

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4676434号
(P4676434)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月4日(2011.2.4)

(51) Int.Cl.		F I	
CO3C 25/24	(2006.01)	CO3C	25/02 B
CO8F 2/50	(2006.01)	CO8F	2/50
GO2B 6/44	(2006.01)	GO2B	6/44 301A

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-524361 (P2006-524361)	(73) 特許権者	396023948
(86) (22) 出願日	平成16年8月20日 (2004.8.20)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2007-504074 (P2007-504074A)		Ciba Holding Inc.
(43) 公表日	平成19年3月1日 (2007.3.1)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/051851	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開番号	W02005/021457		弁理士 津国 肇
(87) 国際公開日	平成17年3月10日 (2005.3.10)	(74) 代理人	100075225
審査請求日	平成19年8月14日 (2007.8.14)		弁理士 篠田 文雄
(31) 優先権主張番号	60/498,848	(74) 代理人	100113653
(32) 優先日	平成15年8月29日 (2003.8.29)		弁理士 東田 幸四郎
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ファイバコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光ファイバコーティング用組成物であって、
少なくとも1種のエチレン性不飽和重合性化合物と、
液体の光開始剤のブレンドと、を含み、
光開始剤のブレンドが、

(c) ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、(d) 2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド及び(e) 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン

(ここで、(c):(d):(e)重量:重量:重量比は、2:1:14~5:2:17

である)
を含む光ファイバコーティング用組成物。

【請求項 2】

光開始剤のブレンドが、(c)、(d)及び(e)を、(c):(d):(e)重量:重量:重量比3:1:14~4:1:16で含む、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

光開始剤のブレンドが、(c)、(d)及び(e)を、(c):(d):(e)重量:重量:重量比が3.5:1.0:15.5である、請求項1又は2記載の組成物。

【請求項 4】

透明なコーティング用組成物である、請求項1~3のいずれか1項記載の組成物。

10

20

【請求項5】

ヒンダードフェノール性抗酸化剤からなる群より選択される添加剤を更に含む、請求項1～4のいずれか1項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1種の光開始剤がビスアシルホスフィンオキシドの分類からである特定の光開始剤ブレンドを含む光ファイバコーティング用組成物を目的とするものである。

【0002】

ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、例えば、米国特許第6,136,880号、第6,103,453号、第6,251,963号、第6,486,228号、第6,284,813号、第6,361,925号、第5,942,290号、第6,020,528号、及びWO02/081396に開示されている。

【0003】

特定の光開始剤(PI)ブレンドが光ファイバコーティング適用によく適していることが見出された。一次及び二次光ファイバアクリレートコーティングの両方において、本発明のPIブレンドは、速い光速度、非常に低い色、速い光漂白を提供し;PIブレンドは低い揮発性、高い貯蔵安定性(shelf life stability)並びに高い樹脂及びモノマー相溶性を示している。PIブレンドは、例えば液体であり、使用し易い。

【0004】

開示しているのは、光ファイバコーティング用組成物であって、
 少なくとも1種のエチレン性不飽和重合性化合物と、
 光開始剤のブレンドと、を含み、
 光開始剤のブレンドが、
 (a) 少なくとも1種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤及び
 (b) 少なくとも1種のモノアシルホスフィンオキシド光開始剤
 (ここで、(a):(b)重量:重量比は、約1:3.2~約1:5.5である)、或いは
 (c) 少なくとも1種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤及び
 (d) 少なくとも1種のモノアシルホスフィンオキシド光開始剤及び
 (e) 少なくとも1種の - ヒドロキシケトン光開始剤
 (ここで、(c):(d):(e)重量:重量:重量比は、約2:1:1.4~約5:2:1.7である)、或いは
 (f) 少なくとも1種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤及び
 (g) 少なくとも1種の - ヒドロキシケトン光開始剤
 (ここで、(f):(g)重量:重量比は、約1:3~約1:5である)
 を含む光ファイバコーティング用組成物である。

