



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월02일
 (11) 등록번호 10-1334427
 (24) 등록일자 2013년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09D 5/00 (2006.01) C03C 25/00 (2006.01)
 C09D 4/00 (2006.01) C08F 290/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7013928
 (22) 출원일자(국제) 2007년12월04일
 심사청구일자 2011년09월14일
 (85) 번역문제출일자 2009년07월03일
 (65) 공개번호 10-2009-0098854
 (43) 공개일자 2009년09월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/NL2007/050617
 (87) 국제공개번호 WO 2008/069656
 국제공개일자 2008년06월12일
 (30) 우선권주장
 06025086.7 2006년12월05일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP06102441 A
 JP2004514745 A
 JP소화62216947 A
 JP평성02069706 A
 전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
 디에스엠 아이피 어셋츠 비.브이.
 네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1
 (72) 발명자
 볼터스 마르쿠스 요하네스 헨리쿠스
 네덜란드 엔엘-6137 카바우 시트타르트 핀랜드스
 트라아트 2
 스티이만 파울루스 안토니우스 마리아
 네덜란드 엔엘-6176 요트세 스파우비이크 그린다
 크커 13
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 제일특허법인, 장성구

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 방사선-경화성 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 경화되었을 때 평형 탄성계수가 약 1.5 MPa 이하이고 열 번째 캐비티(cavity)가 나타나는 캐비티화 강도(cavitation strength; σ_{cav}^{10})가 약 1.1 MPa 이상인, 0.6 내지 10 부피%의 입자를 포함하는 방사선-경화성 일차 코팅 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

디아스 아일빈 조지 안젤로 아싸나시

네덜란드 엔엘-6213 하에 마아스트리흐트 플레트제
르스스트라아트 17테

키이스트라 비어트 자코부스

네덜란드 엔엘-5582 하계 바알레 게스텔세스트라아
트 75

특허청구의 범위

청구항 1

경화되었을 때 평형 탄성계수가 1.5 MPa 이하이고, 열 번째 캐비티(cavity)가 나타나는 캐비티화 강도 (cavitation strength; σ_{cav}^{10})가 1.1 MPa 이상인, 0.6 내지 10 부피%의 입자를 포함하는 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

입자의 편평도 비 $m = B/T$ 가 10 이하이고, 길이 L 이 0.003 내지 3 μm 이며, 이때 두께 T 가 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 평면 사이의 최소 거리이고, 상기 두 평행 평면 중 한 평면이 최대 안정성을 갖는 평면이며, 폭 B 가 두께 T 를 한정하는 평면에 수직이며 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 평면 사이의 최소 거리이고, L 이 두께 T 및 폭 B 를 한정하는 평면에 수직이고 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 평면 사이의 거리인, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

입자가 하나 이상의 무기 입자인, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

입자가 그의 표면 상에 반응성 유기 기를 갖는, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

입자가 하나 이상의 유기 입자인, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

입자가, 일차 코팅 조성물을 경화시켜 수득한 일차 코팅물이 무색이고 투명하도록 선택되는, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

- (A) 분자량이 1,000 이상인 하나 이상의 올리고머 20 내지 98 중량%,
- (B) 하나 이상의 반응성 희석제 0 내지 80 중량%,
- (C) 라디칼 중합 반응의 개시를 위한 하나 이상의 광-개시제 0.1 내지 20 중량%, 및
- (D) 첨가제 0 내지 5 중량%

를 추가로 포함하고, 이때 입자 및 성분 (A) 내지 (D)의 총량이 100 중량% 이하인, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

σ_{cav}^{10} 가 1.1 MPa 이상인, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

평형 탄성계수가 1.2 MPa 이하인, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 방사선-경화성 일차 코팅 조성물 및 방사선-경화성 이차 코팅 조성물을 포함하는 광학 유리 섬유용 코팅 시스템.

청구항 11

광학 유리 섬유, 상기 광학 유리 섬유 상에 도포된 제1항 또는 제2항에 따른 방사선-경화성 일차 코팅 조성물을 경화시켜 수득한 일차 코팅물, 및 상기 일차 코팅물 상에 도포된 이차 코팅물을 포함하고, 상기 이차 코팅물 상에 도포된 잉크 조성물을 포함하거나 포함하지 않는 코팅된 광학 섬유.

청구항 12

평행하게 정렬되어 있고 매트릭스 조성물 중에 과분히 있으며 착색되거나 착색되지 않은 복수의 코팅된 광학 섬유를 포함하는 광학 섬유 리본으로서, 이때 하나 이상의 코팅된 광학 섬유가 제11항에 따른 코팅된 광학 섬유인, 광학 섬유 리본.

청구항 13

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 방사선-경화성 일차 코팅 조성물, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물 및 방사선-경화성 이차 코팅 조성물을 포함하는 코팅 시스템, 일차 코팅물 및 이차 코팅물을 포함하는 코팅된 광학 섬유, 광학 유리 섬유 및 상기 코팅된 광학 섬유 중 하나 이상을 포함하는 광학 섬유 리본, 및 광학 섬유를 코팅하기 위한 방사선-경화성 일차 코팅 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 광학 섬유는 깨지기 쉽고 잘 파손되기 때문에 통상적으로 하나 이상의 방사선-경화성 코팅 조성물을 사용하여 코팅한다. 일반적으로, 둘 이상의 코팅 조성물이 도포되는데, 비교적 연질의 가요성 물질로 이루어진 일차 코팅 조성물이 유리 표면 상에 직접 도포되고, 보다 경질의 2차 코팅물이 상기 일차 코팅물 상에 도포된다. 광학 섬유의 투과성은 광학 섬유와 직접 접촉하는 일차 코팅 물질의 성질, 예컨대, 평형 탄성계수 등에 의해 유의하게 영향을 받는 것으로 공지되어 있다. 광학 섬유가, 평형 탄성계수가 비교적 높은, 예를 들어, 약 1.5 MPa 이상인 일차 코팅물로 코팅된 경우, 광학 섬유의 감쇠 손실은 감소된 완충 효과로 인해 증가될 수 있다. 사실상, 광학 섬유 산업에서 마이크로벤딩(microbending)에 대한 보다 높은 저항성을 도입하여 감쇠 손실을 방지하기 위해 보다 연질의(평형 탄성계수가 보다 낮은) 일차 코팅물을 사용할 필요가 오랫동안 있어 왔다. 따라서, 평형 탄성계수가 1.5 MPa 이하인 일차 코팅 물질은 예를 들어, 문헌(J. of Lightwave Technology, Vol. 7, April 1989, p. 680-686)에 기재된 바와 같이 흥미롭다.

[0003] 그러나, 이처럼 평형 탄성계수가 낮은 일차 코팅물을 사용하는 경우, 특히 평형 탄성계수가 1.3 MPa 미만인 일차 코팅물을 사용하는 경우, 코팅물의 무결성(integrity)은 손상될 수 있다. 따라서, 이러한 코팅물은 깨지기 매우 쉽고 코팅된 광학 섬유의 가공 또는 사용 도중에 코팅물 내의 결함을 형성하기 쉬운 경향이 있다.

