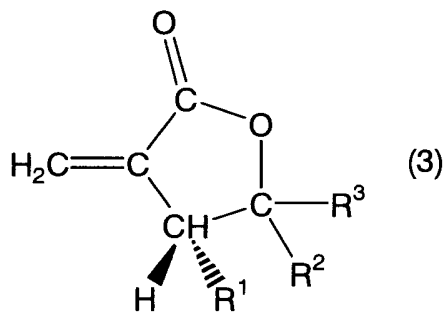
[0026] [化10]



[0027] [化11]



[0028] [化12]



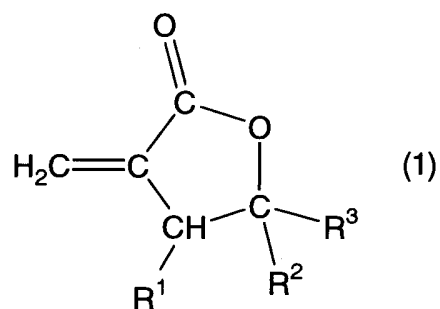
本発明の重合体組成物は、耐熱性および透明性に優れる。これを用いた本発明の

プラスチック光ファイバーや、プラスチック光ファイバーケーブルにおいて、耐熱性に優れ、伝送損失が低減され伝送特性に優れる。

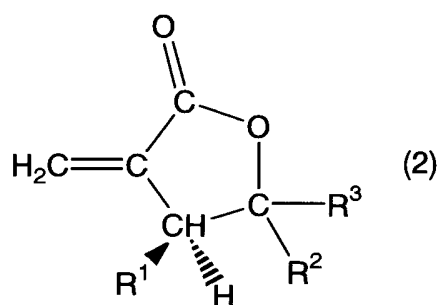
発明を実施するための最良の形態

[0029] 本発明の重合体組成物は、構成単位として一般式(1)で示されるラクトン化合物の単位(A)5~100質量%と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)0~95質量%とを含み、前記ラクトン化合物の単位(A)は一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30~30/70の範囲で含み、かつ全光散乱損失が100dB/km以下であることを特徴とする。

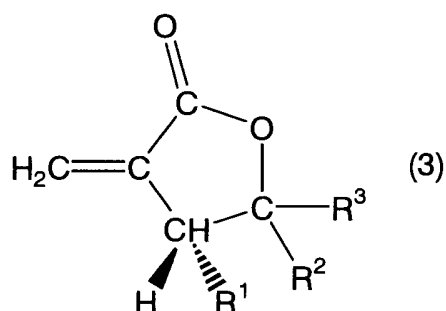
[0030] [化13]



[0031] [化14]



[0032] [化15]



式(1)～(3)中、 $R^1$ はメチル基、エチル基またはプロピル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は独立して水素原子、無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、無置換もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、または無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に一体となってこれらが結合する炭素原子を含めて5または6員環を形成していてもよく、該5または6員環はフッ素原子で置換されていてもよい。

[0033] 上記ラクトン化合物の単位(A)としてのラクトン化合物は、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンの誘導体であり、 $\beta$ 位に置換基 $R^1$ の構造を有することを特徴とする。 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンは、 $\alpha$ 位にメチレン基を有する5員環構造のラクトン化合物であり、構造的にはメタクリル酸メチルの $\alpha$ 位の炭素とエステル結合しているメチル基の炭素とが結合し、環状化した構造を有するものである。

[0034]  $\beta$ 位に置換基の構造を有さず $\gamma$ 位のみで置換基を有する他の構造のラクトン化合物(例えば、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ 、 $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン等)などを単位とする重合組成物は、光散乱損失が大きいため、POFのコア材としては不十分である。しかし、 $\beta$ 位に置換基を有すると、重合体において光散乱損失の増大を抑制し、極めて高い透明性を維持することができる。

[0035] さらに、 $\beta$ 位に置換基を有することにより、重合体の主鎖の回転運動が束縛され、 $\gamma$ 位に置換基を有する他の構造のラクトン化合物(例えば、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -メチ

ル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ 、 $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン等)と比較して、重合体の耐熱性(ガラス転移温度)を著しく向上することができる。 $\beta$ 位の置換基 $R^1$ は、構造が嵩高くなると共に共重合時の重合性が低下し、得られる重合体の耐熱性を低下させるようになるため、メチル基、エチル基、プロピル基から選択される。

[0036] 上記一般式(1)で表されるラクトン化合物としては、その $\gamma$ 位に置換基を有さないものであってもよいが、式中、 $R^2$ 、 $R^3$ として、独立して、水素原子の他、無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基、無置換もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、または無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基であってもよい。また、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に一体となってこれらが結合する炭素原子を含めて5または6員環を形成していてもよく、該5または6員環はフッ素原子で置換されていてもよい。かかる炭素数1~12のアルキル基は、 $C_nH_{2n+1}$ ( $n$ は1~12の自然数を示す。)で表わされるものであり、その形状は直鎖状であっても分岐していてもよく、また炭素数1~12の含フッ素アルキル基は、 $C_nF_mH_{2n+1-m}$ ( $n$ は1~12の自然数、 $m$ は $2n+1$ 以下の自然数を示す。)で表わされるものであり、その形状は直鎖状であっても、分岐していてもよい。さらに、 $R^2$ 、 $R^3$ の主鎖中の炭素原子は、S、N、Pのヘテロ原子又はO原子で置換されていてもよい。

[0037] 更に、上記ラクトン化合物の単位(A)は、 $\beta$ 位に置換基 $R^1$ の構造を有するのみではなく、一般式(2)で示される(S)体単位と一般式(3)で示される(R)体単位を30/70~70/30(質量比)の割合で含むものである。一般式(1)で表されるラクトン化合物単位が、一般式(2)で表される(S)体単位と上記一般式(3)で表される(R)体単位とを上記割合で含有することにより、高温環境下においても、極めて高い透明性を有し、これを用いたPOFにおいて伝送損失を安定的に低く維持することができる。より高い透明性を維持できる点から一般式(1)で表されるラクトン化合物単位が一般式(2)で表される(S)体単位と上記一般式(3)で表される(R)体単位とを40/60~60/40の範囲内で含有することがより好ましく、45/55~55/45の範囲内で含有することが更に好ましい。

[0038] 尚、ラクトン化合物の単位(A)に含まれる(S)体単位または(R)体単位の方が70

質量%を超えると、重合体の透明性が低下するためPOFのコア材として用いるには好ましくなく、特に一方のみから構成される場合、その単独重合体は白濁する傾向にある。

[0039] このような一般式(1)で表されるラクトン化合物の単位(A)としては、具体的には、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta M \gamma$  MMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta M \gamma$  DMMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta M \gamma$  EMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -プロピル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta M \gamma$  PMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -シクロヘキシル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta M \gamma$  CHMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta E \gamma$  MMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ ,  $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta E \gamma$  DMMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta E \gamma$  EMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -プロピル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta E \gamma$  PMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -シクロヘキシル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta E \gamma$  CHMBL)等の単位を挙げることができる。

[0040] 特に、 $R^2$ 、 $R^3$  が共に水素原子である化合物、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$  MMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$  EMBL)、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -プロピル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$  PMBL)は、POF用コア材として、非常に高い光学的透明性が得られる点から好ましい。この中でも、 $\beta$  MMBL、 $\beta$  EMBLは少量でのガラス転移温度の向上効果に優れる点から、特に好ましい。

[0041] 上記一般式(1)で表されるラクトン化合物の単位(A)としては1種または2種以上の単位を組み合わせたものであってもよい。

[0042] 本発明の重合体組成物を構成する(メタ)アクリル酸エステル単位(B)としては、具体的に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸芳香族エステル、(メタ)アクリル酸置換芳香族エステル、(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、その他の(メタ)アクリル酸エステル等の単位を挙げることができる。

- [0043] 上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等、上記(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等を挙げることができる。
- [0044] 上記(メタ)アクリル酸芳香族エステルとしては、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0<sub>2,6</sub>]-デカ-8-イル等を挙げることができる。
- [0045] 上記(メタ)アクリル酸置換芳香族エステルとしては、(メタ)アクリル酸フルオロフェニル、(メタ)アクリル酸クロロフェニル、(メタ)アクリル酸フルオロベンジル、(メタ)アクリル酸クロロベンジル等を挙げることができる。
- [0046] 上記(メタ)アクリル酸ハロゲン化アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸フルオロメチル、(メタ)アクリル酸フルオロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、(メタ)アクリル酸2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル、(メタ)アクリル酸1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロデカニル、(メタ)アクリル酸ヘキサフルオロネオペンチル、(メタ)アクリル酸1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロドデカニル、(メタ)アクリル酸1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロテトラデカニル等を挙げることができる。
- [0047] 上記(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等を挙げることができる。
- [0048] その他の(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、メチルグリシジルメタクリレート、(メタ)アクリル酸エチレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールエステル等を挙げることができる。
- [0049] 上記(メタ)アクリル酸エステルの1種または2種以上を組み合わせ、(メタ)アクリル酸エステル単位(B)として用いることができる。
- [0050] 上記の(メタ)アクリル酸エステル中でも、特にメタクリル酸メチル(MMA)は、ラクト



ン化合物との共重合性が良好で、しかもPOFのコア材として用いたとき透明性、機械的強度、耐熱性の維持に優れる点から好ましい。

[0051] 上記ラクトン化合物の単位(A)と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)を含む重合体におけるこれらの単位の含有量としては、ラクトン化合物の単位(A)が5~100質量%であり、(メタ)アクリル酸エステル単位(B)が0~95質量%である。好ましくは、重合体中のラクトン化合物の単位(A)の含有量が5~50質量%、MMAの単位(B)の含有量が50~95質量%の範囲にあり、より好ましくはラクトン化合物の単位(A)の含有量が20~40質量%、MMAの単位(B)の含有量が60~80質量%の範囲である。重合体中のラクトン化合物の単位(A)と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)がこのような含有割合であると、Tgが115℃以上と高く耐熱性が十分な重合体を得ることができる。重合体中のラクトン化合物の単位(A)が5質量%以上であれば、重合体のTgを上昇させることができ、特にPOFのコア材として用いたときには、POFの耐熱性を向上させることができる。上限は特に限定されるものではないが、50質量%以下であれば、POFのコア材に用いたときに機械的強度の低下を抑制することができ、かつPOFを安価に得ることができる。