【0005】

成分(a):(b)重量比は、例えば、約1:1.1~約1:7の間であり、例えば比は、約1:1.0、1:9、又は1:8である。

【0006】

成分(c):(d):(e)重量比は、例えば、約3:1:1.4~約4:2:1.6の間であり、例えば、約3:1:1.5又は3:1:1.6の4:1:1.5又は4:1:1.6、例えば約3.5:1.0:1.5.5である。

【0007】

成分(f):(g)重量比は、例えば、約1:3、1:4又は1:5である。

【0008】

PIブレンドは、例えば「生(neat)」であり、それは、溶媒又は他の希釈剤のような他の成分を全く含まないということである。PIブレンドは、抗酸化剤、流動助剤、シランカップリング剤、接着促進剤などのような更なる添加剤を含んでいてもよい。しかし、

10

20

30

40

50

本発明によれば、PIブレンドは、通常、生である。生PIブレンドは、低い粘度の取り扱いが容易な液体である。つまり、PIブレンドは、(a)及び(b)、又は(c)、(d)及び(e)、又は(f)及び(g)「から本質的になる」又はのみ「からなる」のである。

【0009】

PIブレンドの調製は、例えば、個々の成分の混合、粉碎、溶融又は溶解により行うことができ、液体成分が他の組み合わせ成分の溶媒として作用することができる。

【0010】

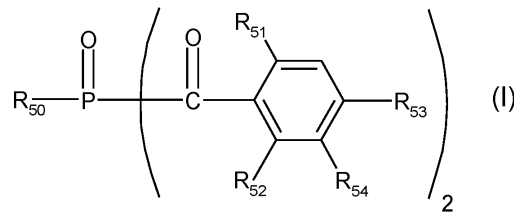
本発明の - ヒドロキシケトン光開始剤、モノアシルホスフィンオキシド光開始剤及びビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は既知であり、例えば、米国特許第5,942,290号、第5,534,559号及び第6,020,528号に記載されている(関連する開示は、引用により本明細書に組み込まれる)。

【0011】

ビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、式I:

【0012】

【化6】



【0013】

(式中、

R_{50} は、非置換又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル若しくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシで1~4回置換されている、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、シクロヘキシル或いはフェニルであり；

R_{51} 及び R_{52} は、それぞれ互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシ又はハロゲンであり；

R_{53} は、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであり；そして

R_{54} は、水素又はメチルである)

で示されるものである。

【0014】

例えば、 R_{50} は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、シクロヘキシル或いはフェニル(非置換又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル若しくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシで1~4回置換されている)である。

【0015】

他の態様において、 R_{50} は、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ アルキル、シクロヘキシル又はフェニルである(非置換、又は2-, 3-, 4-, 2, 4-, 2, 5-若しくは2, 6-の位置で $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル若しくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシで置換されている)。

【0016】

例えば、 R_{50} は、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、シクロヘキシル又はフェニルであり、 R_{51} 及び R_{52} は、それぞれ互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシであり、そして R_{53} は水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルである。

【0017】

例えば、 R_{51} 及び R_{52} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルコキシであり、そして R_{53} は水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルである。

【0018】

例えば、 R_{51} 及び R_{52} は、メチル又はメトキシであり、そして R_{53} は水素又はメチルである。

【0019】

例えば、 R_{51} 、 R_{52} 及び R_{53} は、メチルである。

【0020】

他の態様は、 R_{51} 、 R_{52} 及び R_{53} は、メチルであり、 R_{54} は水素である。

【0021】

他の態様は、 R_{50} は、 $C_3 \sim C_8$ アルキルである。

【0022】

例えば、 R_{51} 及び R_{52} は、メトキシであり、 R_{53} 及び R_{54} は、水素であり、そして R_{50} はイソオクチル(2, 4, 4-トリメチルペンチル)である。

【0023】

例えば、 R_{50} はイソブチルである。

10

【0024】

例えば、 R_{50} はフェニルである。

【0025】

本発明のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤は、例えば、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(CAS # 162881-26-7)又はビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-(2, 4-ビスペンチルオキシフェニル)ホスフィンオキシドである。