- [0004] 파단시 인장 강도가 높고(1.5 MPa보다 높음) 활선 탄성계수(secant modulus)가 낮은(1.5 MPa보다 낮음) 일차 코팅물은 국제특허출원 공개 제WO 99/08975호에 기재되어 있다. 상기 코팅물은 탁월한 투과 성능을 나타내면서 안전하고 안정한 방식으로 장기간 동안 광학 섬유를 보호한다고 주장된다. 그러나, 특히 코팅된 광학 섬유가 시간의 경과에 따라 견뎌내야 하는 고응력 및 고온의 극한 조건 하에서 (제조 과정 동안, 전선망 또는 망 아래에 매장되어 있는 경우) 코팅된 광학 섬유를 사용하는 동안 여전히 결함이 나타날 수 있다. 이러한 문제점은 기울기가 더 가파른 냉각 프로파일을 초래하고 열적으로 유도된 응력의 이완을 위한 시간을 더 단축시키는, 섬유 연신을 위한 증가한 선속도로 인해 현재 더 심각해지고 있다.
- [0005] 국제특허출원 공개 제WO 02/42237호에는, 평형 탄성계수가 약 1.5 MPa 이하인 일차 코팅물로 코팅된 후, 유리 전이 온도(Tg)가 상기 일차 코팅물보다 훨씬 더 높은 이차 코팅물로 코팅된 광학 유리 섬유가 기재되어 있다. 상기 일차 코팅물은 하기 응력 중 하나 이상의 응력을 받는다: 제조 과정 동안 온도가 감소하는 경우, 이차 코팅물의 온도가 그의 Tg보다 낮아짐으로써 이차 코팅물은 이차 유리 상태로 들어가지만, 일차 코팅물의 온도는 여전히 그의 Tg보다 높다. 일차 코팅물은 온도가 더 감소하는 경우 여전히 수축하는 경향을 나타내지만, 한쪽 면에 있는 강성 이차 코팅물과 다른 한쪽 면에 있는 강성 유리 섬유 사이에 끼워져 있다. 이것은 실질적으로 삼축 응력을 발생시키는 일차 코팅물의 수축 과정을 방해한다. 이 응력은 문헌(King and Aloisio, J. Electronic Packaging, June 1997, Vol. 119 p.133-137, "Thermomechanical Mechanism for Delamination of Polymer Coatings from Optical Fibers")에 기재된 바와 같이 부착이 불충분한 경우 일차 코팅물이 유리 표면으로부터 느슨해지게 할 수 있다. 착색 과정, 전산망 및 가능하게는 옥외에 있는 동안, 섬유는 일차 코팅물에 유사한 응력을 초래하는 고온 주기 및 저온 주기를 순환할 수 있다.
- [0006] 이 응력은 코팅물 내의 결함이 나타나게 할 수도 있는 것으로 입증되어 있다. 사실상, 상기 결함은 일차 코팅물과 유리의 계면에서 일어나는 박리와 상이한 것으로 간주되어야 하는 일차 코팅물 자체의 용적(bulk) 파열이다. 본 발명의 목적상, 코팅물 내의 이러한 결함은 캐비티(cavity)로도 지칭된다.

발명의 상세한 설명

- [0007] 본 발명의 목적은 일차 코팅물 및 이차 코팅물로 코팅되어 있고, 평형 탄성계수가 낮으면서 캐비티화(cavitation) 강도가 충분히 높은 일차 코팅물의 잉크 조성물로 코팅되어 있거나 코팅되어 있지 않은 광학 섬유를 수득하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 경화되었을 때 평형 탄성계수가 약 1.5 MPa 이하이고 캐비티화에 대해 충분한 저항성을 가짐으로써 실질적으로 캐비티가 없는 상태로 남아 있는 연질 일차 코팅물을 생성시키는 방사선-경화성 일차 코팅 조성물을 수득하는 것이다.
- [0009] 놀랍게도, 본 발명자들은 상기 목적이 0.6 내지 10 부피%(vol%)의 입자를 포함하는 방사선-경화성 일차 코팅 조성물을 사용하여 달성할 수 있음을 발견하였다. 상기 정의에 있어서 부피%의 입자는 입자, 즉 개별적으로 완전히 분산되어 있는 일차 입자(이하, "일차 입자"로 지칭됨)와 응집체의 일부를 형성하는 입자의 총량을 지칭한다.
- [0010] 본 발명의 한 실시양태에서, 상기 입자의 편평도 비 $m = B/T$ 는 10 이하이고 길이는 L 은 0.003 내지 3 μm 인데, 이때 두께 T 는 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 평면(이들 중 한 평면은 최대 안정성을 갖는 평면임) 사이의 최소 거리이고, 폭 B 는 두께 T 를 한정하는 평면에 수직이며 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 평면 사이의 최소 거리이고, L 은 두께 T 및 폭 B 를 한정하는 평면에 수직이고 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 평면 사이의 거리이다. 본원에서 방사선-경화성 일차 코팅 조성물은 경화되었을 때 평형 탄성계수가 약 1.5 MPa 이하이고 열 번째 캐비티가 나타나는 캐비티화 강도(σ_{cav}^{10})가 약 1.1 MPa 이상이다. 본원에서 편평도 비 B/T 및 길이 L 은 일차 입자에 대해 측정된 것이고 문헌(Heywood, H., J. Pharm. Pharmacol. Suppl., 15, (1963), 56T) 및 문헌("Particle Size Measurement", T. Allen, Chapman and Hall Ltd, London (1975))에서와 같이 정의된다. 편평도 비는 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 측정된다. 광학 섬유의 일차 코팅물 중의 입자에 대한 편평도 비를 측정하기 위해, 샘플(쿠프(coupe))을 광학 유리 섬유에 평행한 방향 및 수직인 방향 둘다에서 일차 코팅물로부터 절단하였다. 코팅물에 존재하는 입자의 수에 따라 편평도 비를 측정하는 데 더 많은 쿠프가 필요할 수 있다. 전형적으로 10 내지 100개의 입자들이 분석된다.