[0052] さらに、本発明の重合体組成物としては、その構成単位が上記ラクトン化合物の単位(A)および(メタ)アクリル酸エステル単位(B)のみでなく、低吸湿性、耐熱温度、曲げ、機械強度など要求される特性に応じて、他の共重合可能な単量体単位(C)を含有していてもよい。他の共重合可能な単量体単位(C)としては全構成単位の40質量%以下の範囲で含有させることが好ましい。

[0053] 上記単量体単位(C)としては、特に限定されないが、不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、親水性ビニル化合物、不飽和二塩基酸またはその誘導体、不飽和脂肪酸またはその誘導体等を挙げることができる。

[0054] 上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン等の $\alpha$ -置換スチレン、フルオロスチレン、メチルスチレン等の置換スチレン等を挙げることができる。

[0055] 上記シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。親水性ビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸を挙げることができる。

- [0056] 上記不飽和二塩基酸またはその誘導体としては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド等のN-置換マレイミド、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。
- [0057] 上記不飽和脂肪酸及びその誘導体としては、(メタ)アクリルアミド、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類；(メタ)アクリル酸カルシウム、(メタ)アクリル酸バリウム、(メタ)アクリル酸鉛、(メタ)アクリル酸すず、(メタ)アクリル酸亜鉛等の(メタ)アクリル酸の金属塩；(メタ)アクリル酸等を挙げることができる。
- [0058] 上記ラクトン化合物の単位(A)と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)を含む重合体の分子量は、成型加工性が低下せず、また、十分な機械的強度が得られる範囲とすることが好ましい。かかる分子量としては、例えばGPCのポリスチレン換算により求めた分子量(重量平均分子量)が、10,000~300,000であることが好ましく、より好ましくは50,000~150,000、更に好ましくは70,000~125,000である。分子量が10,000以上であればPOFが脆くなるのを抑制することができ、300,000以下であれば熱溶融処理による低損失化の効果を十分に得ることができる。
- [0059] 本発明の重合体組成物の製造は、一般式(2)で示される(S)体および一般式(3)で示される(R)体を、質量比で70/30~30/70の範囲で含む一般式(1)で示されるラクトン化合物(A)5~100質量%と、(メタ)アクリル酸エステル(B)0~95質量%とを含む単量体混合物を重合体含有率94%以上に重合した後、温度 $T_c$ °C ( $T_c \geq T_g + 40$ ) ( $T_g$ は重合体組成物のガラス転移温度を示す。)、圧力0.6MPa以上の条件下で熱溶融処理する方法によることができる。
- [0060] 上記一般式(1)で表されるラクトン化合物と、(メタ)アクリル酸エステルとを重合する方法としては、いずれの方法も使用することができるが、ラジカル重合による方法が好ましい。また、ラジカル重合の重合様式については、溶液、塊状、懸濁、乳化などの重合様式を用いることができるが、POFの低損失化の観点から、塊状重合法または溶液重合法が最適である。塊状重合法は不純物の混入を避けることができる点で好ましく、溶液重合法は分子量、分子量分布、組成分布などを制御しやすい点で好

ましい。

[0061] 上記単量体から塊状重合法により重合体を得る方法について説明する。まず、(S)体と(R)体の質量比が30/70~70/30の範囲内にある一般式(1)で表されるラクトン化合物と、必要に応じてメタクリル酸エステルとを含み、場合によってはその他の共重合可能な単量体を含む単量体混合物に、重合開始剤及び必要に応じて連鎖移動剤を混合する。

[0062] 次に、得られた混合物を所定の温度で一定時間保持して重合を完結させ、得られた塊状重合物を粉碎し、さらに脱揮押し出しすることにより、重合体中に残存している未反応の単量体や重合開始剤、連鎖移動剤等を除去して、重合体を得ることができる。

[0063] 上記重合開始剤としては、重合時に副反応や着色等の悪影響を及ぼさないものであれば、特に限定されるものではなく、重合様式、重合温度、重合率、重合時間に応じて任意に選択でき、複数種の重合開始剤を併用して用いてもよい。重合体開始剤として具体的には、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン) (和光純薬社製、商品名: VR-110)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル(和光純薬社製、商品名: V-601)などの等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジー-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1-ジー-tert-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサンなどの過酸化物系開始剤等を挙げることができる。中でも、重合体の加熱着色の影響が小さいことから、アゾ系開始剤が好ましく、V-601が特に好ましい。これらの重合開始剤の使用量は、上記単量体成分100質量部に対して例えば0.001~3質量部の範囲とすることができる。

[0064] また、重合時において分子量を調節する目的で使用する連鎖移動剤としては、副反応を進行させたり生成物の着色等の悪影響を及ぼさないものであれば、目的とする分子量とするため、任意の種類を選択でき、複数種を用いてもよい。連鎖移動剤として具体的には、n-ブチルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、tert-ブチルメ

ルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどの第一級、第二級、第三級メルカプタン、チオグリコール酸および、そのエステルなどを挙げることができる。特に、n-ブチルメルカプタンは揮発温度が低く、溶融押出工程で揮発除去が容易であることから好ましい。これらの連鎖移動剤の使用量は、上記単量体成分100質量部に対して例えば3質量部以下の範囲とすることができる。

- [0065] 重合温度は、使用する重合開始剤、および重合形式により異なるが、50～170℃の範囲、より好ましくは60～150℃の範囲である。
- [0066] 重合開始剤として上述のアゾアルカン系熱重合開始剤を、連鎖移動剤として上述の低沸点のメルカプタン用い、連続塊状重合または連続溶液重合によって重合し、次いで得られた重合体を脱揮押出機に供給し、未反応のモノマー、メルカプタン、溶剤等を除去することで、耐熱性が高く、高温環境での伝送特性の劣化が少ないコア材として好適な重合体組成物を得ることができる。
- [0067] ここで単量体混合物は、重合体含有率が94%以上に達するまで重合する。重合体含有率としては好ましくは97%以上、より好ましくは99%以上である。重合体含有率が94%以上であれば、後述する熱溶融処理を行うときに、残存の未重合の単量体による発泡を抑制することができる。重合体含有率を94%以上とするには、重合温度や重合開始剤濃度等の条件を調整する方法、あるいは得られた重合体を脱揮押出機に供給し、未反応のモノマー、メルカプタン、溶剤等を除去する方法により達成することができる。このようにして得られた重合体組成物は200℃以上の高温において分解が少なく、共重合する単量体の組成を選ぶことによって、低吸湿性および耐熱性のバランスを適宜調整することができる。
- [0068] しかし、上記単量体混合物を重合体含有率94%以上に重合して得られる重合体組成物には、重合の際に形成される不均一構造による局所的な組成の揺らぎが存在し、この局所的な組成の揺らぎは屈折率の揺らぎの起因となり、重合体の光散乱損失を増大させる原因となる。この不均一構造を散逸除去するために、重合体組成物の熱溶融処理を行う。かかる熱溶融処理は、上記重合体を含む重合体組成物を、温度 $T_c$ ℃ ( $T_c \geq T_g + 40$ ) ( $T_g$ は重合体組成物のガラス転移温度を示す。)、圧力0.6MPa以上の条件下で行う熱溶融処理である。重合体組成物をその( $T_g + 40$ )℃

以上の温度で熱溶融処理することにより、完全に不均一構造を消去することができ、光散乱損失を著しく低減することができる。一方、熱溶融処理を0.6MPa以上の圧力で行うことにより、いずれかの単量体の沸点以上の温度に達したときに、重合体組成物の発泡を抑制することができる。

- [0069] 熱溶融処理を行う時間については、熱溶融処理の温度 $T_c$ や重合体の状態により、適宜変更することができ、重合体組成物が熱劣化により着色が生じるような長時間としない範囲で、不均一構造の除去が十分行なわれるように、例えば、30分から5時間など、光散乱損失値が目的の範囲になるように適宜選択することができる。
- [0070] 一般に、ラクトン化合物全般と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)とは、共重合反応に対するそれぞれの反応性比を $r_1$ 、 $r_2$ としたとき、 $r_1 \geq 1 > r_2 > 0$ の関係を有するものであり、この関係を満たすとき、ラクトン化合物と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合系では、一般的にブロック共重合性が大きくなる傾向があるため、光散乱損失は大きい。しかし、ラクトン化合物として、上述した $\beta$ 位に置換基の構造を有するラクトン化合物の単位(A)を用いる場合には、熱溶融処理により、顕著な光散乱損失の低減が達成され、POFのコア材としての適用が可能となる。
- [0071] 具体的な例を挙げると、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$  MMBL)とMMAの反応性比をFinemann-Lossの方法(Journal of Polymer Science, Vol. 5, p259(1950))により測定した値は、それぞれ $r_1 = 1.9$ 、 $r_2 = 0.50$ であり、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ 、 $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン(DMBL)とMMAの反応性比は $r_1 = 3.6$ 、 $r_2 = 0.38$ である。
- [0072] しかしながら、これらの共重合体について、本発明における熱溶融処理を行った場合、DMBLとMMAのコポリマーの場合には、逆にブロックコポリマー相分離によると思われる透明性の著しい低下が見られるが、 $\beta$  MMBLとMMAのコポリマーの場合には、光散乱損失の低減化が達成され、POFのコア材として充分使用できるレベルとなる。
- [0073] 上記重合体には、熱溶融処理の前後を問わず、必要に応じて他の物質、例えば、公知の染料、顔料等の着色剤、各種酸化防止剤、離型剤などを含有させることができる。

[0074] このようにして得られる本発明の重合体組成物は、全光散乱損失値で100dB/km以下を達成することが可能となる。本発明の重合体組成物をコア材として用いたPOFの伝送損失を、400dB/km以下と十分に優れたものとするのが可能となる。また、低吸湿性、耐熱性のバランスを適宜調整することで、ASTM D1003規格に準じて測定した光線透過率を90.5%以上とすることができ、自動車内通信配線のような情報伝達用のみならず、屈折率分布型レンズや光導波路、光デバイス等のオプトエレクトロニクス分野において耐熱性に加え、高度な透明性、光散乱損失が著しく少ないことを要求される各種光学部品用として適用することも可能となる。