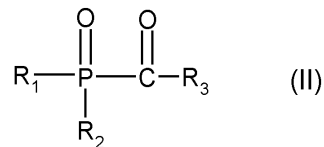
【0026】

モノアシルホスフィンオキシド光開始剤は、式II:

【0027】

20

【化7】



【0028】

[式中、

R_1 及び R_2 は、相互に独立に、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ベンジル、フェニル(非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシにより1~4回置換されている)、シクロヘキシル又は $CO R_3$ 基であるか; 或いは R_1 は、 $-OR_4$ であり;

30

R_3 は、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ及び/若しくはハロゲンにより1~4回置換されているフェニルである]で示されるものである。

【0029】

例えば、 R_1 は、 $-OR_4$ である。

【0030】

R_2 は、非置換であるか、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル及び/若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシにより1~4回置換されているフェニルである。

40

【0031】

例えば、 R_3 は、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_8$ アルキルにより1~4回置換されているフェニルである。

【0032】

例えば、本発明のモノアシルホスフィンオキシド光開始剤は、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド(CAS # 84434-11-7)又は2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(CAS # 127090-72-6)である。

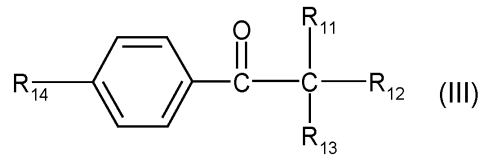
【0033】

- ヒドロキシケトン光開始剤は、式III:

50

【 0 0 3 4 】

【 化 8 】



【 0 0 3 5 】

(式中、

R_{11} 及び R_{12} は、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、フェニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ、 $\text{OSiR}_{16}(\text{R}_{17})_2$ 又は $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであるか；
或いは

R_{11} 及び R_{12} は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成し、

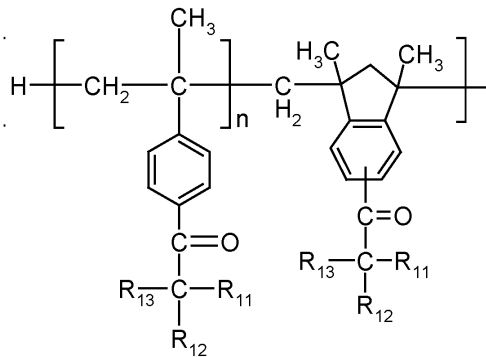
q は 1 ~ 20 の数であり、

R_{13} は、 OH 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$ アルコキシ又は $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり；

R_{14} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{15}$ 、基 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$ 、基 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ であるか、又は下記式：

【 0 0 3 6 】

【 化 9 】



【 0 0 3 7 】

(式中、 n は、0 ~ 10 の数である) であり；

R_{15} は、水素、 $-\text{COCH} = \text{CH}_2$ 又は $-\text{COC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ であり；そして

R_{16} 及び R_{17} は、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル又はフェニルである〕
で示されるものである。

【 0 0 3 8 】

対象となる - ヒドロキシケトン光開始剤は、 R_{11} 及び R_{12} が、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、フェニルであるか；或いは R_{11} 及び R_{12} が、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成し； R_{13} が、 OH であり；そして、 R_{14} が、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルコキシ、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{15}$ 、基 $-\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 、基 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ であるか、又は下記式：

【 0 0 3 9 】

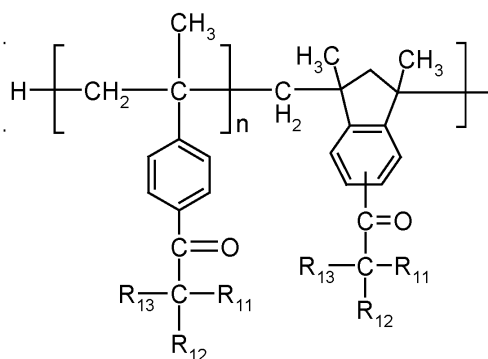
10

20

30

40

【化10】



10

【0040】

(式中、nは、0～10の数である)であるものである。

【0041】

例えば、適切な - ヒドロキシケトン光開始剤は、 R_{11} 及び R_{12} が、メチル若しくはエチルであるか、又はそれらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成し； R_{13} が水素であり；そして R_{14} が、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又は $-OCH_2CH_2OH$ であるものである。