- [0011] 사용하는 동안 코팅된 광학 섬유의 연결 일차 코팅물의 무결성은 캐비티화에 대한 그의 저항성에 임계적으로 의존한다. 본 발명자들은 일차 코팅물이 0.6 내지 10 부피%의 입자를 함유하는 경우 평형 탄성계수가 낮은 일차 코팅물에 대해서도 캐비티화에 대한 높은 저항성이 얻어질 수 있음을 발견하였다.
- [0012] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 방사선-경화성 일차 코팅 조성물 및 이차 코팅 조성물을 포함하는 광학 유리 섬유용 코팅 시스템에 관한 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명은 광학 유리 섬유, 본 발명에 따른 방사선-경화성 일차 코팅 조성물을 경화시켜 수득한 일차 코팅물, 및 상기 일차 코팅물 상에 도포된 방사선-경화성 이차 코팅물, 및 선택적으로 상기 이차 코팅물 상에 도포된 잉크 조성물을 포함하는 코팅된 광학 섬유에 관한 것이다.
- [0014] 상기 일차 코팅물은 일반적으로 광학 섬유에 충분히 부착되어 일차 코팅물-유리 계면에서의 박리(또는 탈결합)가 최소한으로 발생하게 한다. 이차 코팅물은 일반적으로 일차 코팅물에 충분히 부착되어 일차 코팅물-이차 코팅물 계면에서의 박리가 최소한으로 일어나게 한다. 일차 코팅물의 캐비티화 강도는 코팅물 자체 내의 캐비티의 발생을 최소화시키기에 충분하다.
- [0015] 추가로, 본 발명은 평행하게 정렬되어 있고 매트릭스 조성물 중에 파묻혀 있으며 착색되거나 착색되지 않은 복수의 코팅된 광학 섬유를 포함하는 광학 섬유 리본에 관한 것으로, 이때 하나 이상의 코팅된 광학 섬유는 본 발명에 따른 코팅된 광학 섬유이다.
- [0016] 본 발명에 따른 캐비티화 강도의 적절한 정의는 실시예에 기재된 바와 같이 약 20배 배율에서 관찰하였을 때 100 μm 의 얇은 (구속된) 층 1개 당 20 μm /분의 끌어당김 속도(또는 20%/분)로 인장 시험기에서 측정된 경우 열 번째 캐비티가 가시화되는 응력이다.
- [0017] 본 발명에 따른 일차 코팅 조성물은 0.6 내지 10 부피%, 바람직하게는 1 내지 5 부피%, 더 바람직하게는 2 내지 4 부피%의 입자를 포함한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 상기 입자의 편평도 비 $m = B/T$ 는 10 이하, 바람직하게는 8 이하, 더 바람직하게는 5 이하, 특히 2 이하, 더 특히 1.5 이하이며 길이 L 은 0.003 내지 3 μm 이고, 이때 두께 T 는 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 평면(이들 중 한 평면은 최대 안정성을 갖는 평면임) 사이의 최소 거리이고, 폭 B 는 두께 T 를 한정하는 평면에 수직이며 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 면 사이의 최소 거리이고, L 은 두께 T 및 폭 B 를 한정하는 평면에 수직이고 입자의 반대 면에 대해 접선 방향으로 존재하는 두 평행 평면 사이의 거리이다. 편평도 비가 1에 가까운 입자, 즉 (거의) 구형 입자가 특히 적합하다.
- [0018] 편평도 비 m 은 문헌(Heywood, H., J. Pharm. Pharmacol. Suppl., 15, (1963), 56T) 및 문헌("Particle Size Measurement", T. Allen, Chapman and Hall Ltd, London (1975))에 정의되어 있는 하기 헤이우드(Heywood) 비 중 하나이다:
- [0019] 신장도 비: $n = L/B$
- [0020] 편평도 비: $m = B/T$
- [0021] 일반적으로, 무작위로 선택된 100개 입자의 치수가 측정되고 평균값이 산출된다. L 및 B 가 각각 상기 정의된 길이 및 폭인 L/B 로서 정의되는 신장도 비가 1을 초과하는 입자, 예컨대, 별레-형태의 입자의 경우, L 은 사진의 평면에서 도출되어 있는 일차 축을 따라 한 말단부터 다른 말단까지 측정된다. 직경의 경우, 일차 축에 수평하며 입자의 한 면부터 다른 면까지 걸쳐 있을 수 있는 가장 긴 직선이 취해진다.
- [0022] 본 발명에 따른 방사선-경화성 일차 코팅 조성물은 유기 입자 또는 무기 입자일 수 있는 입자를 포함한다.
- [0023] 본 발명의 한 실시양태에서, 입자는 무기 입자이다. 적절한 무기 입자는 예를 들어, 산화물 입자, 예컨대, 산화알루미늄, 산화실리슘, 산화지르코늄, 산화티타늄, 산화안티모니, 산화아연, 산화주석, 산화인듐 및 산화세륨으로 구성된 군으로부터 선택된 산화물 입자이다. 다양한 산화물로부터의 입자들의 혼합물 또는 혼합된 산화물의 입자들을 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 입자는 산화알루미늄, 산화지르코늄 또는 산화실리슘 입자이다. 산화실리슘 입자, 예컨대, 콜로이드성 실리카 입자가 특히 적합하다.
- [0024] 산화물 입자의 구체적인 예로는 주석-도핑된 산화인듐(ITO), 안티모니-도핑된 산화주석(ATO), 불소-도핑된 산화주석(FTO), 인-도핑된 산화주석(PTO), 아연 안티모네이트(AZO), 인듐-도핑된 산화아연(IZO) 및 산화아연을 들 수 있다. 이 입자들은 개별적으로 사용될 수 있거나 둘 이상의 조합물 형태로 사용될 수 있다.
- [0025] 이 산화물 입자들의 시판되는 제품의 예로는 T-1(ITO)(미쯔비시 매트리어얼스 코포레이션(Mitsubishi Materials

Corporation)에 의해 제조됨), 파스트란(Passtran)(ITO, ATO)(미즈이 미닝 & 스멜팅 캄파니 리미티드(Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.)에 의해 제조됨), SN-100P(ATO)(이시하라 산교 가이샤 리미티드(Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.)에 의해 제조됨), 나노텍(NanoTek) ITO(씨.아이. 가세이 캄파니 리미티드(C.I. Kasei Co. Ltd.)에 의해 제조됨), ATO, FTO(니산 케미칼 인더스트리스 리미티드(Nissan Chemical Industries, Ltd.)에 의해 제조됨) 등을 들 수 있다.

[0026] 본 발명의 한 실시양태에서, 무기 입자들은 그들의 표면 상에 반응성 유기 기를 갖는다. 이러한 반응성 입자들은 비-반응성 유기 기를 추가로 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 추가의 비-중합가능한 기는 전체 극성을 조절하여 입자 및 생성된 코팅물의 소수성 또는 친수성을 조절하는 데 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서, 방사선-경화성 코팅 조성물에 존재하는 입자들의 대다수는 반응성 나노입자이다. 입자의 반응성 기, 및 존재하는 경우 반응성 희석제의 중합가능한 기는 동중중합 반응 또는 공중합 반응에서 중합될 수 있다. 이러한 경우, 반응성 기는 중합가능한 기이다. 공중합 반응은 중합될 수 있는 다양한 기가 혼합물에 존재하는 경우, 예를 들어, 입자 및 반응성 희석제의 기가 다양하거나 다양한 기를 포함하는 반응성 희석제 및/또는 반응성 입자의 혼합물이 사용되는 경우 가능하다. 나노입자의 반응성 기가 하나 이상의 반응성 희석제의 중합에 의해 형성되는 중합체 네트워크와 반응하는 것도 가능하다.

[0027] 반응성 입자의 제조는 그 자체로 당업계에 공지되어 있고 예를 들어, 미국 특허 제6,025,455호에 기재되어 있다.

[0028] 표면 처리제로도 지칭되는, 입자의 표면 상에 반응성 유기 기를 도입하는 데 사용될 수 있는 물질의 예로는 알콕시실란 화합물, 테트라부톡시티타늄, 테트라부톡시지르코늄, 테트라이소프로폭시알루미늄 등을 들 수 있다. 이 화합물들은 개별적으로 사용될 수 있거나 둘 이상의 조합물 형태로 사용될 수 있다.

[0029] 알콕시실란 화합물의 구체적인 예로는 분자 내에 불포화된 이중 결합을 갖는 화합물, 예컨대, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 비닐트리메톡시실란; 분자 내에 에폭시 기를 갖는 화합물, 예컨대, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란 및 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란; 분자 내에 아미노 기를 갖는 화합물, 예컨대, γ -아미노프로필트리에톡시실란 및 γ -아미노프로필트리메톡시실란; 분자 내에 머캡토 기를 갖는 화합물, 예컨대, γ -머캡토프로필트리메톡시실란 및 γ -머캡토프로필트리에톡시실란; 알킬실란, 예컨대, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란 및 페닐트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중 γ -머캡토프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란 및 페닐트리메톡시실란이 표면-처리된 산화물 입자의 분산 안정성 면에서 바람직하다.

[0030] 표면 처리제로는 유기 수지와 공중합되거나 가교결합하는 작용기를 포함하는 화합물(반응성 표면 처리제)도 바람직하다. 이러한 표면 처리제로는 분자 내에 불포화 이중 결합을 포함하는 상기 화합물, 둘 이상의 중합가능한 불포화 기를 포함하는 화합물, 하기 화학식 1의 기, 실란올 기, 및 가수분해에 의해 실란올 기를 형성하는 기가 바람직하다:

화학식 1

[0031] $-X-C(=Y)-NH-$

[0032] 상기 식에서,

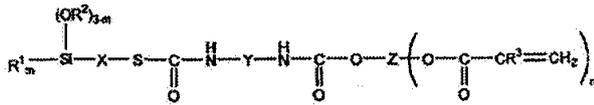
[0033] X는 NH, O(산소 원자) 또는 S(황 원자)를 나타내고,

[0034] Y는 O 또는 S를 나타낸다.

[0035] 화학식 1의 기는 바람직하게는 우레탄 결합 $[-O-C(=O)-NH-]$, $-O-C(=S)-NH-$ 및 티오우레탄 결합 $[-S-C(=O)-NH-]$ 으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 기이다.

