

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2940645号

(45)発行日 平成11年(1999) 8月25日

(24)登録日 平成11年(1999) 6月18日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 B 6/00

C 0 8 G 73/10

識別記号

3 9 1

F I

G 0 2 B 6/00

C 0 8 G 73/10

3 9 1

請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-122988

(22)出願日

平成3年(1991)4月26日

(65)公開番号

特開平4-328503

(43)公開日

平成4年(1992)11月17日

審査請求日

平成9年(1997)10月29日

(73)特許権者 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(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

(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

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

(74)代理人

弁理士 中本 宏 (外2名)

審査官 福田 聡

最終頁に続く

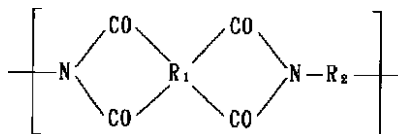
(54)【発明の名称】 耐熱性プラスチック光ファイバ

1

(57)【特許請求の範囲】

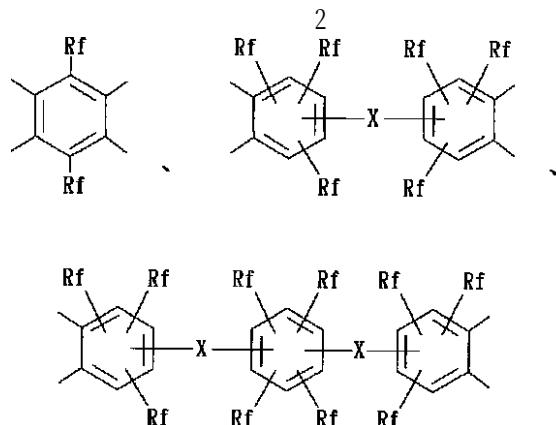
【請求項1】 光ファイバのコア又はクラッドあるいはその両方が、下記一般式(化1)：

【化1】



〔式中R₁ は下記式(化2)：

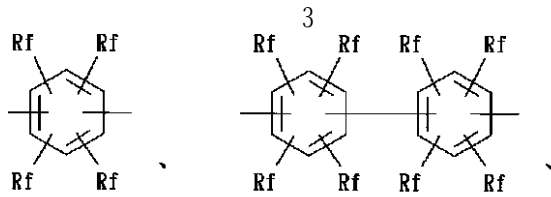
【化2】



10

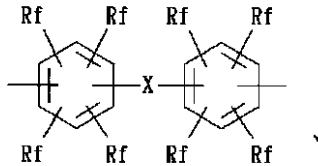
で表される基のうちのいずれかの基、R₂ は下記式(化3)：

【化3】

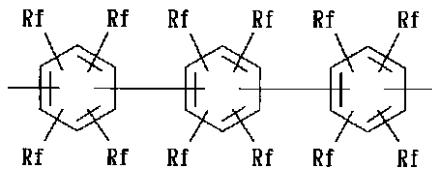


＊で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中 R f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、X は下記式 (化 4) :

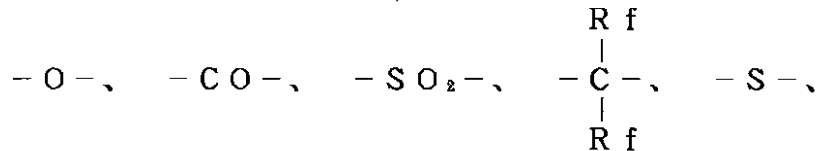
【化 4】



10



＊



(ここで式中 R f ' はパーフルオロアルキレン基、n は 1 ～ 10 の数を示す) で表される基のうちのいずれかの基である] で表される繰返し単位を含有するポリイミド、ポリイミド共重合体又はポリイミド混合物を主構成要素とするものであることを特徴とする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】 本発明は近赤外光の中でも特に光通信に使用される波長域 (0. 8 ～ 1. 7 μm) における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。

【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既に実用化されている。一方、透明プラスチックをコアとするプラスチック光ファイバ (以下、POF と略記する) もこれまで並行して検討されてきた。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光領域での透明性に優れたプラスチック材料による POF が上市されている。POF は石英系に比較すると、通信で用いられる近赤外域 (波長 1.