【0042】

例えば、適切な - ヒドロキシケトン光開始剤は、 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - イソプロピルフェニル)プロパノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - ドデシルフェニル)プロパノン及び2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [(2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパノンである。

20

【0043】

本発明の - ヒドロキシケトン光開始剤は、例えば、 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン又は2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノンである。

【0044】

直鎖状若しくは分岐鎖状アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル又はドデシルである。アルコキシ又はアルキルチオは、同様の直鎖状若しくは分岐鎖状のものである。

30

【0045】

本発明のPIブレンドは、例えば、ビス(2,4,6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(CAS#162881-26-7)及び2,4,6 - トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド(CAS#84434-11-7)の、例えば、重量比約1:11、1:10、1:9、1:8又は1:7での混合物である。

【0046】

他の特に適切なPIブレンドは、例えば、ビス(2,4,6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、2,4,6 - トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド及び2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノン(CAS#7473-98-5)の、例えば、重量比約3:1:15、又は3:1:16、又は4:1:15又は4:1:16での混合物である。

40

【0047】

他の適切なPIブレンドは、例えば、ビス(2,4,6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド及び2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノンの、例えば、重量比約1:3、1:4、1:5での混合物である。

【0048】

ここで記述するコーティングは、内側の一次コーティング、外側の一次コーティング、及び単一コーティング、マトリックス材料、インキ(被覆光ファイバの適用における)、

50

及びケーブル用（バンドル用）材料である。コーティングは、例えば、少なくとも1種の照射線硬化性オリゴマー、可能であれば少なくとも1種の照射線硬化性モノマー希釈剤、少なくとも1種のPIブレンド及び更なる添加剤を含む照射線硬化性組成物から調製される。

【0049】

少なくとも1種のエチレン性不飽和重合性化合物は、照射線硬化性オリゴマー及び/又は照射線硬化性モノマーである。

【0050】

照射線硬化性組成物中にあるPIブレンドは、組成物の重量に基づき、約0.2～約10重量%である。例えば、PIブレンドは、組成物の重量に基づき、約0.5～8重量%であり、約1～約7重量%であり、約2、3、4、5又は6重量%である。

【0051】

本発明の光開始剤成分は、硬化性組成物に、個別に或いはブレンドとして添加してもよい。

【0052】

例えば、本発明は、硬化性組成物に添加する前に「予め調製する」PIブレンドに関する。

【0053】

一般に、光ファイバーは、その製造の直後に保護コーティングで被覆される。ガラスの繊維を引張り、次いで1種類以上のコーティングをガラス糸上に適用する。通常、1、2又は3種類のコーティングを適用し、例えば、トップコーティングは、着色する（「インキ層又はインキ適用」）。さらに、こうして被覆されたいくつかの光ファイバーを束にまとめて、すべて一緒に被覆する、すなわちファイバーのケーブル化とすることができる。本発明による組成物は、概して、広い温度範囲にわたる優れた柔軟性、優れた引張強さ及び強靱性、ならびに迅速なUV硬化特性を示さなければならない、これらのコーティングのいずれにも適している。

【0054】

光ファイバコーティングは、例えば、二重層の透明なウレタンアクリレートコーティングである。一次及び二次コーティングの両方は、例えば、厚さ1.25mil（約25μ）で適用される。