[0036] 이러한 표면 처리제의 예로는 분자 내에 우레탄 결합 $[-O-C(=O)NH-]$ 및/또는 티오우레탄 결합 $[-S-C(=O)NH-]$ 및 둘 이상의 중합가능한 불포화 기를 포함하는 알콕시실란 화합물을 들 수 있다. 이러한 화합물의 구체적 예로는 하기 화학식 2의 화합물을 들 수 있다:

화학식 2



- [0037]
- [0038] 상기 식에서,
- [0039] R¹은 메틸 기를 나타내고,
- [0040] R²는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬 기를 나타내며,
- [0041] R³은 수소 원자 또는 메틸 기를 나타내고,
- [0042] m은 1 또는 2이고,
- [0043] n은 1 내지 5의 정수를 나타내며,
- [0044] X는 탄소 원자수 1 내지 6의 이가 알킬렌 기를 나타내고,
- [0045] Y는 탄소 원자수 3 내지 14의 선형, 환형 또는 분지형 이가 탄화수소 기를 나타내며,
- [0046] Z는 탄소 원자수 2 내지 14의 선형, 환형 또는 분지형 이가 탄화수소 기를 나타낸다. Z는 에테르 결합을 포함할 수 있다.
- [0047] 화학식 2의 화합물은 머캡토알콕시실란, 다이아이소시아네이트 및 하이드록실 기-함유 다작용성 (메트)아크릴레이트를 반응시켜 제조할 수 있다.
- [0048] 바람직한 제조 방법으로는 머캡토알콕시실란을 다이아이소시아네이트와 반응시켜 티오우레탄 결합을 포함하는 중간체를 수득하고 잔류 아이소시아네이트를 하이드록실 기-함유 다작용성 (메트)아크릴레이트와 반응시켜 우레탄 결합을 포함하는 생성물을 수득하는 방법을 들 수 있다.
- [0049] 동일한 생성물이 다이아이소시아네이트를 하이드록실 기-함유 다작용성 (메트)아크릴레이트와 반응시켜 우레탄 결합을 포함하는 중간체를 수득하고 잔류 아이소시아네이트를 머캡토알콕시실란과 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 그러나, 이 방법은 머캡토알콕시실란과 (메트)아크릴 기의 부가 반응이 일어나게 하기 때문에, 생성물의 순도가 감소된다. 뿐만 아니라, 겔이 형성될 수 있다.
- [0050] 화학식 2의 화합물을 제조하는 데 사용되는 머캡토알콕시실란의 예로는 γ-머캡토프로필트리메톡시실란, γ-머캡토프로필트리에톡시실란, γ-머캡토프로필트리부톡시실란, γ-머캡토프로필다이메틸메톡시실란, γ-머캡토프로필다이메틸에톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중 γ-머캡토프로필메톡시실란 및 γ-머캡토프로필다이메틸메톡시실란이 바람직하다.
- [0051] 머캡토알콕시실란의 시판되는 제품의 예로는 SH6062(도레이-다우 코닝 실리콘 캄파니 리미티드(Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.)에 의해 제조됨)를 들 수 있다.
- [0052] 본 발명의 한 실시양태에서, 실리카 나노입자, 예를 들어, 한세 케미 아게(Hanse Chemie AG)에 의해 제조된 나노크릴(Nanocryl)이 입자로서 사용된다. 나노크릴 제품은 광범위한 표준 불포화 (메트)아크릴 단량체 및 올리고머(폴리에스터-아크릴레이트, 에폭시-아크릴레이트, 우레탄-아크릴레이트 및 멜라민-아크릴레이트) 형태로 균질하게 분산되어 있는 콜로이드성 실리카를 60% 이하로 함유한다. 실리카-상은 약 20 nm의 직경 및 극도로 좁은 입자 크기 분포를 갖는 표면-개질된 합성 SiO₂ 나노구(nanosphere)로 구성되어 있다. 적절한 나노크릴 제품의 예로는 XP 21 시리즈의 나노크릴이다. 본 발명의 한 실시양태에서, 모노아크릴레이트, 예를 들어, XP 21/0765 또는 XP 21/1306이 사용된다. 이 제품들은 웹사이트(www.hanse-chemie.com)에서 찾을 수 있다.
- [0053] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 입자는 유기 입자이다.
- [0054] 유기 중합체 입자의 예로는 폴리올레핀, 아크릴 수지, 폴리우레탄, 폴리아마이드, 폴리스티렌, 폴리에스터, 실리콘 수지, 스티렌/다이비닐벤젠 공중합체 등을 들 수 있다. 중합체 입자로서 가교결합된 중합체 입자 또는 가교결합되지 않은 중합체 입자를 사용할 수 있다. 게다가, 많은 가교결합성 단량체들이 임의 비로 용이하게 공중합될 수 있기 때문에, 중합체 입자들은 고도로 가교결합될 수 있다. 유기 중합체 입자의 시판되는 제품으로

는 미펠론(Mipelon) XM-220(미즈이 페트로케미칼 캄파니 리미티드(Mitsui Petrochemical Co., Ltd.)에 의해 제조됨), 폴리메틸 메타크릴레이트 구형 미세 입자 MB, MBX, 폴리스티렌 입자 SBX(세키스이 플라스틱스 캄파니 리미티드(Sekisui Plastics Co., Ltd.)에 의해 제조됨), 실리콘 고성능 분말 토레이필(Torayfill)(도레이-다우 코닝 실리콘 캄파니 리미티드에 의해 제조됨), 구형 기능성 미세 입자 중합체 아트 펄(Art Pearl)(네가미 케미칼 인더스트리얼 캄파니 리미티드(Negami Chemical industrial Co., Ltd.)에 의해 제조됨) 등을 들 수 있다. 나아가, 복합 입자, 예를 들어, 코어 셸(core shell) 고무, 예컨대, 아크릴 코어 셸 고무를 사용할 수 있다. 코어 셸 고무의 적절한 예로는 파랄로이드(Paraloid)(롬 & 하스) 및 듀라스트렝쓰(Durastrength)(아케마)를 들 수 있다.

[0055] 동적 광 산란 방법 또는 전자 현미경에 의해 측정된 입자의 수 평균 입자 크기는 바람직하게는 0.003 내지 3 μm , 더 바람직하게는 0.004 내지 1 μm , 특히 0.005 내지 0.1 μm , 더 특히 0.01 내지 0.03 μm 이다.

[0056] 본 발명의 일차 코팅물의 평형 탄성계수는 약 1.5 MPa 이하이다. 본 발명에 따른 평형 탄성계수는 ASTM D5026-95a에 따른 인장 시험에서 동적 기계적 탄성 분석(DMTA)에 의해 측정되는데, 이때 상기 평형 탄성계수는 실시예에 기재된 바와 같이 측정된다. 이처럼 평형 탄성계수가 낮은 일차 코팅물의 사용은 감쇠 손실에 대한 감수성이 보다 낮은 유리 섬유를 생성시킨다. 감쇠 손실에 대한 이러한 감소된 감수성은 특히 소위 "비-제로 분산 변동 단일 모드 광학 섬유", 및 소위 마이크로벤딩으로 인해 감쇠에 대해 감수성을 나타내는 섬유와 같은 다중모드 섬유와 관련되어 있다. 바람직하게는, 평형 탄성계수는 약 1.3 MPa 이하, 1.2 MPa 이하, 1.0 MPa 이하, 0.9 MPa 이하, 0.8 MPa 이하, 0.7 MPa 이하 또는 0.6 MPa 이하이다. 일반적으로, 평형 탄성계수는 약 0.05 MPa 이상, 바람직하게는 약 0.1 MPa 이상, 더 바람직하게는 약 0.2 MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 0.3 MPa 이상일 것이다.

[0057] 캐비티화 강도는 평형 탄성계수가 낮은 제품의 경우 충분히 높아야 한다. 본 발명은 경화되었을 때 상기 요건들을 충족시키는 일차 코팅물을 생성시키는 일차 코팅 조성물을 제공한다.