3 μm, 1. 55 μm) 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、耐熱性に劣る、吸水率が高いために環境安定性や信頼性に問題がある、など欠点を有するため、長距離の光通信には適さないとされてきた。特に耐熱性の欠如 (使用最高温度 100℃以下) は信頼性の低下を意味するため、通信用途には敬遠されてきた。しかし、持続が容易である、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通信への適用が進みつつある。また POF の欠点とされてきた近赤外域での高い光透過損失や耐熱性、吸水性などは、プラスチックに本質的なものではなく、非晶質の耐熱性高分子にできるだけ多くのフッ素原子を導入することで改善できることが知られており、光通信に適用可能な光ファイバの開発が望まれている。本発明者らは特願平 2-413951 号明細書において、耐熱性に優れるポリイミドにフルオロアルキル基を導入したフッ素化ポリイミドを用いることによって、熱分解温度 500℃以上、波長 1. 3 μm における光損失値 0. 2 dB/cm 以下となる耐熱性 POF が作成できることを示した。この耐熱性 POF は、波長 1. 3 μm、1. 55 μm が共に光透過損失の低い箇所に位置しているため、従来の POF を大きく下回る損失値を示している。しかし 1. 65 μm、1. 4

30

40

50

5

0 μmにはフェニル環C-H結合の伸縮振動の第2次高周波及び第2次高周波と変角振動の結合波に由来する大きな吸収ピークが存在するため、1. 5 5 μm、1. 3 μmにはそれらの「すそ」がわずかにかかって、損失の増大を引起している。また光通信における試験光（プローブ光）として予定されている波長1. 6 5 μmの光は上述の理由でほとんど透過しない。

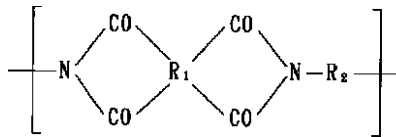
【0003】

【発明が解決しようとする課題】すなわち光通信用の近赤外光を伝送するPOFとして用いるプラスチック材料には、炭素－水素結合の存在に基づく大きな光損失という問題があった。本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は十分な耐熱性があり、近赤外光に対して光透過損失の非常に少ないPOFを提供することにある。

【0004】

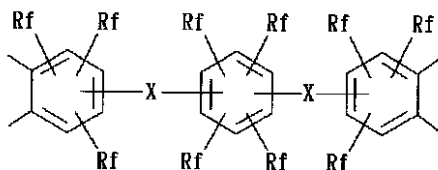
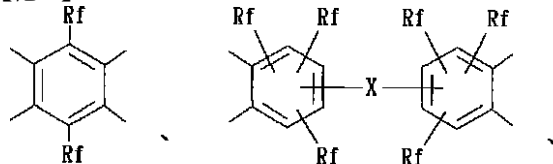
【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は耐熱性プラスチック光ファイバに関する発明であって、光ファイバのコア又はクラッドあるいはその両方が、下記一般式（化1）：

【化1】

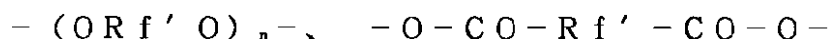
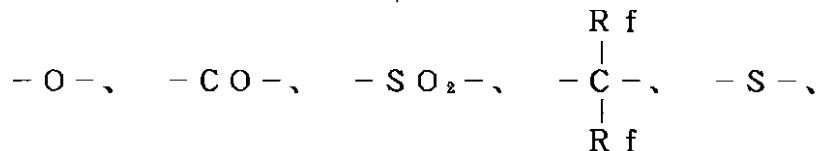


〔式中R₁は下記式（化2）：

【化2】



*



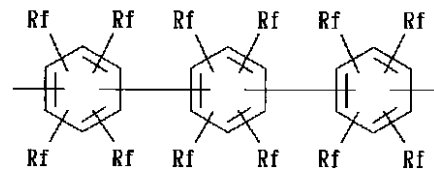
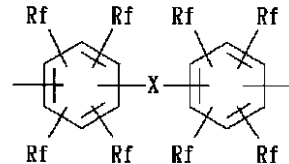
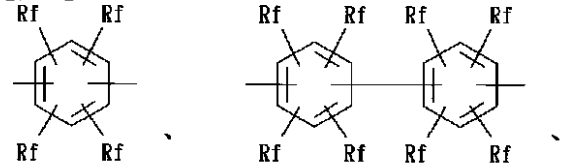
（ここで式中Rf'はパーフルオロアルキレン基、nは1～10の数を示す）で表される基のうちのいずれかの基である〕で表される繰返し単位を含有するポリイミ

50

6

*で表される基のうちのいずれかの基、R₂は下記式（化3）：

【化3】



で表される基のうちのいずれかの基であり、ここで式中Rfはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記式（化4）：