[0075] 次に、本発明のプラスチック光ファイバーについて説明する。

[0076] 本発明のプラスチック光ファイバーは、伝送損失が400dB/km以下であって、かつコアが、構成単位として一般式(1)で示されるラクトン化合物の単位(A)5~100質量%と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)0~95質量%とを含み、前記ラクトン化合物の単位(A)は一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30~30/70の範囲にある重合体組成物からなることを特徴とする。

[0077] さらに、クラッドの屈折率により、後述するNA(Numerical Apature)を所定の範囲とするような屈折率を有するものとするのが好ましい。

[0078] 本発明のPOFにおいて、上記コアの外周に設けるクラッドは1層構造に限定されず、2層以上の複数層から形成されてもよいが、製造コストを削減する観点からは、内層の第1クラッドの外周に第2クラッドを同心円状に設けた2層構造を有することが好ましい。

[0079] クラッドが2層構造を有する場合、コアの屈折率 $n_1$ 、第1クラッドの屈折率 $n_2$ 、第2クラッドの屈折率 $n_3$ が、関係式(4)

$$n_1 > n_2 > n_3 \quad (4)$$

を満たしていても、または関係式(5)および(6)

$$n_1 > n_2 \quad (5)$$

$$n_2 < n_3 \quad (6)$$

を満たしていてもよい。ここで、屈折率は、ナトリウムD線による25℃における屈折率

をいう。

[0080] 特に、関係式(4)を満たすPOFは、屈曲されて第1クラッドから光が漏れた場合でも、漏れた光を第2クラッドで反射することができ、伝送損失を低減できることから好ましい。

[0081] 本発明のPOFの開口数は、0.3～0.7の範囲、特に自動車内LA用の場合は0.5～0.65の範囲とすることが好ましい。これまで実用化されているPOFは、上記範囲のNAを有し、これらとの接続、あるいはこれらのPOFを前提とした受発光素子との接続において、POFが上記開口数を有すれば、NAの違いによる結合損失の増加を抑制することができる。ここで、NAは、通常の光学分野で通常用いられる開口数(NA)と同様に、式(7)

$$NA = (\text{ncore}^2 - \text{nclad}^2)^{0.5} \quad (7)$$

(ncoreはコア材の屈折率、ncladはクラッド材の屈折率を示す。)

で定義されるパラメーターである。

[0082] 本発明のPOFに用いるクラッド材としては、含フッ素オレフィン系樹脂や、フッ素化メタクリレート系重合体等を適宜選択することができる。クラッドが1層構造の場合は、含フッ素オレフィン系樹脂若しくはフッ素化メタクリレート系重合体のいずれか、又はこれらの双方を用いることができる。クラッドが2層以上の複数層から形成されている場合は、最内層クラッドにはフッ素化メタクリレート系重合体を選択することが好ましい。

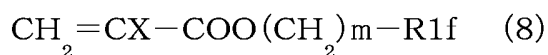
[0083] クラッドに用いる含フッ素オレフィン系樹脂としては、テトラフルオロエチレン(TFE)単位を含むものが好ましく、より具体的には、ビニリデンフルオライド(VdF)単位10～60質量%とTFE単位20～70質量%とヘキサフルオロプロピレン(HFP)単位5～35質量%からなる3元共重合体、VdF単位5～25質量%とTFE単位50～80質量%とパーフルオロ(フルオロ)アルキルビニルエーテル単位5～25質量%からなる3元共重合体、VdF単位10～30質量%、TFE単位40～80質量%、HFP単位5～40質量%、パーフルオロ(フルオロ)アルキルビニルエーテル単位0.1～15質量%からなる4元共重合体、TFE単位40～90質量%とパーフルオロ(フルオロ)アルキルビニルエーテル単位10～60質量%からなる2元共重合体、TFE単位30～75質量%と

HFP単位25～70質量%からなる2元共重合体等を挙げることができる。

[0084] 更に、上記TFE単位を含む含フッ素オレフィン系樹脂としては、結晶性が低いものが好ましい。結晶性が高いTFE単位を含む含フッ素オレフィン系樹脂は、透明性が低下する傾向があるためである。含フッ素オレフィン系樹脂の結晶性は、示差走査熱量測定(DSC)で測定した結晶融解熱を指標として表すことができる。結晶融解熱は、含フッ素オレフィン系樹脂のTFE単位、VdF単位に由来する結晶成分の熱融解に起因して発生する熱量であって、値が大きい程、樹脂の結晶性が高くなる傾向がある。TFE単位を含む含フッ素オレフィン系樹脂の結晶融解熱としては40mJ/mg以下であることが好ましい。含フッ素オレフィン系樹脂の結晶融解熱が40mJ/mg以下であれば、POFが125℃程度の高温環境下に長期間放置された場合でも、POFの伝送損失の増加を抑制することができる。結晶融解熱が小さければ樹脂の結晶性を低くすることができ、長時間の高温環境下においてもPOFの伝送損失の増加を抑制することができることから、含フッ素オレフィン系樹脂の結晶融解熱は20mJ/mg以下がより好ましく、非常に高い耐熱性を発現するためには、15mJ/mg以下がさらに好ましい。

[0085] 一方、フッ素化メタクリレート系重合体は、屈折率の調整が容易で、良好な透明性及び耐熱性を有しながら、屈曲性及び加工性に優れる重合体であるためPOFのクラッド材として好適である。

[0086] クラッドが多層クラッドの場合、特に最内層に好適に用いることが可能なフッ素化メタクリレート系重合体としては、一般式(8)



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、又はメチル基を示し、R1fは炭素数1～12の(フルオロ)アルキル基を示し、mは1又は2の整数を示す。)で表されるフルオロアルキル(メタ)アクリレートの単位(D)15～90質量%と、他の共重合可能な単量体の単位(E)10～85質量%からなり、屈折率が1.39～1.475の範囲にある共重合体を挙げることができる。

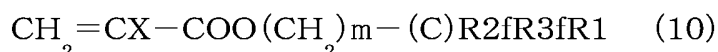
[0087] 上記一般式(8)で表されるフルオロアルキル(メタ)アクリレートの単位(D)として、より具体的には、一般式(9)





(式中、Xは水素原子、フッ素原子、又はメチル基、Yは水素原子又はフッ素原子を示し、mは1又は2、nは1～12の整数を示す。)

あるいは、一般式(10)



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、又はメチル基を示し、R<sub>2</sub>f、R<sub>3</sub>fは独立してフルオロアルキル基を示し、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、又はフッ素原子を示し、mは1又は2、nは1～12の整数を示す。)で表されるフルオロアルキル(メタ)クリレート単位を挙げることができる。

[0088] 具体的には、一般式(9)が表すフルオロアルキル(メタ)クリレートとして、(メタ)アクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチル(3FM)、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(4FM)、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(5FM)、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(6FM)、(メタ)アクリル酸-1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル(8FM)、(メタ)アクリル酸-2-(パーフルオロブチル)エチル(9FM)、(メタ)アクリル酸-2-(パーフルオロヘキシル)エチル(13FM)、(メタ)アクリル酸-1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニル(16FM)、(メタ)アクリル酸-2-(パーフルオロオクチル)エチル(17FM)、(メタ)アクリル酸-1H, 1H, 11H-(イコサフルオロウンデシル)(20FM)、(メタ)アクリル酸-2-(パーフルオロデシル)エチル(21FM)等の、直鎖状フッ素化アルキル基を側鎖に有する(メタ)アクリル酸フッ素化エステルを例示することができる。

[0089] また、一般式(10)が表すフルオロアルキル(メタ)クリレートとして、(メタ)アクリル酸ヘキサフルオロネオペンチルや、(メタ)アクリル酸ヘキサフルオロイソブチル等の、分岐状フッ素化アルキル基を側鎖に有する(メタ)アクリル酸フッ素化エステル等を例示することができる。

[0090] 一方、上記クラッドを構成するフッ素化メタクリレート系重合体の構成単位として、一般式(8)で表されるフルオロアルキル(メタ)アクリレートの単位(D)と共に用いられる他の共重合可能な単量体単位(E)として、上記一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30～30/70の範囲で含む

一般式(1)で表されるラクトン化合物の単位を挙げることができる。かかるラクトン化合物の単位としては、具体的に、前述した $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -アルキル- $\gamma$ -ブチロラクトン類等を挙げることができる。

- [0091] 上記一般式(8)で表されるフルオロアルキル(メタ)クリレート単位(D)と、他の共重合可能な単量体単位(E)としての一般式(2)で表されるS体単位と一般式(3)で表されるR体単位とを70/30~30/70の範囲で含有する一般式(1)で表されるラクトン化合物の単位を含むフッ素化メタクリレート系重合体は、クラッド材としての透明性に優れるだけでなく、機械的強度や耐熱性(ガラス転移温度、熱分解性)も良好であることから、特に好ましい。
- [0092] 上記他の共重合可能な単量体単位(E)として、上記ラクトン化合物の単位の他に、クラッド材の耐熱性(ガラス転移温度、熱分解性)や吸水率、機械的強度の改善するために、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの単位を含んでもよい。
- [0093] クラッドを構成する前記含フッ素オレフィン系樹脂やフッ素化メタクリレート系重合体のメルトマスフローレイト(MFR)は、5~50の範囲内にあることが好ましく、10~40の範囲内がより好ましく、15~25の範囲内がさらに好ましい。MFRが50以下であれば、POFの屈曲性および加工性の低下や、POFが高温環境に置かれた時にクラッド材の変形によるPOFの伝送損失の低下を抑制することができる。MFRが5以上であれば、共重合体の成形性の低下を抑制することができる。
- [0094] 本発明のPOFのコア及びクラッドの形態としては、1本の中心軸状のコアを被覆してその周囲にコアより低屈折率なクラッドを設けたコア/クラッド構造からなるSI型や、複数のコアあるいはコア/クラッド構造からなる島部がクラッドからなる海部に点在する海島型のマルチコアであってもよい。また、以上に例示した形態に限定されず、コア/クラッド構造を有する種々の形態であってもよい。
- [0095] 本発明のPOFはその外周部に保護層を有していてもよい。保護層の材料としては、例えば、VdFとTFEとの共重合体、VdFとTFEとHFPとの共重合体、VdFとTFE