[0058] 캐비티화 강도는 실시예에 기재된 방법에 따라 측정되고 정해진 수의 캐비티가 약 20배 배율에서 가시화되는 삼축 응력이다. 본 발명의 목적상, 응력은 두 번째, 세 번째 또는 열 번째 캐비티가 10 μm 두께 샘플에서 20 μm /분(또는 20%/분)의 끌어당김 속도에서 약 20배 배율에서 가시화되는 응력을 측정한다.

[0059] 본 발명은 경화되었을 때 평형 탄성계수가 약 1.5 MPa 이하이고 열 번째 캐비티가 보이는 σ_{cav}^{10} 가 약 1.1 MPa 이상인 일차 코팅 조성물에 관한 것이다. 바람직하게는, σ_{cav}^{10} 는 약 1.2 MPa 이상, 더 바람직하게는 약 1.3 MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 1.5 MPa 이상이다.

[0060] 추가로, 본 발명은 유리 광학 섬유, 상기 유리 광학 섬유 상에 도포된 일차 코팅물, 이차 코팅물, 및 선택적으로, 이차 코팅물 상에 추후 도포된 잉크 조성물을 포함하는 코팅된 광학 섬유에 관한 것으로, 일차 코팅물은 본 발명에 따른 방사선-경화성 일차 코팅 조성물을 경화시킴으로써 수득한다.

[0061] 본 발명의 방사선-경화성 일차 코팅 조성물을 사용하여, 평형 탄성계수가 매우 낮고 캐비티화 강도 면에서 높은 수준의 무결성을 갖는 코팅물을 제조할 수 있다.

[0062] 나아가, 본 발명은 경화되었을 때 23°C에서 이차 코팅물의 Tg 및/또는 저장 탄성계수가 높은 코팅 시스템의 디자인을 가능하게 한다. 탄성계수가 높은 이차 코팅물은 특정 케이블 디자인에 바람직하다.

[0063] 일차 코팅물의 평형 탄성계수는 (매우) 낮고, 즉 약 1.5 MPa 이하이고 Tg는 약 0°C 미만, 바람직하게는 약 -5°C 미만, 더 바람직하게는 약 -10°C 미만, 가장 바람직하게는 약 -20°C 미만이다. 본원에서 Tg는 고온 측면으로부터 시작되는 경우 DMTA 곡선에서 1 Hz에서 제1 피크 $\tan-\delta$ 에 의해 측정된다. 일반적으로, 일차 코팅물의 Tg는 약 -80°C 이상, 바람직하게는 약 -60°C 이상이다.

[0064] 일반적으로, DMTA에서 1 Hz에서 피크 $\tan-\delta$ 에 의해 측정된 이차 코팅물의 Tg는 약 40°C 이상이다. 바람직하게는, Tg는 약 50°C 이상, 더 바람직하게는 약 60°C 이상이다. 일반적으로, Tg는 약 100°C 이하일 것이다. 본원에서 Tg는 고온 측면으로부터 시작되는 경우 DMTA 곡선에서 1 Hz에서 제1 피크 $\tan-\delta$ 에 의해 측정된다. 23°C에서의 저장 탄성계수 E'는 약 200 MPa 이상, 더 바람직하게는 400 내지 3,000 MPa이다.

[0065] 본 발명의 한 실시양태에서, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물은 광-개시제 및 첨가제를 갖는 (메트)아크릴레이트 작용성 올리고머 및 방사선-경화성 단량체를 기초로 한다. 첨가제의 예로는 안정화제 및 커플링제, 바람직하게는 실란 커플링제를 들 수 있다. 본원에 참고로 도입되는 국제특허출원 공개 제WO 99/15473호에 기재된 부

착력 시험에 따라 측정된, 경화되었을 때의 일차 코팅물의 유리에의 부착력은 일반적으로 50% 상대습도(RH) 및 85% RH에서 약 5 g(중력) 이상이다. 바람직하게는, 부착력은 50% RH 및 95% RH 둘다에서 약 10 g(중력) 이상, 더 바람직하게는 약 20 g(중력) 이상, 특히 바람직하게는 약 50 g(중력) 이상, 가장 바람직하게는 약 80 g(중력) 이상이다. 부착력은 250 g(중력)만큼 높을 수 있다.

- [0066] 본 발명의 방사선-경화성 코팅 조성물은 일반적으로 입자 이외에
- [0067] (A) 분자량이 약 1,000 이상인 하나 이상의 올리고머 20 내지 98 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 30 내지 70 중량%,
- [0068] (B) 하나 이상의 반응성 희석제 0 내지 80 중량%, 바람직하게는 5 내지 70 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 60 중량%,
- [0069] (C) 라디칼 중합 반응의 개시를 위한 하나 이상의 광-개시제 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 8 중량%, 및
- [0070] (D) 첨가제 0 내지 5 중량%
- [0071] 를 포함한다.
- [0072] 바람직하게는, 올리고머(성분 (A))는 (메트)아크릴레이트 기, 우레탄 기 및 골격을 포함하는 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머이다. (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 작용기를 포함한다. 골격은 폴리아이소시아네이트 및 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트와 반응한 폴리올로부터 유래된다. 그러나, 우레탄이 없는 에틸렌계 불포화 올리고머도 사용될 수 있다.
- [0073] 적절한 폴리올의 예로는 폴리에테르 폴리올, 예를 들어, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에스터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 아크릴 폴리올, 탄화수소 폴리올, 아크릴로니트릴 부타다이엔 고무(NBR), 폴리올 등을 들 수 있다. 이 폴리올들은 개별적으로 사용될 수 있거나 둘 이상의 조합물 형태로 사용될 수 있다. 이 폴리올들에서 구조 단위체의 중합 방식에는 특별한 제한이 없다. 임의의 랜덤 중합, 블록 중합 또는 그래프트 중합이 허용될 수 있다. 적절한 폴리올, 폴리아이소시아네이트 및 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트의 예는 본원에 참고로 도입되는 국제특허출원 공개 제WO 00/18696호에 개시되어 있다.
- [0074] 상기 폴리올들의 하이드록실 수로부터 유래된 수 평균 분자량은 통상적으로 약 50 내지 약 25,000 g/몰, 바람직하게는 약 500 내지 약 15,000 g/몰, 더 바람직하게는 약 1,000 내지 약 8,000 g/몰, 가장 바람직하게는 약 1,500 내지 6,000 g/몰이다.
- [0075] 우레탄 (메트)아크릴레이트의 제조에 사용되는 폴리올, 다이아이소시아네이트 또는 폴리아이소시아네이트(국제 특허출원 공개 제WO 00/18696호에 개시됨)와 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트의 비는 폴리아이소시아네이트에 포함된 약 1.1 내지 약 3 당량의 아이소시아네이트 기 및 하이드록실 기-함유 (메트)아크릴레이트에 포함된 하이드록실 기의 약 0.1 내지 약 1.5 당량이 폴리올에 포함된 1 당량의 하이드록실 기에 대해 사용되도록 결정된다.
- [0076] 상기 세 성분들의 반응에서 우레탄화 촉매, 예컨대, 구리 나프테네이트, 코발트 나프테네이트, 아연 나프테네이트, 다이-n-부틸 주석 디라우레이트, 트리에틸아민, 트리에틸디아민 및 2-메틸트리에틸렌아민이 통상적으로 반응물의 총량의 약 0.01 내지 약 1 중량%의 양으로 사용된다. 반응은 약 10 내지 약 90℃, 바람직하게는 약 30 내지 약 80℃의 온도에서 수행된다.
- [0077] 본 발명의 조성물에서 사용되는 우레탄 (메트)아크릴레이트의 수 평균 분자량은 바람직하게는 약 1,200 내지 약 20,000 g/몰, 더 바람직하게는 약 2,200 내지 약 10,000 g/몰이다. 우레탄 (메트)아크릴레이트의 수 평균 분자량이 약 1,000 g/몰 미만인 경우, 수지 조성물은 실온에서 유리화되는 경향을 나타내고, 다른 한편으로 상기 수 평균 분자량이 약 20,000 g/몰보다 큰 경우, 조성물의 점도가 높아져 조성물의 취급이 어려워진다.
- [0078] 우레탄 (메트)아크릴레이트는 바람직하게는 수지 조성물의 총량의 약 20 내지 약 80 중량%의 양으로 존재한다. 조성물이 광학 섬유용 코팅 물질로 사용되는 경우, 뛰어난 코팅성뿐만 아니라 경화된 코팅물의 우수한 가요성 및 장기 신뢰성을 보장하기 위해서는 약 20 내지 약 80 중량%의 범위가 특히 바람직하다.
- [0079] 바람직한 올리고머는 폴리에테르 기재 아크릴레이트 올리고머, 폴리카보네이트 아크릴레이트 올리고머, 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머, 알키드 아크릴레이트 올리고머 및 아크릴화된 아크릴 올리고머이다. 이들의 우레탄-함유 올리고머가 더 바람직하다. 상기 폴리올의 블렌드를 사용한 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머