【0055】

コーティングのそれぞれ、すなわち内側一次（通常ソフトコーティング）、外側一次若しくは二次（通常、内側コーティングより固いコーティング）、三次、又はケーブル化コーティングは、少なくとも1種類の照射線硬化性オリゴマー、少なくとも1種類の照射線硬化性モノマー希釈剤、PIブレンド、及び添加剤を含むことができる。

【0056】

適切な光ファイバコーティング組成物は、例えば、米国特許第6,136,880号、第6,187,835号、第6,350,790号、第6,197,422号、第6,362,249号に開示されている（関連する開示は、引用により本明細書に組み込まれる）。

【0057】

一般的には、すべての照射線硬化性オリゴマーが適切である。好ましいのは、少なくとも500、例えば500～10,000、700～10,000、1,000～8,000又は1,000～7,000の分子量を有する、少なくとも一つの不飽和基を含むオリゴマー、特にウレタンオリゴマーである。好ましくは、照射線硬化性オリゴマーは、二つの末端官能基を有する。このコーティングは、1種類の特定のオリゴマーばかりでなく、異なるオリゴマーの混合物も含んでよい。適切なオリゴマーの製造は、当業者には公知であり、例えば、米国特許第6,136,880号（引用により本明細書に組み込まれる）に公開されている。

【0058】

照射線硬化性モノマーは、コーティング配合物の粘度を制御する方式で用いることができる。したがって、光開始される重合が可能な、官能基の少なくとも一つを有する低粘度モノマーを用いる。例えば、その量は、粘度を1,000~10,000mPaの範囲内に調整するように選ぶ、すなわち通常は、例えば10~90重量%又は10~80重量%を用いる。モノマー希釈剤の官能基は、好ましくは、オリゴマー成分の一つと同じ種類のもの、例えばアクリレート又はビニルエーテル官能基、及びより高級なアルキル又はポリエーテル部分である。光ファイバー用コーティング組成物に適するモノマー希釈剤の例は、米国特許第6,136,880号に公開されている。

【0059】

一次コーティングでは、好ましくは、アクリレート又はビニルエーテル官能性、及び4~20個の炭素原子のポリエーテル部分を有するモノマーを用いる。具体的な例は、米国特許第6,136,880号に示されている。

【0060】

組成物は、光ファイバーガラス基板に対する配合物の接着特性を改良するために、米国特許第5,595,820号に記載されたポリシロキサンを含んでもよい。

【0061】

このコーティング組成物は、通常、特に加工の際の、コーティングの変色を防ぎ、硬化したコーティングの安定性を改良するために、さらなる添加剤、例えば酸化防止剤、光安定剤、例えば上記リストに示されたようなUV吸収剤、特にIRGANOX(登録商標)1035、1010、1076、1222、TINUVIN P(登録商標)234、320、326、327、328、329、213、292、144、622LD(すべてCiba Specialty Chemicalsが供給)、ANTIGENE P(登録商標)3C、FR、GA80、SUMISORB TM-061(登録商標)(Sumitomo Chemical Industries Co.が供給)、SEESORB(登録商標)102、103、501、202、712、704(Sypro Chemical Co., Ltd.が供給)、SANOL LS770(登録商標)(Sankyo Co. Ltd.が供給)も含む。特に重要なのは、ヒンダードピペリジン誘導体(HALS)とヒンダードフェノール化合物との安定剤の組合せ、例えばIRGANOX 1035とTINUVIN 292との、例えば1:1の比での組合せである。さらに、添加剤は、例えば、コーティングのレオロジー特性に効果を有する、湿潤剤その他の添加剤である。また、アミン、例えばジエチルアミンを加えることもできる。光ファイバーコーティング用組成物のための添加剤のその他の例は、シランカップリング剤、例えば、

- アミノプロピルトリエトキシシラン、
- メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
- メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシラン、SH6062、SH6030(To ray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.が供給)、KBE 903、KBE 603、KBE 403(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.が供給)である。コーティングの変色を防ぐためには、この組成物は、例えばCiba Specialty Chemicalsが供給するUVITEX OB(登録商標)のような、蛍光添加剤又は光安定剤を含んでもよい。ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール及びトリス-アリアル-s-トリアジンUV吸収剤のような光安定剤を用いることができる。

