

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開平4-223406
(43) 公開日 平成4年(1992)8月13日

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
G 0 2 B 6/00 3 9 1 7036-2K
C 0 8 G 73/10 N T E 8830-4 J

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-413951 (22) 出願日 平成2年(1990)12月26日	(71) 出願人 000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 (72) 発明者 佐々木 重邦 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内 (72) 発明者 松浦 徹 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内 (72) 発明者 安藤 慎治 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内 (74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名) 最終頁に続く
--	---

(54) 【発明の名称】 耐熱性プラスチック光ファイバ

(57) 【要約】

【目的】 高温条件でも使用することができる耐熱性プラスチック光ファイバを提供する。

【構成】 光ファイバのコア又はクラッド、あるいはその両方にフッ素化ポリイミドを用いる。

【効果】 本発明による耐熱性プラスチック光ファイバは、耐熱性に優れ、かつ長波長での光損失が小さい。

1

2

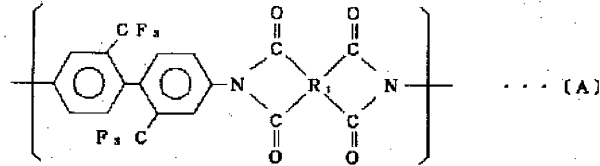
【特許請求の範囲】

【請求項1】 光ファイバのコア又はクラッド、あるいはその両方にフッ素化ポリイミドを用いることを特徴と*

*する耐熱性プラスチック光ファイバ。

【請求項2】 該フッ素化ポリイミドが、下記一般式

〔A〕：



(式中R₁は4価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有するポリイミド、その共重合体又は混合物である請求項1に記載の耐熱性プラスチック光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光透過性と耐熱性に優れたプラスチック光ファイバに関するものであり、特にプラスチックとしてポリイミドを用いた耐熱性プラスチック光ファイバに関する。

【0002】

【従来の技術】情報量の飛躍的な増大と情報の多様化に対応できる通信技術として、現在光通信方式の研究開発が活発に行われ、一部が実用化されている。この光通信の伝送媒体としては極低損失石英光ファイバが、長距離伝送用として実用化されている。

【0003】一方、プラスチックを光ファイバのコアとするプラスチック光ファイバ(POF)も並行して検討されてきた。POFは石英系に比較すると、通信で用いられる長波長領域(波長1.3μm、1.55μm)での光損失値が大きい、精密な屈折率制御が難しいためシングルモードファイバの作製が困難であり、また、機械的強度に劣る、などの欠点のため、長距離の光伝送には適さず、使用されるまでには至っていない。しかし、接続が容易である、曲げに強い、低価格、などの長所を有しているため、光通信端末装置やコンピュータの光リンクなど極低光損失を必要としない短距離の光伝送への適用が進みつつある。従来のPOFには、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレート、ポリスチレンといった可視※

10※領域での透明性に優れた材料が用いられている。またこれらのPOFが持つ欠点を改善する検討として長波長領域での大きな光損失値を改善する試みがなされ、水素を重水素に置き換える方法が提案されている。

【0004】このようにPOFが有する特長を最大限発揮できる用途に限って従来のPOFの使用が検討されている。POFの用途を限定している要因として最も大きなものは、耐熱性に劣るという欠点である。従来のPOFのガラス転移温度は100℃前後であり、実質的な使用温度は、ガラス転移温度以下に限定されている。そのため、自動車のエンジン回りなど耐熱性を必要とする領域への適用は困難であった。

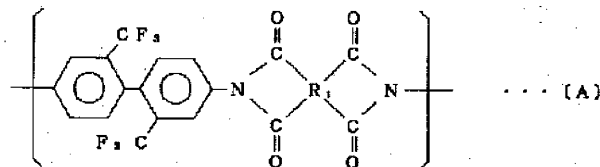
【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術で示したようにこれまでのプラスチック光ファイバの耐熱性は低く、そのため使用が大幅に制限されていた。本発明の目的は、上記課題を解決するため従来のプラスチック光ファイバ用材料に耐熱性を持たせることにより、高温条件でも使用することができる耐熱性プラスチック光ファイバを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は耐熱性プラスチック光ファイバに関する発明であって、光ファイバのコア又はクラッド、あるいはその両方にフッ素化ポリイミドを用いることを特徴とする。

【0007】本発明の耐熱性プラスチック光ファイバに用いるフッ素化ポリイミドの例としては、下記的一般式〔A〕：



(式中R₁は4価の有機基を示す)で表される繰返し単位を有するポリイミド、その共重合体又は混合物がある。

【0008】従来の技術で説明したように、これまでのプラスチック光ファイバに用いられていたコア、クラッド材料は可視光での透明性に優れているか否かの観点で材料を選択しているため、耐熱性については考慮されて

50 おらず、したがって十分な耐熱性を有する材料は用いられていなかった。耐熱性が極めて優れている材料としては、ポリイミドが知られている。このポリイミドは300~400℃でも十分使用可能である反面、可視光での光透過率は低く、目で見て黄土色、又は茶色系統の色がついていた。このような材料であるのでプラスチック光ファイバに使用することは考えられていなかった。本発