및 우레탄 아크릴레이트 올리고머가 훨씬 더 바람직하고, 지방족 폴리에테르 우레탄 아크릴레이트 올리고머가 특히 바람직하다. 용어 "지방족"은 사용된 완전 지방족 폴리이소시아네이트를 지칭한다. 그러나, 우레탄을 갖지 않는 아크릴레이트 올리고머, 예컨대, 우레탄을 갖지 않는 아크릴화된 아크릴 올리고머, 우레탄을 갖지 않는 폴리에스터 아크릴레이트 올리고머 및 우레탄을 갖지 않는 알키드 아크릴레이트 올리고머가 바람직하다.

- [0080] 적절한 반응성 희석제(성분 (B))는 본원에 참고로 도입되는 국제특허출원 공개 제W0 97/42130호에 개시된 중합 가능한 단작용성 비닐 단량체 및 중합가능한 다작용성 비닐 단량체이다.
- [0081] 상기 중합가능한 비닐 단량체는 바람직하게는 수지 조성물의 총량의 약 10 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 15 내지 약 60 중량%의 양으로 사용된다. 바람직한 반응성 희석제는 알콕실화된 알킬 치환된 페놀 아크릴레이트, 예컨대, 에톡실화된 노닐 페놀 아크릴레이트 및 프로폭실화된 노닐 페놀 아크릴레이트, 비닐 단량체, 예컨대, 비닐 카프로락탐, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 에틸 헥실 아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 에틸 헥실 아크릴레이트, 알콕실화된 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 예컨대, 에톡실화된 비스페놀 A 다이아크릴레이트, 헥산 다이올 다이아크릴레이트(HDDA), 트리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 트리아크릴레이트(TMGT), 테트라메틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(TMGA), 네오펜틸글리콜 다이아크릴레이트(NPGDA) 및 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트(DPGDA)이다.
- [0082] 바람직하게는, 광-개시제(성분 (C))는 자유 라디칼 광-개시제이다. 자유 라디칼 광-개시제는 일반적으로 개시 라디칼이 형성되는 방법에 따라 두 가지 부류로 나뉜다. 방사선 조사 시 단분자 결합 절단을 겪는 화합물은 타입 I 또는 동중용해성 광-개시제로 지칭된다. 여기 상태의 광-개시제가 제2 분자(보조개시제)와 상호작용하여 이분자 반응에서 라디칼을 발생시키는 경우, 개시 시스템은 타입 II 광-개시제로 지칭된다. 일반적으로, 타입 II 광-개시제에 대한 2가지 주요 반응 경로는 여기된 개시제 또는 광-유도된 전자 전달에 의한 수소 제거 및 후속 단편화이다.
- [0083] 적절한 자유 라디칼 광-개시제의 예는 본원에 참고로 도입되는 국제특허출원 공개 제W0 00/18696호에 개시되어 있다.
- [0084] 바람직하게는, 존재하는 광-개시제의 총량은 코팅 조성물의 총량을 기준으로 약 0.10 내지 약 20.0 중량%이다. 더 바람직하게는, 상기 총량은 약 0.5 중량% 이상, 특히 바람직하게는 약 1.0 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 2.0 중량% 이상이다. 더욱이, 상기 총량은 바람직하게는 약 15.0 중량% 미만, 더 바람직하게는 약 10.0 중량% 미만, 특히 바람직하게는 약 6.0 중량% 미만이다.
- [0085] 본 발명의 한 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 광-개시제가 인, 황 또는 질소 원자를 함유한다. 광-개시제 핵키지가 인 원자를 함유하는 광-개시제와 황 원자를 함유하는 광-개시제의 조합물을 하나 이상 포함하는 것이 훨씬 더 바람직하다.
- [0086] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 성분 (C)로서의 화합물 중 하나 이상이 올리고머성 또는 중합체성 광-개시제이다.
- [0087] 첨가제(성분 (D))로서 아민 화합물을 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물에 첨가하여 광학 섬유에서 투과 손실을 초래하는 수소 기체의 발생을 방지할 수 있다. 본원에서 사용될 수 있는 아민 화합물의 예로는 다이알릴아민, 다이아이소프로필아민, 다이에틸아민, 다이에틸헥실 등을 들 수 있다.
- [0088] 상기 성분들 이외에, 다양한 첨가제, 예컨대, 항산화제, UV 흡수제, 광 안정화제, 실란 커플링제, 코팅 표면 개선제, 열 중합 억제제, 평활제(leveling agent), 계면활성제, 착색제, 보존제, 가소제, 윤활제, 용매, 충전제, 시효 방지제 및 습윤성 개선제가 필요에 따라 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물에서 사용될 수 있다. 착색제가 일차 코팅물에서 사용되는 경우, 바람직하게는 안료 대신에 염료가 사용된다. 더 바람직하게는, 착색제가 전혀 사용되지 않는다. 방사선-경화성 일차 코팅 조성물은 예를 들어, 유럽 특허출원 공개 제A-0565798호, 공개 제A2-0566801호, 제A-0895606호, 제A-0835606호 및 제A-0894277호에 기재되어 있다. 특히, 평형 탄성계수가 낮은 코팅물은 국제특허출원 공개 제W0 99/08975호, 제W099/52958호 및 제W091/03499호, 및 유럽 특허 제 B1-566801호에 기재되어 있다. 상기 문헌들의 내용은 이들이 당업자에게 평형 탄성계수가 낮은 코팅물을 제조 하기에 충분한 정보를 제공하기 때문에 본원에 참고로 도입된다.
- [0089] 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물의 23°C에서의 제로 전단 점도는 통상적으로 약 0.2 내지 약 200 Pa.s, 바람직하게는 약 2 내지 약 15 Pa.s이다.
- [0090] 본 발명의 일차 코팅물의 과단시 신장도는 전형적으로 약 50%보다 높고, 바람직하게는 약 60%보다 더 높고, 더

바람직하게는 과단시 신장도는 약 100% 이상이고, 더 바람직하게는 약 150% 이상이지만 전형적으로 약 400%보다 더 높지는 않다. 이러한 과단시 신장도는 5 mm/분, 50 mm/분 또는 500 mm/분의 속도, 바람직하게는 50 mm/분의 속도에서 측정될 수 있다.

[0091] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 평형 탄성계수 E가 약 1.5 MPa 이하인 일차 코팅물의 부피 팽창 계수 α_{23} 은 약 $6.85 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 이하, 바람직하게는 약 $6.70 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 이하, 더 바람직하게는 약 $6.60 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 이하, 훨씬 더 바람직하게는 약 $6.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 이하, 가장 바람직하게는 약 $6.30 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 이하이다.