【0062】

他の既知の光開始剤を用いることができる。例えば、他のモノアシルホスフィンオキシド、例えば、ジフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド又はビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド; -ヒドロキシケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン又は2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパン; -アミノケトン、例えば2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン又は2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[3,4-ジメトキシフェニル]-1-ブタノン; ベンゾフェノン類、例えばベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、2-メトキシカルボニルベンゾフェノン、4,4-ビス(クロロメ

10

20

30

40

50

チル)ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸メチル、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(4-メチルフェニルチオ)ベンゾフェノン、及びケタール化合物、例えば2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタノン;モノマー又はダイマーのフェニルグリオキシル酸エステル、例えばフェニルグリオキシル酸メチルエステル又は1,2-(ベンゾイルカルボキシ)エタンである。

【0063】

配合物は、光開始剤の特性を強化するために、増感剤化合物、例えばアミン類を含んでもよい。

10

【0064】

コーティングは、「ウェット-オン-ドライ」又は「ウェット-オン-ウェット」のいずれかで施す。第一の場合、一次コーティングの適用後に、UV光の照射による硬化工程を、第二のコーティングの適用前に実施する。第二の場合、両方のコーティングを適用し、次いでUV光の照射によって硬化させる。

【0065】

この適用におけるUV照射による硬化は、通常、窒素雰囲気中で行う。一般的には、光硬化の手法に常用されるすべての照射源を、光ファイバーコーティングの硬化に用いることができる。これらは、例えば、下記に列挙される照射源である。一般的には、水銀中圧ランプ及び/又はフージョンDランプが用いられる。また、フラッシュ光も適切である。ランプの発光が、用いられる光開始剤又は光開始剤混合物の吸収に見合うことは明白である。光ファイバーコーティング組成物は、電子ビーム、低出力電子ビームの照射によって硬化させてもよい。

20

【0066】

アセンブリの際に異なるファイバーを区別するために、ファイバーを、第三の着色されたコーティング(「インキコーティング」)で被覆してもよい。重合性成分及び光開始剤に加えてこのコーティングに用いられる組成物は、顔料又は染料を含む。光ファイバーコーティングに適する顔料の例は、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、カーボンブラック、黒色酸化鉄(黒べんがら)、亜クロム酸銅黒、酸化鉄(べんがら)、酸化クロム緑、紺青、クロム緑、バイオレット(マンガンバイオレット、リン酸コバルト、CoLiPO₄)、クロム酸鉛(クロム黄)、モリブデン酸鉛、チタン酸カドミウム、ならびに真珠光沢性及び金属性顔料のような有機顔料はもとより、有機顔料、例えばモノアゾ顔料、ジアゾ顔料、ジアゾ縮合顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジンバイオレット、建築め顔料、ペリレン顔料、チオインジゴ顔料、フタロシアニン顔料及びテトラクロロイソインドリノンである。適切な顔料の例は、黒色コーティング用のカーボンブラック、白色コーティング用の二酸化チタン、黄色コーティング用のジアリドイエロー、若しくはジアゾに基づく顔料、青色コーティング用のフタロシアニンブルーその他のフタロシアニン、赤色コーティング用のアントラキノンレッド、ナフトールレッド、モノアゾに基づく顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン及びペリレン、緑色コーティング用のフタロシアニングリーン、及びニトロソに基づく顔料、橙色コーティング用のモノアゾ及びジアゾに基づく顔料、キナクリドン顔料、アントラキノン及びペリレン、ならびに堇色コーティング用のキナクリドンバイオレット、塩基性染料の顔料、及びカルバゾールジオキサジンに基づく顔料である。当業者は、はるかに多くの有色コーティング、例えば明青色、褐色、灰色、淡赤色などが必要ならば、適切なそれ以上の顔料を配合かつ組み合わせることを熟知している。