とHFPとパーフルオロ(フルオロ)アルキルビニルエーテルとの共重合体、VdFとTFEとパーフルオロ(フルオロ)アルキルビニルエーテルとの共重合体、エチレンとTFEとHFPとの共重合体、TFEとHFPとの共重合体、VdFとTFEとヘキサフルオロアセトンとの共重合体等上記クラッド材として挙げた材料を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。この保護層は、コア/クラッド構造にコーティング法や浸漬法を用いて成形することができ、あるいは複合紡糸ノズルを用いコア、クラッドと共に押出賦形することによって成形することができる。

- [0096] 上記POFの125°Cで24時間熱処理した時の軸方向の熱収縮率は、1.5%以下であることが好ましい。これは、熱収縮率が1.5%以下であれば、後述するように熱可塑性樹脂からなる被覆層を形成したPOFケーブルとして、125°C以上の高温下で長期使用した場合に、被覆層によってPOFの収縮を抑制しピストニングの発生を抑制することができる。POFの軸方向の熱収縮率は、高温環境下でのPOFの寸法安定性のより一層の向上およびPOFのピストニングのより一層の低減を図る点から、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下である。
- [0097] 上記の熱収縮特性は、POFの使用環境温度に応じてコア材を構成する重合体のT<sub>g</sub>や、POFに適度な屈曲性を持たせるための延伸率を設定し、さらにはPOFの機械的強度、伝送損失などの性能を損なわないよう緩和処理を施すことによって達成することができる。
- [0098] 例えばPOFの使用環境温度が125°C程度の場合には、コア材のT<sub>g</sub>が140~160°Cの範囲にあり、POFの延伸率は1.3~3.0の範囲であることが好ましい。ここで、延伸率は、POFを150°Cの恒温槽に20分放置した時に、熱処理前の糸直径をd<sub>1</sub>、熱処理後の糸直径をd<sub>2</sub>とした場合に、延伸率=(d<sub>2</sub>/d<sub>1</sub>)から算出される値である。
- [0099] 上記POFの製造方法としては、例えば、上記コア材からコアを形成した後、例えば、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の溶媒に上記クラッド材を、溶解して得られるクラッド材溶液を、コーティング法、浸漬法によってコアの表面に被覆しクラッドを形成する方法を挙げることができる。また、SI型POFを製造する場合、複合紡糸ノズルを用いた複合紡糸法により押出賦形して、コアがクラッドに被覆されたPOFを形成する方法を挙げることができる。特に押出賦形時に、紡糸装置内

部を温度 $T_c$ °C ( $T_c \geq T_g + 40$ ) ( $T_g$ は重合体組成物のガラス転移温度を示す。)、圧力0.6MPa以上の条件下にすることによって、コアの光散乱損失が十分に低減され、伝送損失が十分に小さく、かつ耐熱性の高いPOFを得ることができる。

- [0100] 本発明のプラスチック光ファイバーケーブルは、上記プラスチック光ファイバーの外周に熱可塑性樹脂を含む被覆層を有することを特徴とする。
- [0101] 上記被覆層は上記プラスチック光ファイバーのクラッドの外周あるいは保護層の外周に設けられ、耐屈曲性および耐湿熱性を向上させることができる。
- [0102] 上記被覆層の材料に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、POFケーブルが使用される環境に応じて、ポリアミド系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、水架橋ポリエチレン樹脂、水架橋ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ化ビニリデン系樹脂、各種UV・紫外線硬化樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を用いることができる。この被覆層は、コアと直接接しないので、結晶化により透明性が低下しても特に問題は生じない。
- [0103] これらのうち、ポリアミド系樹脂、水架橋ポリエチレン樹脂は、耐熱性、耐屈曲性、耐溶剤特性に優れることから、自動車等の耐熱性および耐環境特性を要求される用途向けのPOFの被覆層の材料として好適である。また、これらの樹脂は加工性がよく、適度な融点を有しているため、POFの伝送性能を低下させることなく容易にPOFを被覆することができる。
- [0104] 特に、ポリアミド系樹脂としては、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン66などの各単量体の単独重合体や、これら単量体の組合せからなる共重合体、柔軟なセグメントを導入したナイロン単量体を含むナイロン系エラストマーなどを挙げることができる。必要に応じて、被覆層材料としてポリアミド系樹脂以外の重合体や化合物を混合して使用してもよい。
- [0105] 上記被覆層の形成方法としては、被覆層材の物性によって、適宜選択して行うことができるが、加工性に優れている点からはクロスヘッドダイを用いて被覆層を形成する方法が好ましい。

## 実施例

[0106] 以下に、実施例によって本発明の重合体組成物、POF、POFケーブルについて具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらによって限定されるものではない。各実施例、比較例において用いた単量体の略号は、以下の化合物を示す。

[0107] (R) -  $\beta$  MMBL: (R) 体の  $\alpha$  -メチレン -  $\beta$  -メチル -  $\gamma$  -ブチロラクトン

(S) -  $\beta$  MMBL: (S) 体の  $\alpha$  -メチレン -  $\beta$  -メチル -  $\gamma$  -ブチロラクトン

MMA: メタクリル酸メチル

MAA: メタクリル酸、

$\alpha$  3FA:  $\alpha$  -フルオロアクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル

$\alpha$  FMe:  $\alpha$  -フルオロアクリル酸メチル

6FNPMA: メタクリル酸ヘキサフルオロネオペンチル

VdF: フッ化ビニリデン

TFE: テトラフルオロエチレン

HFP: ヘキサフルオロプロピレン

TFMVE: パーフルオロトリフロメチルビニルエーテル ( $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_3$ )

PFPVE: パーフルオロペンタフロプロピルビニルエーテル ( $\text{CF}_2 = \text{CFOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )

PA12: ナイロン12 (ダイセル・デグッサ社製、商標名: ダイアミドL1640)、

また、実施例および比較例で実施した重合体およびPOFの物性の評価方法は次の通りである。

[ガラス転移温度(Tg)]

測定には示差走査熱量計(DSC) (セイコーインスツルメンツ社製、DSC-220)を使用した。ペレット状重合体を、昇温速度10°C/分で220°Cまで昇温し、5分間保持して溶融させた後、10°C/分で0°Cまで降温し、再度昇温速度10°C/分で昇温、5分間保持、10°C/分で降温を行い、この時のガラス転移温度を求めた。

[耐熱分解性]

得られた重合体をTHF (テトラヒドロフラン) に溶解した液をメタノール中に滴下し、重合体を沈殿させ、濾過により重合体を回収した後、真空乾燥機を使用して50°Cで24時間乾燥させ測定用試料とした。測定にはセイコー電子工業(株)製SEIKO D

TA/TGA220(示差熱重量同時測定装置)を使用し、得られた測定用試料を以下の条件で昇温し、各温度における重量減少を測定した。

[0108] 測定条件雰囲気:窒素(流量200ml/分)

昇温1stステップ:40°Cから100°C(昇温速度100°C/分)、100°Cで60分保持、

昇温2ndステップ:100°Cから500°C(昇温速度10°C/分)。

[0109] 評価方法:100°Cで60分保持した後の重量をサンプル重量として、表1に示した各温度における重量減少を次の基準で評価した。

[0110] ○:重量減少がほとんど見られない。

[0111] △:重量減少が若干見られる。

[0112] ×:重量減少がかなり見られる。

[屈折率]

ペレット状重合体を用いて、溶融プレスにより厚さ200  $\mu$  mのフィルム状の試験片を形成し、アッペの屈折計を用い、25°CにおけるナトリウムD線の屈折率(nD25)を測定した。

[光線透過率]

ペレット状の重合体を用いて厚み2.0mmの射出成形試片を作製した後、ASTM D1003規格に基づき、光線透過率を測定した。

[全光散乱損失値( $\alpha$ t)測定]

全光散乱損失値( $\alpha$ t)の測定には、全自動型光散乱測定装置(三菱レイヨン株式会社製)を用いた。光源には488nmのアルゴンレーザーを用い、垂直偏光となるように設置した。入射光は、ゴニオメーターの中心にセットされた円柱状のポリマーロッドに側面から入射した。次いで、垂直偏光で入射し、垂直偏光で散乱する散乱強度(Vv)および垂直偏光で散乱する散乱強度(Hv)の散乱強度の角度依存性を測定した。サンプルの絶対散乱強度は、ベンゼンの散乱強度を基準にして求めた。このようにして得られたVv、Hvから、Macromolecules、Vol. 22、P1367(1989)に記載されている方法に準じて、等方性散乱損失 $\alpha^{iso}$ 、異方性散乱損失 $\alpha^{aniso}$ を算出し、全散乱損失値 $\alpha t (= \alpha^{iso} + \alpha^{aniso})$ (650nmの値に換算)を求めた。

[0113] [伝送損失]

励振NA0.1、測定波長650nmの光を用い、POFの伝送損失を20m-5mカットバック法にて測定した。

[0114] [熱収縮率]

試長間距離を1mとしたPOFを125°Cの乾燥機内につり下げ、24時間後の試長間距離の変化量を測定し、最初の試長(1m)で割り返し、POFの繊維軸方向の収縮率を求めた。

[重合体の合成方法]

以下に説明する合成1~8によって、(R)- $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン((R)- $\beta$  MMBL)および(S)- $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン((S)- $\beta$  MMBL)の合成を行った。

[合成1]ラセミ体メチルコハク酸-4-tert-ブチル-1-メチルエステル(a)の合成

イタコン酸-1-メチルエステルのトルエン溶液をガラス製オートクレーブに仕込み、イオン交換樹脂(RCP-160H、三菱化学)を添加した。次いでイソブチレンを冷却下で添加し、室温にて5時間反応させた。その後、反応混合液からイオン交換樹脂を濾別し、残った溶液を等量の10%炭酸ナトリウム水溶液で2回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して、イタコン酸-4-tert-ブチル-1-メチルエステルを得た。

- [0115] 得られたイタコン酸-4-tert-ブチル-1-メチルエステル全量をメタノールに溶解し、次いで5%パラジウム/カーボン(和光純薬)を添加した。これに1kg/cm<sup>2</sup>条件下で水素添加し、2時間反応させた。反応終了後、触媒を濾別し、残った溶液を減圧濃縮して、ラセミ体のメチルコハク酸-4-tert-ブチル-1-メチルエステル(a)を得た。