[0092] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 방사선-경화성 일차 코팅 조성물 및 방사선-경화성 이차 코팅 조성물을 포함하는 광학 유리 섬유용 코팅 시스템에 관한 것이다.

[0093] 일반적으로, 방사선-경화성 일차 코팅 조성물 중의 입자는 상기 일차 코팅 조성물을 경화시켜 수득한 일차 코팅물이 무색이고 투명하도록 선택된다.

[0094] 일반적으로, 광학 섬유는 일차 코팅물로 먼저 코팅된 후 이차 코팅물로 코팅된다. 상기 코팅물들은 습식-상-습식 시스템(wet-on-wet system)(일차 코팅물의 우선 경화가 없음) 또는 습식-상-건식 시스템(wet-on-dry system)으로서 도포될 수 있다. 일차 코팅물은 염료로 착색될 수 있고, 이차 코팅물은 안료 또는 염료로 착색될 수 있거나, 투명한 이차 코팅물이 잉크로 더 코팅될 수 있다. 일차 코팅물 및 이차 코팅물은 일반적으로 그 두께가 각각 약 30 μm 이다. 잉크 코팅물은 일반적으로 그 두께가 약 5 μm (3 내지 10 μm)이다.

[0095] 코팅되고 바람직하게는 착색된 광학 섬유는 일반적으로 평행하게 정렬되어 있는 복수개의 상기 광학 섬유들을 포함하는 리본에서 사용될 수 있다. 리본을 수득하기 위해 상기 복수개의 광학 섬유들을 하나 이상의 매트릭스 물질로 더 코팅한다. 따라서, 본 발명은 일반적으로 평행하게 정렬되어 있으며 코팅되어 있고 바람직하게는 착색되어 있는 광학 섬유를 복수개 포함하는 리본에 관한 것으로, 상기 코팅된 광학 섬유는 적어도 본 발명에 따른 일차 코팅물 및 바람직하게는 본 발명에 따른 이차 코팅물을 포함한다.

[0096] 본 발명은 하기 실시예 및 시험 방법에 의해 더 설명될 것이다.

실시예

[0097] 시험 방법의 설명

[0098] A. 캐비티화 강도의 측정

[0099] **측정 셋 업(set up)**

[0100] 측정 셋 업은 본원에 참고로 도입되는 국제특허출원 공개 제WO 02/42237호에 기재되어 있다.

[0101] 측정 셋 업은 디지털 건트룰, 및 기계의 상판(이동판) 상에 장착된 비디오 카메라를 구비한 디지털 인장 시험기 ZWICK 1484로 구성되어 있다. 샘플은 적재 셀(cell)에 연결된 고정물에 의해 제자리에 유지된다. 그 후, 캐비티의 증가를 실시간으로 모니터링할 수 있다.

[0102] 캐비티화 강도의 재현가능한 값을 얻기 위해, 측정 셋 업 자체에 대한 2개의 주요 점을 기억해야 한다. 무엇보다도, 상기 셋 업의 병렬성(parallelity)은 캐비티화가 시작되는 힘과 경화된 코팅물에서의 실제 응력 수준 사이의 관계를 정확하게 해석하는 데 있어서 매우 중요하다. 판들의 병렬성이 우수한 경우, 막에 걸친 응력 분포는 거의 균일하므로, 코팅 층은 비(힘/샘플 면적)와 동등한 균일한 삼축 응력 수준을 (대체적으로) 받는다.

[0103] 그러나, 상기 셋 업의 정렬이 불완전한 경우, 샘플은 중합체 필름의 불균일한 파열을 발생시키는 토크(torque)를 받을 수 있다. 이 경우, 불균일한 응력 분포는 등록된 힘 신호가 막에서의 실제 응력으로 전환되는 것을 어렵게 만든다.

[0104] 병렬성은 인장 시험기의 이동판 상의 3개의 마이크로미터 나사를 사용하여 미세하게 조절할 수 있다. 원형 유리판(직경 40 mm, 두께 5 mm 이상)을 사용하였고, 마이크로미터 나사의 정확도, 즉 약 1 μm 내에서 조절가능한 판에 장착된 3개의 경화된 강철 구를 사용하여 측정 셋 업에서 샘플의 병렬성을 조절할 수 있다.

[0105] 또 다른 중요한 인자는 전체 셋 업의 경직도이다: 측정 셋 업의 유연성은 측정 셋 업에서 탄성 에너지의 어떠한 저장도 피하기 위해 가능한 낮아야 한다. 따라서, 조절가능한 판은 총 셋 업에 대해 약 0.2 $\mu\text{m}/\text{N}$ 의 유연성을 발생시키는 15 mm 두께의 강철로 만들어져 있었다. 유연성은 동일한 기하학적 구조를 갖는 용접된 강철 샘플을

사용하여 측정하고 측정된 힘 및 이동으로부터 결정된다.

[0106] **샘플 제조**

[0107] 유리판(보로 실리카를 유리) 및 석영 강판을 카보린덤(carborundum) 분말을 사용하여, 상기 유리판의 조도(roughness; Ra)가 $1.17 \pm 0.18 \mu\text{m}$ 의 값이고 석영 강판의 Ra가 $1.18 \pm 0.04 \mu\text{m}$ 의 값이 될 때까지 미세하게 연마하였다. 이어서, 유리 조각 및 석영 조각을 600°C의 오븐 내에서 1시간 동안 깨끗한 상태로 연소시키고 표면을 아세톤으로 세정하고 건조시켰다. 깨끗한 표면을 밀폐된 용기 내에 보관하여 먼지가 부착되지 않게 하였다.

[0108] 상기 표면을 다음과 같이 실란 용액으로 처리하였다.

[0109] **실란 용액의 제조**

[0110] 95% 에탄올 - 5% 물 용액의 pH를 아세트산으로 4.5 내지 5.5로 조절하고 실란(메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 위트코(Witco)에 의해 제조된 A174)을 첨가하여 5% 실란 용액(약 74.39 중량% 에탄올 / 3.84 중량% 물 / 16.44 중량% 아세트산 / 5.32 중량% 실란)을 수득하였다. 이 실란 용액을 실온에서 5분 동안 방치하여 가수분해 및 실란을 형성이 일어나게 하였다.

[0111] 상기 새로 제조된 실란 용액을, 피펫을 사용하여 유리 또는 석영 표면에 도포하였다. 처리된 유리판 또는 석영판을 90°C의 오븐에서 5 내지 10분 동안 두어 실란 층을 경화시켰다. 처리된 유리판 또는 석영판을 에탄올에 부드럽게 침지시켜 과량의 물질이 제거되도록 세정하였다.

[0112] 예는 다음과 같이 조립하였다:

[0113] 석영 컵을 진공 시스템(진공 펌프)을 사용하여 2-판 마이크로미터의 상판에 부착시켰다.

[0114] 마이크로미터를 석영 강판 및 유리판 둘다를 사용하여 0으로 조정하였다. 수지의 소적을 유리판의 중앙에 부드럽게 배치하였다. 유리판을 상기 2-판 마이크로미터의 하판 상에 배치하고, 석영 강판을 수지 소적 상에 천천히 밀어내어 막 두께를 조절하였다. 이어서, R500 반사경이 장착된 1600M 방사체(radiator)(240 W/cm²와 동등한 600 W/인치, 결과적으로 총 6000 W)를 램프로서 구비하고 있는 융합 F600W UV-램프 시스템(하나는 H 벌브 UV 램프이고 다른 하나는 D 벌브 UV 램프이며, 이들 중 D-벌브 UV 램프가 샘플을 경화시키는 데 사용됨)의 1 J/cm² UV-조사량으로 샘플을 경화시켰다.

[0115] 샘플을 암실 내에 보관하여 UV-광에 의한 후-경화가 일어나지 않도록 하였다.