30

40

【0067】

顔料の平均粒径は、通常、約1µm以下である。市販の顔料の粒径は、必要ならば、摩砕によって縮小することができる。例えば、顔料は、配合物のその他の成分との混合を単純化するために、分散の形態で配合物に加えることができる。顔料は、例えば、低粘度の液体、例えば反応性希釈剤中に分散する。好ましいのは、有機顔料の使用である。インキ

50

コーティング中の顔料に適する量は、例えば1～20、1～15、好ましくは1～10重量%である。

【0068】

インキコーティングは、一般的には、潤滑剤も含んで、基材からの単一塗装された光ファイバーの改良された破壊特性を与える。そのような潤滑剤の例は、シリコーン、フルオロカーボン油又は樹脂などであり、好ましくはシリコーン油、又は機能化されたシリコーン化合物、例えばシリコーンジアクリレートが用いられる。

【0069】

本発明による組成物は、被覆光ファイバーのアセンブリ用のマトリックス材料としてさらに適切である。すなわち、例えば異なる色彩によって識別しようとする第三のコーティングおける、一次、二次（及びある場合には三次）被覆されたファイバーのいくつかを、マトリックス中に組み立てる。

10

【0070】

アセンブリのコーティングは、好ましくは上記の添加剤に加えて、光ファイバーケーブルの取付けの際に、個々のファイバーへの接近を容易にするためのはく離剤も含むことができる。

【0071】

そのようなはく離剤の例は、テフロン（登録商標）、シリコーン、シリコーンアクリレート、フルオロカーボン油又は樹脂などである。はく離剤は、適切には、0.5～20重量%の量で加える。被覆光ファイバー用インキコーティング及びマトリックス材料の例は、米国特許第6,197,422号、第6,130,980号明細書及びEP 614099（引用によって本明細書に組み込まれる）に示されている。

20

【0072】

本発明のPIブレンドは、また、複合体及びゲルコーティングにおいて有用である。

【0073】

本発明は、また、硬化した光ファイバコーティングの形成方法をも目的とする。したがって、UV照射又は日光又は日光と同等の光源で、光ファイバコーティング組成物を硬化させることを含む方法であって、

光ファイバコーティング用組成物が、

少なくとも1種のエチレン性不飽和重合性化合物と、

光開始剤のブレンドと、を含み、

光開始剤のブレンドが、

(a) 少なくとも1種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤及び

(b) 少なくとも1種のモノアシルホスフィンオキシド光開始剤

(ここで、(a) : (b) 重量 : 重量比は、約1 : 3.2 ~ 約1 : 5.5である)、或いは

(c) 少なくとも1種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤及び

(d) 少なくとも1種のモノアシルホスフィンオキシド光開始剤及び

(e) 少なくとも1種の - ヒドロキシケトン光開始剤

(ここで、(c) : (d) : (e) 重量 : 重量 : 重量比は、約2 : 1 : 1.4 ~ 約5 : 2 :

1.7である)、或いは

(f) 少なくとも1種のビスアシルホスフィンオキシド光開始剤及び

(g) 少なくとも1種の - ヒドロキシケトン光開始剤

(ここで、(f) : (g) 重量 : 重量比は、約1 : 3 ~ 約1 : 5である)

を含む方法を提供する。

30

40

【0074】

他に断りのない限り、全ての部及び%は、重量によるものである。

【0075】

以下の実施例で用いるPIブレンドは、以下のとおりである。

PIブレンド - 1 : ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド及び2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド(CA

50

S # 8 4 4 3 4 - 1 1 - 7) の、重量 : 重量比 1 : 9 での混合物。

PI ブレンド - 2 : ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノンの、重量 : 重量 : 重量比 3 . 5 : 1 . 0 : 1 5 . 5 での混合物。

PI ブレンド - 3 : ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノンの、重量 : 重量比 1 : 4 での混合物。