明者らは、通信用の光（波長1.3 μm 、1.55 μm ）を伝送するプラスチック光ファイバ用材料を根本から検討し直した結果、ポリイミドもプラスチック光ファイバ用材料として使用可能であることを明らかにした。すなわちポリイミドの着色は、イミド環を中心とした共鳴構造に起因する電子遷移吸収により引起されるものであることをつきとめた。この吸収は可視光から1.0 μm 程度までは、光透過率を減少させる大きな原因となるが、1.3 μm 、1.55 μm の通信用の光には大きな悪影響は与えないことが分かった。このような耐熱性プラスチック光ファイバによれば、プラスチック光ファイバのコア又はクラッド、あるいはその両方にポリイミドを用いたため、プラスチック光ファイバの耐熱性を格段に向上させることができる利点がある。

【0009】更にポリイミドの長波長領域の光透過性の向上について鋭意検討した結果、ポリイミドの化学構造中の炭素-水素結合を炭素-フッ素結合に置き換えたフッ素化ポリイミドは、長波長領域の光における光透過性が向上するという事実を見出した。ポリイミドの長波長領域での光の吸収は、主に炭素-水素結合の伸縮振動の高調波吸収とポリイミドに溶存している不純物の水に起因する吸収が原因であることを突き止め、ポリイミドをフッ素化ポリイミドに置き換えることにより、炭素-水素結合の数を減らし、また吸水性を低減できたため長波長領域での光透過性を向上できたものである。このような本発明の耐熱性プラスチック光ファイバによれば、プラスチック光ファイバのコア又はクラッド、あるいはその両方にフッ素化ポリイミドを用いたため、プラスチック光ファイバの耐熱性を格段に向上させることができ、かつこれまでのポリイミドに比較して長波長領域での光透過性を向上させることができる利点がある。

【0010】更にフッ素化ポリイミドの化学構造と光透過性の関係を鋭意検討した結果、フッ素化ポリイミドの化学構造を前記の一般式〔A〕で表される繰返し単位を有するポリイミド、その共重合体又は混合物を用いることにより、更に可視光から長波長領域までの広い範囲で光透過性を向上させ得る事実を見出した。すなわち上記のフッ素化ポリイミドは、2つのトリフルオロメチル基の導入により、ポリイミドの共鳴構造が弱まり、紫外領域の電子遷移吸収が低減して、可視領域での透明性が発現した。このことにより可視領域での光透過率の向上はもちろん長波長領域でも電子遷移吸収の影響が少なくなり光透過率は向上した。このような本発明の耐熱性プラスチック光ファイバによれば、プラスチック光ファイバのコア又はクラッド、あるいはその両方に上記のフッ素化ポリイミドを用いたため、プラスチック光ファイバの耐熱性を格段に向上させることができ、かつこれまでのポリイミドに比較し可視から長波長領域までの光透過性を向上させることができる利点がある。

【0011】本発明において用いるポリイミドは、ジア

ミン成分とテトラカルボン酸成分との反応で得る。ジアミン成分としては例えば、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、などがある。またフッ素化ジアミンとしては、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニレンジアミン、2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニレンジアミン、ビス（2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル）スルフィド、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、ビス（2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル）エーテル、ジアミノベンゾトリフルオリド、ビス（トリフルオロメチル）フェニレンジアミン、ジアミノテトラ（トリフルオロメチル）ベンゼン、ジアミノ（ペンタフルオロエチル）ベンゼン、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス（アミノフェノキシ）ジ（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（アミノフェノキシ）テトラキス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス〔（トリフルオロメチル）アミノフェノキシ〕ベンゼン、ビス〔（トリフルオロメチル）アミノフェノキシ〕ビフェニル、2, 2'-ビス（アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス〔（アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、などである。これらを単独、あるいは混合物として使用できる。

【0012】またテトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸、及びその酸無水物、塩、エステル等を挙げることができるが、特に酸二無水物が好ましい。テトラカルボン酸としては、例えばピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル、ビス

(3, 4-ジカルボキシフェニル) チオエーテル、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン、等が挙げられる。またフッ素化テトラカルボン酸としては、例えば、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物、トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1, 4-ジ (トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、1, 4-ジ (ペンタフルオロエチル) ピロメリット酸二無水物、ヘプタフルオロプロピルピロメリット酸二無水物、5, 5'-ビス (トリフルオロメチル) -3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、5, 5'-ビス (トリフルオロメチル) -3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5, 5'-ビス (トリフルオロメチル) -3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ベンゼン、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ビフェニル、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ジフェニルエーテル、ビス (ジカルボキシフェノキシ) (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス (ジカルボキシフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス (ジカルボキシフェノキシ) テトラキス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス (ジカルボキシフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、ビス (ジカルボキシフェノキシ) テトラキス (トリフルオロメチル) ビフェニル、1, 4-ジフルオロピロメリット酸、等が挙げられる。これらを単独、あるいは混合物として使用できる。