[合成2]光学活性メチルコハク酸誘導体の合成

エシエリキア・コリ(*Escherichia coli*)FERM BP 3835を、アンピシリンを含むLB培地(1%ポリペプトン、0.5%酵母エキス、0.5%NaCl)に植菌し、37°Cで24時間振盪培養した。培養終了後、培養液を遠心分離し、得られた菌体の全量をイオン交換水で洗浄したのち、50mMリン酸緩衝液(pH7.0)50mlに懸濁した。この菌体懸濁液に(合成1)で得たラセミ体メチルコハク酸-4-tert-ブチル-1-メチル

ルエステル(a)を添加し、30°Cで20時間反応させた。この間、反応液のpHは、1NN aOH 水溶液を用いて 7.0に調整した。

[0116] 反応終了後、遠心分離により菌体を除き、未反応のメチルコハク酸-4-tert-ブチル-1-メチルエステルを酢酸エチルで抽出した。有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、溶媒を蒸発留去し、光学活性メチルコハク酸-4-tert-ブチル-1-メチルエステル(a1)を得た。光学純度を測定するため、これをトリフルオロ酢酸で処理した後、3倍モルの水酸化ナトリウム水溶液で加水分解し、光学活性メチルコハク酸とし、高速液体クロマトグラフィー(カラム:Chiralcel OD(ダイセル社製)、移動層:ヘキサン/イソプロパノール/TFA=90/10/0.1、流速:0.5ml/min)を測定したところ、(S)体95.5%e. e.であった。

[0117] 一方、抽残水層に2N塩酸を添加し、pHを2.0に調整し、反応生成物である光学活性メチルコハク酸-4-tert-ブチルエステルを酢酸エチルで抽出した。有機相に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、溶媒を蒸発留機し、光学活性メチルコハク酸-4-tert-ブチルエステル(a2)を得た。上記と同様に光学純度を測定したところ、(R)体99.5%e. e.であった。

[0118] 以下に得られた化合物の物性値を示す。

(S)-メチルコハク酸-4-tert-ブチル-1-メチルエステル(a1)

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル  $\text{CDCl}_3$ 、内部標準TMS

$\delta \text{H}$  1.19~1.24(3H, d,  $-\text{CH}_3$ )

$\delta \text{H}$  1.44(9H, s, -tBu)

$\delta \text{H}$  2.29~2.38(1H, m,  $-\text{CH}_2-$ )

$\delta \text{H}$  2.60~2.69(1H, m,  $-\text{CH}_2-$ )

$\delta \text{H}$  2.83~2.91(1H, m,  $-\text{CH}-$ )

$\delta \text{H}$  3.69(3H, s,  $-\text{COOCH}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル  $\text{CDCl}_3$ 、内部標準TMS

$\delta \text{C}$  16.90( $-\text{CH}_3$ )

$\delta \text{C}$  28.05(-tBu)

$\delta \text{C}$  35.76( $-\text{CH}_2-$ )



$\delta$  C 39.06(-CH-)

$\delta$  C 51.77(-COOCH<sub>3</sub>)

$\delta$  C 80.66(-tBu)

$\delta$  C 171.00(-COOtBu)

$\delta$  C 175.84(-COOCH<sub>3</sub>)

光学純度 (S)体95.5%e. e.

比旋光度  $[\alpha]_{D25} = -2.11$ (neat)

(R)-メチルコハク酸-4-tert-ブチルエステル(a2)

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル CDCl<sub>3</sub>、内部標準 TMS

$\delta$  H 1.23~1.25(3H, d, -CH<sub>3</sub>)

$\delta$  H 1.44(9H, s, -tBu)

$\delta$  H 2.32~2.40(1H, m, -CH<sub>2</sub>-)

$\delta$  H 2.60~2.69(1H, m, -CH<sub>2</sub>-)

$\delta$  H 2.86~2.93(1H, m, -CH-)

$\delta$  H 9.80(1H, s, -COOH)

<sup>13</sup>C-NMRスペクトル CDCl<sub>3</sub>、内部標準 TMS

$\delta$  C 16.69(-CH<sub>3</sub>)

$\delta$  C 28.02(-tBu)

$\delta$  C 35.91(-CH<sub>2</sub>-)

$\delta$  C 38.75(-CH-)

$\delta$  C 81.01(-tBu)

$\delta$  C 170.98(-COOtBu)

$\delta$  C 181.53(-COOH)

光学純度 (R)体99.5%

比旋光度  $[\alpha]_{D25} = +4.74$ (c=2.30, EtOH)

[合成3](R)-4-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸-t-ブチルエステル(b)の合成

水素化ホウ素ナトリウムを無水テトラヒドロフランに懸濁させた。これに氷冷下、3フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体を徐々に加え、1時間攪拌した後、析出したフッ化

ホウ素ナトリウムを窒素気流下で濾別した(水素化ホウ素ナトリウムは3フッ化ホウ素に対して1.1当量)。

[0119] 上記のように調製したボラン-テトラヒドロフラン錯体溶液に、(合成2)で得た(R)-メチルコハク酸-4-tert-ブチルエステル(a2)(光学純度99.5%ee)の無水テトラヒドロフラン溶液を、氷冷下で滴下した後、同温度で2時間反応させた。反応後、この反応液にメタノールを、氷冷下、徐々に加えた。得られた反応液を濃縮して、粗(R)-4-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸t-ブチルエステル(b)を得た。液体クロマトグラフィーで分析したところ、(R)-4-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸t-ブチルエステル(b)97.0%、(R)-メチルコハク酸0.1%、(R)-2-メチル-1,4-ブタンジオール2.1%、不明物0.8%であった(液体クロマトグラフィー条件:カラムODS-120A(東ソー製)4.6mm径×25cm、移動相:アセトニトリル/水/リン酸=40/60/0.1、流速:1.0ml/分、検出UV220nm)。(R)-2-メチル-1,4-ブタンジオールは、常法によりシレートに誘導した後、液体クロマトグラフィーで分析した(液体クロマトグラフィー条件:カラムODS-120A(東ソー製)4.6mm径×25cm、移動相 アセトニトリル/水/リン酸=70/30/0.1、流速 1.0ml/分、検出 UV254nm)。

[0120] 上記粗生成物を、酢酸エチルに溶解させ、10%炭酸ナトリウム水溶液で2回洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮して、(R)-4-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸t-ブチルエステル(b)を得た(光学純度98%ee;(R)-β-メチル-γ-ブチロラク톤に誘導した後、旋光度を測定して求めた。[α]<sub>D20</sub>=+24.46°(c=2,メタノール)を得た(収率87%))。

[合成4](S)-4-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸t-ブチルエステル(e)の合成

(合成1)で得られた(S)-メチルコハク酸-4-tert-ブチル-1-メチルエステル(a1)を、3倍モルの水酸化ナトリウム溶液で加水分解し(S)-3-カルボキシブタン酸t-ブチルエステル(d)(光学純度97%ee)を得た。(合成3)において1.2当量(120)の水素化ホウ素ナトリウムを用いて調製したボラン-テトラヒドロフラン錯体を用いた点、および、原料として、(S)-3-カルボキシブタン酸t-ブチルエステル(e)を用いた点以外は(合成1)~(合成3)と同様に操作を行ったところ、(S)-4-ヒドロキシ

−3−メチルブタン酸 $t$ −ブチルエステル(e)を得た(光学純度97%ee; (S)− $\beta$ −メチル− $\gamma$ −ブチロラクトンに誘導した後、旋光度を測定して求めた。 $[\alpha]_{D20} = -23.28^\circ$  (c=4, メタノール)) (収率85%)。

[合成5] (R)− $\beta$ −メチル− $\gamma$ −ブチロラクトン(f)の合成

(合成3)で得た(R)−4−ヒドロキシ−3−メチルブタン酸 $t$ −ブチルエステル(b)とエタノール、 $p$ −トルエンスルホン酸をマグネチック攪拌子と共に丸底フラスコに仕込み、5時間還流した。反応終了後、冷機しながら粉状の炭酸カリウムを加えて室温で約1時間攪拌した後に不溶の塩類を除去して、減圧で濃縮した。得られた粗生成物を減圧蒸留して目的の(R)− $\beta$ −メチル− $\gamma$ −ブチロラクトン(f)を得た。(沸点:68°C/7torr、純度:95%)を得た。

[合成6] (4R)−3−エチルオキザリル−4−メチル− $\gamma$ −ブチロラクトン(g)の合成

28%ナトリウムメキシドメタノール溶液をスリーワンモーターに連動した攪拌羽を付けて、窒素置換した三口フラスコに仕込み、氷水で冷却した。シュウ酸ジエチルを滴下ロートより滴下し、次いで(合成5)で得た(R)− $\beta$ −メチル− $\gamma$ −ブチロラクトン(f)を約30分かけて滴下した。滴下終了後、1時間氷水で冷却しながら内温を0~5°Cに保って攪拌を続けた。その後、室温で3時間攪拌を続けると反応液が固化した。そのまま室温で一夜放置し、再び反応液を氷水で冷却してから35%濃塩酸と水を加えて反応液を懸濁状態にした。ここにメチル $t$ −ブチルエーテルを加えて抽出した。有機相を分離した後に再びメチル $t$ −ブチルエーテルを水相に加えて抽出した。これらの有機相を併せて飽和食塩水で洗浄した。有機相は硫酸マグネシウムで乾燥した後に減圧で濃縮し、約100°Cのオイルバスにて加熱しながら70°C/7torrまでの留分を留去して、粗 $\alpha$ −エチルオキザリル− $\beta$ −メチル− $\gamma$ −ブチロラクトン(g)を得た。これをそのまま次の(合成7)で使用した。

[合成7] (R)− $\alpha$ −メチレン− $\beta$ −メチル− $\gamma$ −ブチロラクトン((R)− $\beta$  MMBL)(h)の合成

炭酸カリウムを水に溶解し、37%ホルマリンを加えた。これを室温で攪拌しながらテトラヒドロフランに溶解した粗(4R)− $\alpha$ −エチルオキザリル− $\beta$ −メチル− $\gamma$ −ブチロラクトン(g)を約1時間時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌した後

に析出した塩類を吸引ろ過で分離した。その後、テトラヒドロフラン相を分離し、残った水相にメチルトーブチルエーテルを加えて抽出した。

[0121] テトラヒドロフラン相とメチルトーブチルエーテル相を併せて飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して減圧にて濃縮し後に減圧蒸留した。得られた(R)- $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン((R)- $\beta$  MMBL) (h)は、沸点70-75°C/5torr、GLC純度99%であった。