【 0 0 7 6 】

実施例 1

一次コーティングの調製

以下の混合物を調製した。

脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー	5 5 部
脂肪族オキシグリシジルアクリレート	4 2 部
PI ブレンド	3 部
ビスヒンダードフェノール性スルフィド抗酸化剤	1 部

この混合物を、適用バーで 2 5 0 ミクロン (0 . 2 5 m m) 厚さにガラス板に適用し、フュージョン D 及び中圧水銀ランプを用いて、UV 線で照射した。照射を窒素流下に行った。硬化したコーティングを、全ての PI ブレンド、PI ブレンド 1、PI ブレンド 2、PI ブレンド 3 について得た。

【 0 0 7 7 】

実施例 2

インキコーティングの調製

以下の成分の混合物を調製した。

エポキシアクリレートオリゴマー	5 6 部
アルコキシレート化脂肪族ジアクリレート	3 3 部
顔料分散液	1 . 5 部
ポリエーテル修飾ジメチルポリシロキサン	0 . 5 部
PI ブレンド	9 . 0 部

組成物を、インキコーティングの適用前に、実施例 1 の組成物 (PI ブレンド 1 を含む) で被覆されたガラス板に適用した、すなわちインキ組成物を実施例 1 のコーティングの上に付した。インキコーティングの厚さは 7 5 ミクロン (0 . 0 7 5 m m) である。被覆した試料を、その後フュージョン D 及び中圧水銀ランプの組合せを用いて UV 線で照射した。硬化したコーティングは、全ての PI ブレンド、PI ブレンド 1、PI ブレンド 2、PI ブレンド 3 での内側コーティングへの良好な接着性を示した。

【 0 0 7 8 】

実施例 3

インキコーティングの調製

以下の成分の混合物を調製した。

ポリエーテルウレタンアクリレート	4 9 . 0 部
エトキシレート化ビスフェノール A ジアクリレート	2 1 . 0 部
N - ビニルカプロラクタム	2 1 . 0 部
トリメチロールプロパントリアクリレート	3 . 0 部
PI ブレンド	4 . 0 部
顔料分散液	1 . 5 部
シリコンオイル	0 . 5 部

混合物を、実施例 2 に記載の方法にしたがって、適用し、硬化させた。硬化したコーティングは、全ての PI ブレンド、PI ブレンド 1、PI ブレンド 2、PI ブレンド 3 での内側コーティングへの良好な接着性を示した。

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

実施例 4

二次コーティングの調製

以下の成分の混合物を調製した。

ウレタンアクリレートオリゴマー	20部
エトキシレート化ビスフェノールAジアクリレート	20部
プロポキシレート化トリメチロールプロパントリアクリレート	32部
ジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレート	25部
PIブレンド	3部

組成物を、二次コーティングの適用前に、実施例1の組成物（PIブレンド1を含む）で被覆されたガラス板に適用した、すなわち二次コーティングを実施例1のコーティングの上に付した。二次コーティングの厚さは25ミクロン（0.025mm）である。被覆した試料を、その後フュージョンD及び中圧水銀ランプの組合せを用いてUV線で照射した。硬化したコーティングは、全てのPIブレンド、PIブレンド1、PIブレンド2、PIブレンド3での内側コーティングへの良好な接着性を示した。

フロントページの続き

- (72)発明者 スイツマン, ユージン・バレンタイン
アメリカ合衆国、デラウェア 19711、ニューアーク、ジュピター・ロード 112
- (72)発明者 ヴォルフ, ジャン・ピエール
スイス国、ツェーハー - 4464 マイスブラッハ、ヒルメートヴェーク 6
- (72)発明者 ブラマー, デビッド
アメリカ合衆国、ニューヨーク 10579、ブットナム・バレー、フィナティ・プレイス 24
- (72)発明者 ロサピオ, グレグ
アメリカ合衆国、ニューヨーク 10547、モヒガン・レイク、レキシントン・アヴェニュー
2927

審査官 山崎 直也

- (56)参考文献 特表2002-512585(JP, A)
国際公開第02/081396(WO, A1)
国際公開第03/046017(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 25/00-25/70