[0116] 경화된 샘플을 제조 후 1 내지 2시간 내에 측정하였다.

[0117] **측정**

[0118] 샘플을 ZWICK 타입 1484의 인장 시험 장치 내에 배치하였다. 실험이 시작되었을 때, 비디오 카메라가 막 상에서 발휘되는 응력을 보여주면서 막의 거동을 기록하였다. 달리 명시하지 않는 한, 끌어당김 속도는 20 $\mu\text{m}/\text{분}$ 이었다. 현미경을 이용하여 약 20배 배율을 달성하였다(9.5 mm 샘플이 비디오 스크린에서 19 cm로 확장됨). 소정의 측정된 응력에서 다수의 캐비티가 나타남이 비디오테이프로부터 인지되었다.

[0119] B. DMTA에서 평형 탄성계수, 23°C에서의 저장 탄성계수(E'23) 및 Tg의 측정

[0120] **샘플 제조**

[0121] 20.1 m/분의 벨트 속도에서 D 벌브를 사용하여 융합 F600W UV-램프 시스템(AN 국제 라이트 390-버그로 측정됨)의 1 J/cm² UV-조사량으로 상기 A 단락에 기재된 바와 같이 샘플을 경화시켰다.

[0122] **측정**

[0123] 본 발명의 일차 코팅물의 평형 탄성계수는 본 발명의 코팅물에 적합한 하기 조건 하에서 표준 Norm ASTM D5026-95a "플라스틱의 동적 기계적 탄성을 측정하기 위한 표준 시험 방법"에 따라 DMTA로 측정하였다.

[0124] 하기 시험 조건 하에서 온도 기울기 측정을 수행하였다:

[0125]

시험 조각	직사각형 스트립
자루(grip) 사이의 길이	18 내지 22 mm
폭	4 mm
두께	90 μ

장치	레오메트릭 사이언티픽 타입(Rheometric Scientific type) RSA3(레오메트릭스 솔리즈 분석기 III)으로부터의 DMTA 기계 상에서 시험을 수행하였다.
진동수	1 Hz
초기 변형	0.15%
온도 범위	-130℃부터 시작하여 250℃까지
랩프 속도	5℃/분
자가장력	정적 힘 추적 동적 힘(Static Force Tracking Dynamic Force) 초기 정적 힘: 0.9 N 정적 힘 > 동적 힘: 10%
자가변형	최대 인가된 변형: 2% 최소 허용 힘: 0.05 N 최대 허용 힘: 1.4 N 변형 조절: (현 변형의) 10%
시험 조각의 치수	두께: 해상도가 1 μm인 전자 하이덴하인(Heidenhain) 두께 측정 장치 타입 MT 30B를 이용하여 측정함 폭: 해상도가 1 μm인 MITUTOYO 현미경을 이용하여 측정함
모든 장치는 ISO 9001에 따라 보정됨	

[0126] 동적 측정인 DMTA 측정에서, 저장 탄성계수 E', 손실 탄성계수 E'', 및 동적 탄성계수 E*를 측정하고, 상기 탄성 계수들은 방정식 $E^* = (E'^2 + E''^2)^{1/2}$ 를 만족시킨다. 손실 탄젠트 $\tan \delta = E''/E'$ 는 Tg의 측정에 사용된다.

[0127] 상기 상세히 기재된 조건 하에서 1 Hz의 진동수에서 측정되었을 때, 10 내지 100℃에서의 DMTA 곡선에서 저장 탄성계수 E'의 최소값은 코팅물의 평균 탄성계수에 해당한다. DMTA 곡선에서 23℃에서의 저장 탄성계수 E'는 E'23으로 표시된다.

[0128] 실시예 1 내지 3 및 비교 실험예 A

[0129] **올리고머 A의 합성**

[0130] 1 l 환저 4-구 플라스크는 교반기, 온도계, 환류 응축기, 첨가용 깔대기 및 무수 공기를 위한 입구 라인이 장착되어 있다. 상기 플라스크에 2,4-톨루엔 다이아이소시아네이트(Mondur® TDS) 49.36 g 및 2,6-다이-t-부틸-4-메틸 페놀(BHT) 0.25 g을 첨가하였다. 고체가 완전히 용해될 때까지 혼합물을 무수 공기의 대기 하에 실온에서 교반하였다. 생성된 용액에, 45 내지 60분 내에 첨가가 완료되는 속도로 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(2-HEA) 16.45 g을 첨가하였다. 첨가하는 동안, 온도를 60℃로 상승시켰다. 첨가가 완료되면, 온도를 60℃에서 1 시간 동안 유지시킨 후 다이부틸틴 다이라우레이트 0.25 g을 첨가하였다. 다이부틸틴 다이라우레이트의 첨가 후, 온도를 60℃에서 추가 30분 동안 유지시켰는데, 이 시점에서 브로모페놀 블루 종말점까지 다이부틸아민 시약으로 적정하여 남은 아이소시아네이트 함량을 측정하기 위한 샘플을 취하였다. 남아 있는 아이소시아네이트 함량의 값이 이론값에 도달할 때 나머지 첨가를 시작할 수 있다. 생성된 용액에 하이드록실-종결된 폴리(프로필렌 글리콜)(Pluracol® P2010) 433.68 g을 첨가하였다. 첨가는 15 내지 30분에 걸쳐 첨가용 깔대기로부터 일어나게 하거나 적절한 용기로부터 한번에 모두 일어나게 할 수 있다. 첨가가 완료되면, 혼합물을 85℃로 가열하고 이 온도를 0.2% 미만의 아이소시아네이트 함량 값이 기록될 때까지 유지하였다. 그 다음, 생성된 올리고머를 적절한 용기 내에 부었다.

[0131] **실시예 1 내지 3 및 비교 실험예 A의 제제**

[0132]

	올리고머 A (중량%)	희석제: ENPA (중량%)	나노크릴 XP 21/1306(부피%)	용매: BUEA (중량%)	I184
실시예 1	49	47	1.1	2	3
실시예 2	48	44	2.2	4	3
실시예 3	47	41	3.3	6	3
비교 실험예 A	50	47	0	0	3

ENPA: 사토머(Sartomer)로부터 입수한 에톡실화된 노닐 페닐 아크릴레이트 SR504
 나노크릴 XP 21/1306: 한세 케미 아게로부터 입수한 실리카; BUEA(CL1039) 중의 약 20 nm SiO₂ 입자 (50/50 중량/중량); $\eta = 250$ mPa.s.
 BUEA: UCB/사이텍 케미칼스로부터 입수한 부틸 우레탄 에틸 아크릴레이트 CL1039
 I184: 시바 스페셜티 케미칼스로부터 입수한 이르기큐어 184
 * 실리카 입자의 부피%는 실리카 입자의 중량% 및 밀도로부터 계산하였다. 실리카 입자의 밀도는 이 물질의 10 cm²의 중량을 측정하고 BUEA의 밀도를 측정하여 나노크릴 XP 21/1306(50 중량%의 실리카를 함유함)의 밀도를 측정함으로써 계산하였다: 나노크릴 XP 21/1306의 밀도: 1.37 g/ml, BUEA의 밀도: 1.05 g/ml, 실리카 입자의 밀도: 1.97 g/ml

[0133] 실시예 1 내지 3 및 비교 실험예 A의 평형 탄성계수 및 캐비티화 강도

[0134]

	평형 탄성계수(MPa)	캐비티화 강도(MPa)
실시예 1	0.61	1.1
실시예 2	0.66	1.3
실시예 3	0.69	1.9
비교 실험예 A	0.52	1.0

[0135] 상기 결과는 일차 코팅물 중의 나노크릴 XP 21/1306 입자의 존재가 평형 탄성계수에서의 한정된 증가만을 초래 하면서 캐비티화 강도를 크게 증가시킴을 보여준다.