[合成8](S)- $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン((S)- $\beta$  MMBL) (i)の合成

(合成5)で(R)-4-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸t-ブチルエステル(b)の代わりに、(合成4)で得た(S)-4-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸t-ブチルエステル(d)を用いた以外は、(合成5)~(合成7)と同様の手順で(S)- $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン((S)- $\beta$  MMBL) (i)を得た。(S)- $\beta$  MMBL (i)は、沸点70~75°C/5torr、GLC純度99%であった。

[0122] [実施例1]

上記の(合成7)で得た(R)- $\beta$  MMBLと、(合成8)で得た(S)- $\beta$  MMBLを、それぞれ50質量部ずつ混合して、 $\beta$  MMBLの(R)体と(S)体の混合物((R/S)- $\beta$  MMBL) (h)を得た。

[0123] ビーカーに、上記の(R/S)- $\beta$  MMBL100質量部に対して、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)0.3質量部、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタン0.3g質量部を加え攪拌した。攪拌溶解した混合物を、ガラス製アンプル管に投入し、凍結と真空脱揮を5回繰り返して、溶存酸素を除去した後、オイルバス中で65°Cで12時間、次いで120°Cで5時間熱処理を行い重合を完結させた。

[0124] 得られた塊状重合体を、塩化メチレンに溶解し、メタノールで沈殿させた後、濾過、水洗し、75°Cで24時間乾燥して重合体を得た。その後、2軸押出機(池貝(株)製PCM30)を用いて、シリンダー温度230°Cで押し出し、ペレット化した。

[0125] また、射出成形機(日精樹脂(株)製、PS-60E)を用いて、シリンダー温度230°C、金型温度75°C、射出速度50%、射出時間10秒、冷却時間25秒の条件で、射出圧力を変更させながら射出成型を行い、試片の作製を行った。

[0126] 得られたペレットまたは試片について、屈折率、ガラス転移温度、光線透過率、耐熱分解性を評価し、その結果を表1に示す。

[0127] [実施例2～7、比較例1～7]

(R) -  $\beta$  MMBLと(S) -  $\beta$  MMBLとMMAの混合物の組成を、表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様に重合、ペレット化、試片作製を行い、各種の評価を行った。得られた評価結果を一括して表1に示す。

[0128] [実施例8～11、比較例8～11]

(R) -  $\beta$  MMBLと(S) -  $\beta$  MMBLとMMAの混合物の組成を、表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様に重合、ペレット化、試片作製を行い、光線透過率を評価した。得られた評価結果を表2に示す。

[0129] [実施例12]

上記の(合成7)で得た(R) -  $\beta$  MMBLと、(合成8)で得た(S) -  $\beta$  MMBLを、それぞれ50質量部ずつ混合して、 $\beta$  MMBLの(R)体と(S)体の混合物((R/S) -  $\beta$  MMBL) (h)を得た。

[0130] さらに、この(R/S) -  $\beta$  MMBL10質量部とMMA90質量部を混合した。この単量体混合液100質量部に対して、開始剤として2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)0.3質量部、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタン0.2質量部を添加して塊状共重合することにより、POFのコア材用ポリマーを製造した。得られたポリマーのTgは127°Cであった。一方、クラッド材としては $\alpha$ -フルオロアクリル酸トリフルオロエチル/ $\alpha$ -フルオロアクリル酸メチル(モル比85/15、屈折率1.397)共重合体を用いた。これらのポリマーを、二層同心円状複合ノズルを備えたラム押出式の紡糸装置を用いて紡糸し、コア/クラッド構造のPOFを製造した。なお紡糸中において、コア材用ポリマーを投入したラム押出式の紡糸装置のバレル内、およびノズルの突出口付近の温度は225°C、圧力は1.5～2.0MPaの範囲であった。得られたPOFは直径が1mmで、コア径が980 $\mu$ m、クラッド厚みが10 $\mu$ mであった。

[0131] このようにして得られたPOFの伝送損失は180dB/km(測定法;20m-5mカットバック法、波長;650nm、入射NA=0.1)であった。

[0132] [実施例13～22、比較例12～14]

表3に示した組成のコア材及びクラッド材を用いた点を除き、実施例12と同様にしてコア／クラッド構造のPOFを製造し、伝送損失、熱収縮を測定した。結果を表3に示す。なお、比較例14にはコア材がPMMAからなるPOFについて記載した。

[0133] [実施例23～26、比較例15～18]

表4に示した組成のコア材及びクラッド材を用いた点を除き、実施例12と同様にしてコア／クラッド構造のPOFを製造し、伝送損失を評価した。得られた評価結果を一括して表4に示す。

[0134] [実施例27、28]

実施例22及び実施例16のPOFの外周部に、被覆用ダイを用いてポリアミド12樹脂(ダイセル・デグッサ社製、商標名:ダイアミド-L1640)を被覆し、直径1.5mmのPOFケーブルを製造し、初期および125°Cで1000時間熱処理した後の伝送損失を測定した。得られた結果を表5に示す。

[0135] [実施例29～32]

表6に示した2種類の組成のクラッド材を用いた点を除き、実施例12と同様にして三層同心円状複合ノズルを備えたラム押出式の紡糸装置を用いて紡糸し、コア／第1クラッド／第2クラッド構造のPOFを製造し、伝送損失、熱収縮を測定した。結果を表6に示す。得られたPOFは直径が1mmで、コア径が960 $\mu$ m、第1クラッド及び第2クラッドの厚みが10 $\mu$ mであった。

[0136] [実施例33]

紡糸中、コア材用ポリマーを投入したラム押出式の紡糸装置のバレル内、およびノズルの突出口付近の温度は225°C、圧力は0.4～0.5MPaの範囲とした点を除き、実施例16(コアMMBL25%、クラッド2F-4F-6F-VE4元系)と同様にしてコア／クラッド構造のPOFを製造した。伝送損失は初期1200dB/Km、熱収縮0.8%であった。

[0137] [実施例34]

メタクリル酸メチル75質量部、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$  MBL)(S体とR体との質量比が50対50)25質量部からなる混合物を作成し、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル(V-601)0.3質量部、連鎖移動剤

としてn-ブチルメルカプタン0.3質量部を加え攪拌した。攪拌溶解した混合物を、ガラス製アンプル管に投入し、凍結と真空脱揮を5回繰り返して、溶存酸素を除去した後、オイルバス中で65°Cで12時間、次いで120°Cで5時間熱処理を行い重合を完結させた。得られた共重合体組成物の重合体含有率は97%、全光散乱損失は150dB/kmであった。

[0138] 上記の共重合体組成物を、専用の加熱圧縮装置に設置し、シリンダー温度210°C、荷重0.9MPaの条件下で2時間熱溶解処理を施した。得られた透明樹脂組成物の全光散乱損失は45dB/kmであった。この共重合体組成物の屈折率は1.500、ガラス転移温度(Tg)は149°Cであった。

[0139] [比較例19]

単量体として、メタクリル酸メチル55質量部、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ 、 $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ DMBL)45質量部を用いた以外は、実施例34と同様にして重合を行った。得られた共重合体組成物の重合体含有率は96%、全光散乱損失は1000dB/km以上であった。熱溶解処理を行ったところ得られた樹脂組成物は白濁していた。この共重合体組成物のTgは148°Cであった。

[0140] [比較例20]

単量体として、メタクリル酸メチル45質量部、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ MBL)55質量部を用いた以外は、実施例34と同様にして重合を行った。得られた樹脂組成物は白濁していた。重合率は97%であった。

[0141] [実施例35]

単量体として、メタクリル酸メチル80質量部、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$ M $\gamma$ MBL)(S体とR体との質量比が55対45)20質量部を用いた以外は、実施例34と同様にして重合を行った。得られた共重合体組成物の重合体含有率は97%、全光散乱損失は145dB/kmであった。次いで実施例34と同様に熱溶解処理を行ったところ、得られた共重合体組成物の全光散乱損失は40dB/kmであった。また、この共重合体組成物の屈折率は1.502であり、ガラス転移温度(Tg)は150°Cであった。

[0142] [実施例36~40、比較例21]

メタクリル酸メチル(MMA)と $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -エチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$  E BL) (S体とR体との質量比が45対55)を表7に示す組成比になるように混合し、実施例34と同様にして重合を行った。次いで実施例34と同様に熱溶融処理を行ない、得られた樹脂組成物の物性を測定した。結果を表7に示す。

[0143] [実施例41～43および比較例22、23]

単量体として、メタクリル酸メチル50質量%、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$  MMBL) (S体とR体との質量比は、表8に示す)50質量部を用いた以外は、実施例34と同様にして重合を行った。次いで実施例34と同様に熱溶融処理を行ない、得られた樹脂組成物の物性を測定した。結果を表8に示す。

[0144] [実施例44～46および比較例24、25]

単量体として、メタクリル酸メチル75質量部、 $\alpha$ -メチレン- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン( $\beta$  MMBL) (S体とR体との質量比が50:50)25質量部を用いた以外は、実施例34と同様にして重合を行った。得られた共重合体組成物の重合体含有率は97%、ガラス転移温度( $T_g$ )は150°C、全光散乱損失は160dB/kmであった。表9に記載した条件で熱溶融処理を行ない、得られた共重合体組成物の全光散乱損失を表9示す。

[0145] 表1に示したように、実施例1及び実施例2～7、比較例1～7で得られた(共)重合体は、ポリメタクリル酸メチル( $T_g=110^\circ\text{C}$ )に対して $T_g$ の向上が見られ、耐熱分解性が良好であった。しかし、比較例1～6のように $\beta$  MBLが(R)体単独で構成された場合、重合体の光線透過率に低下が見られた。

[0146] 表2に示したように、(R)- $\beta$  MMBLと(S)- $\beta$  MMBLの混合比が30/70～70/30の範囲内にある重合体の光線透過率は良好であったが、この範囲外にある重合体の光線透過率には低下が見られた。

[0147] 表3の実施例12～22で示したように、POFのコア材が、(R)- $\beta$  MMBLと(S)- $\beta$  MMBLの等量混合物からなる重合体により構成される場合、得られたPOFの伝送特性、熱収縮(実施例14～22のみ)は良好であった。しかし、比較例12～13のように、(R)- $\beta$  MMBL単独からなる重合体から構成される場合、実施例12、14のように(R)体と(S)体の混合物からなる共重合体により構成される場合と比較すると、P