【0013】本発明においては、前記ジアミン成分及びテトラカルボン酸成分の少なくとも一方にフッ素を含有する成分を使用する。ただし、ポリイミド共重合体又は混合物の場合には、少なくとも1成分がフッ素化ポリイミドであればよい。

【0014】本発明に使用するフッ素化ポリイミド、その共重合体又は混合物の前駆体であるポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたテトラカルボン酸二無水物とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸二無水物を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸二無水物のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。

【0015】本発明の耐熱性プラスチック光ファイバを

でも、またフッ素化ポリイミドが溶媒に可溶な場合はフッ素化ポリイミド溶液でもよい。このドープの濃度は5~40重量%、好ましくは10~25重量%であることが好ましく、また前記ポリマー溶液の回転粘度 (25℃) は、50~5000ポアズであることが好適である。

【0016】ドープ液からファイバの製造は通常の湿式紡糸法などを用いることができる。すなわちノズルから吐出してファイバ状とされたドープ液は、一旦空気層を通過した後凝固浴に導かれ、その後乾燥硬化させて、光ファイバを得る。

【0017】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0018】実施例1

セバラブルフラスコに2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -ヘキサフルオロプロパン二無水物8.8g (0.2mol)と2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル64.0g (0.2mol)、及びm-クレゾール1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温でかくはんし溶解した後180℃で5時間反応させた。次いで反応液をメタノール中に投入し、生成した固形物をミキサーで粉碎した。この固形物をメタノールで十分洗浄した後真空下100℃で一昼夜乾燥し、ポリイミド粉末を得た。このポリイミドをN, N-ジメチルアセトアミドに溶かし、10wt%のドープ液を得た。この溶液の粘度は約80ポアズであった。このドープ液を湿式紡糸装置のノズルホルダーに仕込み、3kg/cm²の窒素圧力でノズルよりフィラメント状に押出した。次に空気層、メタノール凝固層を通過させた後窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分加熱キュアし、コア層のみのファイバを得た。このファイバの直径は約50μm、熱分解温度は569℃、波長1.3μmでの光損失は0.1dB/cm²であった。

【0019】実施例2

三角フラスコにピロメリット酸二無水物43.6g (0.2mol)と2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル64.0g (0.2mol)、及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMA) 1000gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間かくはんし、ポリアミック酸のDMA溶液を得た。この溶液の粘度は約90ポアズであった。このドープ液を湿式紡糸装置のノズルホルダーに仕込み、3kg/cm²の窒素圧力のノズルよりフィラメント状に押出した。次に空気層、メタノール凝固層を通過させた後窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、更に350℃で1時間加熱キュアし、コア層のみのファイバを得た。このファイバの直径は約100μm、熱分

7

解温度は610℃、波長1.3 μmでの光損失は0.15 dB/cmであった。

【0020】実施例3

実施例2のピロメリット酸二無水物0.2 molの代わりにピロメリット酸二無水物0.1 molと2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物0.1 molを使用し、同様の方法でコア層のみのファイバを作製した。このファイバの直径は約100 μm、熱分解温度は541℃、波長1.3 μmでの光損失は0.12 dB/cmであった。

【0021】実施例4

実施例2で作製したファイバをコア層としてその外側に実施例3で作製したポリアミド酸溶液を用いてクラッド層を形成し、コア層、クラッド層ともポリイミドの光ファイバを作製した。コア層の直径は100 μm、クラッド層を含めたファイバ全体の直径は700 μmであった。また波長1.3 μmでの光損失は0.10 dB/cm、コア層とクラッド層の屈折率差は0.44%であった。

【0022】実施例5

実施例3で作製したファイバをコア層としてその外側に実施例1で作製したポリイミド溶液を用いてクラッド層

8

を形成し、コア層、クラッド層ともポリイミドの光ファイバを作製した。コア層の直径は100 μm、クラッド層を含めたファイバ全体の直径は700 μmであった。また波長1.3 μmでの光損失は0.08 dB/cm、コア層とクラッド層の屈折率差は1.7%であった。

【0023】実施例6

実施例4のコア層とクラッド層を用いて、コア層の直径が50 μm、クラッド層を含めたファイバ全体の直径が0.5 mmの光ファイバを作製した。波長1.3 μmでの光損失は0.09 dB/cmであった。

【0024】実施例7

実施例6においてコア層の直径が0.5 mm、クラッド層を含めたファイバ全体の直径が1.0 mmの光ファイバを作製した。波長1.3 μmでの光損失は0.10 dB/cmであった。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように本発明の耐熱性プラスチック光ファイバは長波長での光損失が小さくかつ耐熱性に優れているため、従来プラスチック光ファイバで使用できなかった高温状況下でも長波長領域の通信に使用できるという利点がある。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 山本 二三男

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内