OFの伝送特性は低下した。なお、実施例12、13、比較例14に記載したPOFは、熱収縮測定時に、POFがカール状に収縮するため測定不可であった。

[0148] 表4に示したように、POFのコア材が、(R) -  $\beta$  MMBLと(S) -  $\beta$  MMBLの混合比が30/70~70/30の範囲内にある重合体から構成される場合、得られたPOFの初期の伝送特性は良好であった。しかし、この範囲外にある場合は、伝送特性は著しく低下した。

[0149] 表5に示したように、実施例22及び実施例16のPOFの外周部に、ポリアミド12樹脂を被覆したPOFケーブルは、伝送特性が良好であった。

[0150] [表1]

	単量体仕込組成 (wt%)			屈折率	T <sub>g</sub> (°C)	光線透過 率 (%)	耐熱分解性			
	(R)-βMMBL	(S)-βMMBL	MMA				240°C	260°C	280°C	300°C
実施例1	50	50	0	1.518	>250°C	92	○	○	○	△
実施例2	5	5	90	1.495	128	92	○	○	○	△
実施例3	10	10	80	1.497	143	92	○	○	○	△
実施例4	15	15	70	1.500	159	92	○	○	○	△
実施例5	20	20	60	1.502	181	92	○	○	○	△
実施例6	25	25	50	1.505	>250°C	92	○	○	○	△
実施例7	35	35	30	1.510	>250°C	92	○	○	○	△
比較例1	10	-	90	1.495	127	90	○	○	○	△
比較例2	20	-	80	1.497	142	90	○	○	○	△
比較例3	30	-	70	1.500	165	89	○	○	○	△
比較例4	40	-	60	1.502	178	88	○	○	○	△
比較例5	50	-	50	1.505	>250°C	50	○	○	○	△
比較例6	70	-	30	1.510	>250°C	白濁	○	○	○	△
比較例7	100	-	0	1.518	>250°C	白濁	○	○	○	△

[0151] [表2]

	単量体仕込組成 (wt%)			光線透過率 (%)
	(R)- $\beta$ MMBL	(S)- $\beta$ MMBL	MMA	
比較例8	25	75	0	30
実施例8	35	65	0	92
実施例9	65	35	0	92
比較例9	75	25	0	30
比較例10	6	19	75	50
実施例10	9	16	75	92
実施例11	16	9	75	92
比較例11	19	6	75	50

[0152] [表3]

	コア材				T <sub>g</sub> (°C)	クラッド材		伝送損失		熱収縮 125°C*24h (%)	
	単量体仕込組成 (wt%)					屈折率	材料組成 (wt%)	屈折率	初期 (dB/km)		125°C*1000h (dB/km)
	(R)-BMMBU	(S)-BMMBU	MMA								
実施例12	5	5	90		1.495	128	a3FA/aFMe (80/20)	1.397	180	—	測定不可
実施例13	5	5	90		1.495	128	VdF/TFE/HFP (48/43/9)	1.374	185	—	測定不可
実施例14	12.5	12.5	75		1.499	149	a3FA/aFMe (85/15)	1.397	190	210	0.8
実施例15	12.5	12.5	75		1.499	149	VdF/TFE/HFP (48/43/9)	1.374	195	220	0.8
実施例16	12.5	12.5	75		1.499	149	VdF/TFE/HFP/PFPVE (21/55/18/6)	1.350	195	217	0.8
実施例17	12.5	12.5	75		1.499	149	VdF/TFE/HFP (40/40/20)	1.365	194	221	0.8
実施例18	12.5	12.5	75		1.499	149	VdF/TFE (80/20)	1.402	195	250	0.8
実施例19	12.5	12.5	75		1.499	149	6FNPMA/MMA (80/20)	1.412	190	210	0.8
実施例20	12.5	12.5	75		1.499	149	VdF/TFE/TFMVE/MAA (13/67/19/1)	1.346	193	218	0.8
実施例21	25	25	50		1.505	>250°C	a3FA/aFMe (85/15)	1.397	215	230	<0.1
実施例22	50	50	0		1.518	>250°C	a3FA/aFMe (85/15)	1.397	230	243	<0.1
比較例12	10	0	90		1.495	127	a3FA/aFMe (85/15)	1.397	245	270	測定不可
比較例13	25	0	75		1.499	148	a3FA/aFMe (85/15)	1.397	260	280	0.8
比較例14	0	0	100		1.492	110	a3FA/aFMe (85/15)	1.397	135	—	測定不可

[0153] [表4]

	コア材				Tg(°C)	クラッド材		伝送損失 初期 (dB/km)	
	単量体仕込組成 (wt%)					屈折率	材料組成 (重量%)		
	(R)-βMMBL	(S)-βMMBL	MMA						
比較例15	25	75	0		>250°C	1.518	6FNPMA/MMA (80/20)	1.412	測定不可
実施例23	35	65	0		>250°C	1.518	"	"	240
実施例24	65	35	0		>250°C	1.518	"	"	240
比較例16	75	25	0		>250°C	1.518	"	"	測定不可
比較例17	6	19	75		148	1.499	"	"	測定不可
実施例25	9	16	75		149	1.499	"	"	215
実施例26	16	9	75		149	1.499	"	"	215
比較例18	19	6	75		148	1.499	"	"	測定不可

[0154] [表5]

	光ファイバ	被覆材	伝送損失 (dB/km)	
			初期	125°C*1000h
実施例27	実施例22	PA12	235	250
実施例28	実施例16	PA12	240	250

[0155] [表6]

実施例	コア材		クラッド材		クラッド材		クラッド材		伝送損失		熱収縮 125°C * 24h (%)	
	単量体比率組成 (wt%)		屈折率	Tg (°C)	材料組成 (wt%)		屈折率	Tg (°C)	初期 (dB/km)	125°C * 1000h (dB/km)		
	(R)-βMMBL	(S)-βMMBL			MMA	材料組成 (wt%)						
実施例29	12.5	12.5	75	1.499	149	β MMBL/β FM/17FM/MMA (30/29/40/1)	1.43	140	1.350	180	200	0.8
実施例30	12.5	12.5	75	1.499	149	β MMBL/4FM/17FM/MMA (20/39/40/1)	1.426	124	1.350	182	207	0.8
実施例31	12.5	12.5	75	1.499	149	β MMBL/β FM/MMA (29/70/1)	1.436	118	1.350	181	209	0.8
実施例32	12.5	12.5	75	1.499	149	β MMBL/4FM/β FM/MMA (29/40/39/1)	1.436	110	1.350	184	214	0.8

\*クラッド材に用いたβ MMBLの(R)体と(S)体の比(R)/(S)=50/50

[0156] [表7]

実施例	組成比 (質量%)		屈折率	T <sub>g</sub> (°C)	全光散乱損失 (dB/km)	
	MMA	β EBL			熱処理前	熱処理後
実施例 36	0	100	1.522	>250	146	48
実施例 37	25	75	1.515	>250	220	70
実施例 38	50	50	1.507	200	162	55
実施例 39	60	30	1.501	165	135	41
実施例 40	90	10	1.495	130	81	25
比較例 21	100	0	1.492	115	37	12

[0157] [表8]

実施例	組成比 (質量%)		屈折率	T <sub>g</sub> (°C)	全光散乱損失 (dB/km)	
	(S) 体	(R) 体			熱処理前	熱処理後
比較例 22	20	80	1.507	201	>1000	420
実施例 41	30	70	1.507	201	298	95
実施例 42	50	50	1.507	202	140	45
実施例 43	70	30	1.507	200	305	92
比較例 23	80	20	1.507	201	>1000	400

[0158] [表9]

実施例	T <sub>g</sub> (°C)	熱溶融処理		全光散乱損失(dB/km)	
		温度 (°C)	圧力(MPa)	熱処理前	熱処理後
比較例 24	150	185	1.0	160	135
実施例 44	150	195	1.0	160	95
実施例 45	150	210	0.7	160	50
実施例 46	150	220	1.2	160	41
比較例 25	150	210	0.5	160	発泡により 測定不可



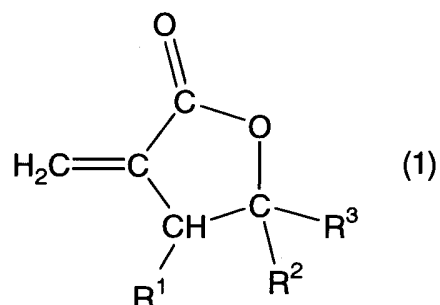
## 産業上の利用可能性

- [0159] 耐熱性および透明性に優れ、全光散乱損失値100dB/km以下の重合体が得られ、これをコア材として用いることにより伝送損失が400dB/km以下のプラスチック光ファイバー、プラスチック光ファイバーケーブルを得ることができ、自動車内通信配線のような情報伝達用のみならず、屈折率分布型レンズや光導波路、光デバイス等のオプトエレクトロニクス分野において耐熱性に加え、高度な透明性、光散乱損失が著しく少ないことを要求される各種光学部品用として適用することができる。

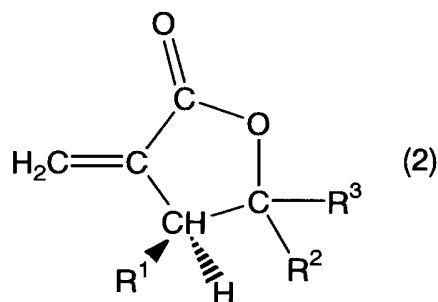
## 請求の範囲

- [1] 構成単位として一般式(1)で示されるラクトン化合物の単位(A)5~100質量%と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)0~95質量%とを含み、前記ラクトン化合物の単位(A)は一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30~30/70の範囲で含み、かつ全光散乱損失が100dB/km以下である重合体組成物。

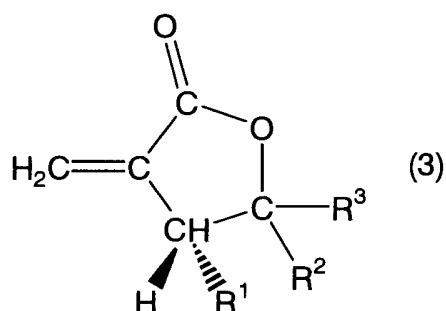
[化1]



[化2]

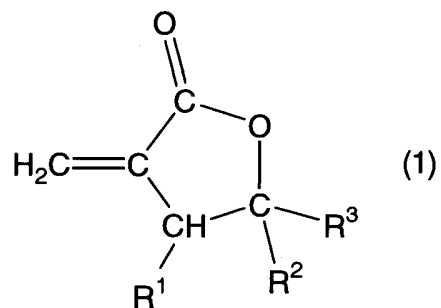


[化3]

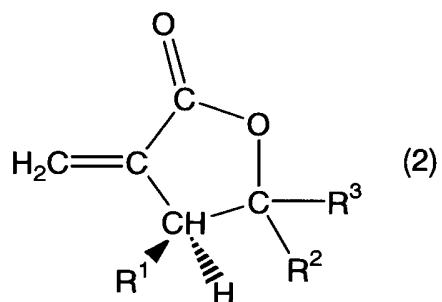


(式(1)～(3)中、 $R^1$ はメチル基、エチル基またはプロピル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は独立して水素原子、無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、無置換もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、または無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に一体となってこれらが結合する炭素原子を含めて5または6員環を形成していてもよく、該5または6員環はフッ素原子で置換されていてもよい。)

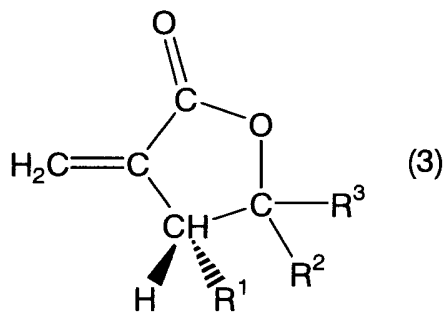
- [2] (メタ)アクリル酸エステル単位(B)がメタクリル酸メチル単位を含むことを特徴とする請求項1に記載の重合体組成物。
- [3] 伝送損失が400dB/km以下であって、かつコアが、構成単位として一般式(1)で示されるラクトン化合物の単位(A)5～100質量%と(メタ)アクリル酸エステル単位(B)0～95質量%とを含み、前記ラクトン化合物の単位(A)が一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30～30/70の範囲にある重合体組成物からなることを特徴とするプラスチック光ファイバー。
- [化4]



[化5]



[化6]



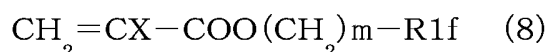
(式(1)～(3)中、R<sup>1</sup>はメチル基、エチル基またはプロピル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は独立し

て水素原子、無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、無置換もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、または無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に一体となってこれらが結合する炭素原子を含めて5または6員環を形成していてもよく、該5または6員環はフッ素原子で置換されていてもよい。）

[4] (メタ)アクリル酸エステル単位(B)がメタクリル酸メチル単位を含むことを特徴とする請求項3に記載のプラスチック光ファイバー。

[5] クラッドが、結晶融解熱が40mJ/mg以下であるテトラフルオロエチレン単位を含む含フッ素オレフィン系樹脂を含むことを特徴とする請求項3または4に記載のプラスチック光ファイバー。

[6] クラッドが、1層または2層以上からなり、最内層が一般式(8)



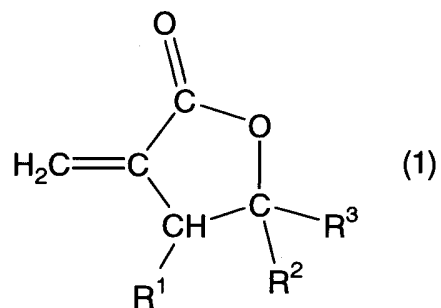
(式中、Xは水素原子、フッ素原子、又はメチル基、R1fは炭素数1～12の(フルオロ)アルキル基、mは1又は2の整数を示す。)

で表されるフルオロアルキル(メタ)アクリレート単位(C)15～90質量%と、一般式(2)で示される(S)体単位および一般式(3)で示される(R)体単位を質量比で70/30～30/70の範囲で含む一般式(1)で示されるラクトン化合物の単位(A)10～85質量%を含む共重合体を含有することを特徴とする請求項3から5のいずれかに記載のプラスチック光ファイバー。

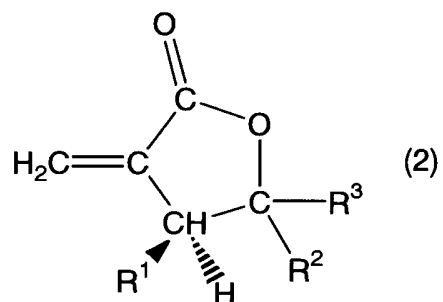
[7] 請求項3から6のいずれかに記載のプラスチック光ファイバーの外周に、熱可塑性樹脂を含む被覆層を有することを特徴とするプラスチック光ファイバーケーブル。

[8] 一般式(2)で示される(S)体および一般式(3)で示される(R)体を、質量比で70/30～30/70の範囲で含む一般式(1)で示されるラクトン化合物(A)5～100質量%と、(メタ)アクリル酸エステル(B)0～95質量%とを含む単量体混合物を重合体含有率94%以上に重合した後、温度 $T_c$ °C( $T_c \geq T_g + 40$ )( $T_g$ は重合体組成物のガラス転移温度を示す。)、圧力0.6MPa以上の条件下で熱溶融処理することを特徴とする重合体組成物の製造方法。

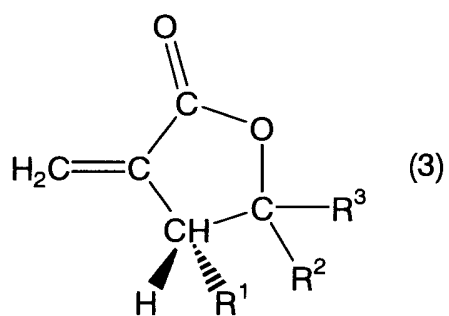
[化7]



[化8]



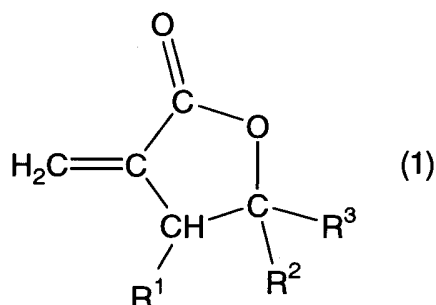
[化9]



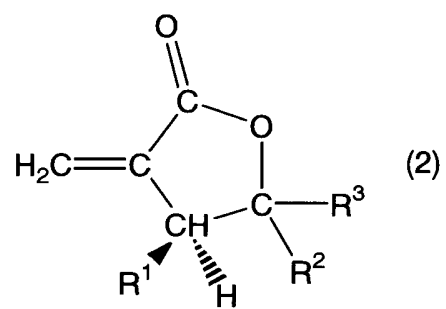
(式(1)～(3)中、 $R^1$ はメチル基、エチル基またはプロピル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は独立し

て水素原子、無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基、無置換もしくはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、または無置換もしくはフッ素原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基を示し、 $R^2$ 、 $R^3$ は相互に一体となってこれらが結合する炭素原子を含めて5または6員環を形成していてもよく、該5または6員環はフッ素原子で置換されていてもよい。）

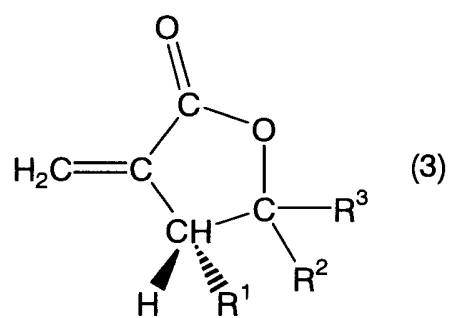
- [9] 一般式(2)で示される(S)体および一般式(3)で示される(R)体を、質量比で70/30~30/70の範囲で含む一般式(1)で示されるラクトン化合物(A)5~100質量%と、(メタ)アクリル酸エステル(B)0~95質量%とを含む単量体混合物を重合体含有率94%以上に重合した重合体組成物によって形成されたコアに、温度 $T_c$ °C ( $T_c \geq T_g + 40$ ) ( $T_g$ は重合体組成物のガラス転移温度を示す。)、圧力0.6MPa以上の条件下で熱溶融処理を施すことを特徴とするプラスチック光ファイバーの製造方法。  
[化10]



[化11]



[化12]





**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/023939

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08F24/00** (2006.01), **C08J3/00** (2006.01), **G02B6/00** (2006.01)

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)  
C08F24/00, C08J3/00, G02B6/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-231648 A (Degussa AG.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims; Par. Nos. [0013], [0019] to [0033] & EP 722960 A2 & US 5880235 A	1-9
A	JP 9-12646 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-9
A	JP 9-12641 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. No. [0033] (Family: none)	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
23 March, 2006 (23.03.06)

Date of mailing of the international search report  
04 April, 2006 (04.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-304635 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Full text (Family: none)	3-7,9
A	JP 2002-202415 A (3M Innovative Properties Co.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text & WO 2002/052314 A1 & EP 1350127 A1 & US 2005074216 A1	3-7,9
P,A	JP 2005-330462 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 December, 2005 (02.12.05), Full text (Family: none)	1-9
E,A	JP 2006-11161 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 January, 2006 (12.01.06), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F24/00 (2006.01), C08J3/00 (2006.01), G02B6/00 (2006.01)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F 24/00, C08J 3/00, G02B 6/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN) REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-231648 A (デグッサ アクチェンゲゼルシャフト) 1996.09.10, 特許請求の範囲, 【0013】, 【0019】 ~ 【0033】 & EP 722960 A2 & US 5880235 A	1-9
A	JP 9-12646 A (三菱レイヨン株式会社) 1997.01.14, 特許請求の範囲, 【0001】 (ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 23.03.2006	国際調査報告の発送日 04.04.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J 9553

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-12641 A (三菱レイヨン株式会社) 1997. 01. 14, 特許請求の範囲, 【0033】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 9-304635 A (富士ゼロックス株式会社) 1997. 11. 28, 全文 (ファミリーなし)	3-7, 9
A	JP 2002-202415 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2002. 07. 19, 全文 & WO 2002/052314 A1 & EP 1350127 A1 & US 2005074216 A1	3-7, 9
PA	JP 2005-330462 A (三菱レイヨン株式会社) 2005. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-9
EA	JP 2006-11161 A (三菱レイヨン株式会社) 2006. 01. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-9