【化4】

ド、ポリイミド共重合体又はポリイミド混合物を主構成要素とするものであることを特徴とする。

【0005】本発明者らは、特願平2-256843号

明細書において、ポリイミド中の炭素に結合するすべての1価元素を水素以外の1価元素（重水素あるいはハロゲン）とすることによって、近赤外域での最大の光損失原因であるC-H結合に基づく振動吸収を無くし、十分な耐熱性（熱分解開始温度400℃以上）を持たせることができると共に、置換する1価元素としてフッ素が特に有効であることを示した。本発明者らは、引続き種々のフッ素置換ポリイミドや重水素置換ポリイミドの近赤外域における光吸収特性に検討を加えた結果、水素に代る1価元素としてすべてフッ素を用いた場合には、重水素の場合に残る近赤外域の吸収ピークがほとんど観測されず、また吸水性も大きく低下して、環境安定性、経時安定性が大幅に向上することを見出した。またこの全フッ素化ポリイミドは極性溶媒に可溶となる場合が多いため、従来の耐熱性POFと同様の作製条件が適用できることが合せて明らかとなった。

【0006】本発明の全フッ素化ポリイミドを製造する時に使用するテトラカルボン酸又はその誘導体としては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、ヘキサフルオロ-3, 3' (又は4, 4')-オキシビスフタル酸等が挙げられる。この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物である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等の製造方法は特願昭63-165056号明細書に記載されている。

【0007】また本発明に用いることのできるジアミンの例としては、分子内のアミノ基を除くアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、又はパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよく、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3,

5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、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、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルホン、ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル等が挙げられる。

【0008】本発明に使用する全フッ素化ポリイミド前駆体である全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は、通常10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成分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、テトラカルボン酸成分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成分のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。

【0009】本発明の耐熱性プラスチック光ファイバを作製するためのドープ液としては、ポリアミド酸の溶液でも、またポリイミドが溶媒に可溶な場合はポリイミド溶液でもよい。このドープ液の濃度は5~40重量%の範囲で可能であるが、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。ドープ液からの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。

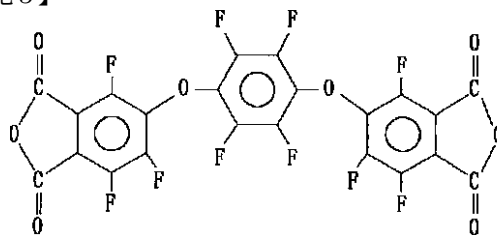
【0010】

【実施例】以下、いくつかの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。

【0011】実施例1

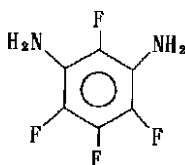
セパラブルフラスコに以下の構造式(化5)を持つ1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物:

【化5】



11. 644 g (0.02 mol) と以下の構造式(化6)で示される2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン:

【化6】

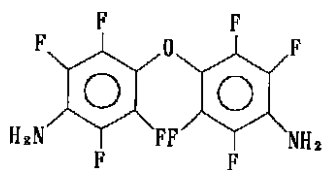


3. 602 g (0.02 mol)、及びm-クレゾール100 gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温でかくはんし溶解した後180℃で5時間反応させた。次いで反応液をメタノール中に投入し、生成した固形物をミキサーで粉碎した。この固形物をメタノールで十分洗浄した後、真空下100℃で一昼夜乾燥し、全フッ素化ポリイミドの粉末を得た。このポリイミドをN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に溶かし、10wt%のドープ液を得た。この溶液の粘度は約80ポアズであった。このドープ液を湿式紡糸装置のノズルホルダーに仕込み、3kg/cm²の窒素圧力でノズルよりフィラメント状に押出した。次に空気層、メタノー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。このファイバは500℃で2時間保持した後も重量減少を起さず、直径は約50 μm、波長1.3 μmでの光損失は0.1 dB/cm以下であった。

【0012】実施例2

三角フラスコに1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物11.644 g (0.02 mol)と、以下の構造式(化7)で示されるビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル:

【化7】



6.883 g (0.02 mol)、及びDMAc100 g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DMAc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、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。このファイバは500℃で2時間保持した後も重量減少を起さず、直径は約10 μm、波長1.3 μmでの光損失は0.1 dB/cm以下であった。

【0013】実施例3

実施例2のビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテルの代りに2,4,5,6-

テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン0.01 mol とビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル0.01 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。このファイバは500℃で2時間保持した後も重量減少を起さず、直径は約100 μm、波長1.3 μmでの光損失は0.1 dB/cm以下であった。

【0014】実施例4

実施例1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、クラッド層とも全フッ素化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0.1 dB/cm以下であった。

【0015】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2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、クラッド層とも全フッ素化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0.1 dB/cm以下であった。

【0016】実施例6

実施例4のコア層とクラッド層を用いて、コア層の直径は50 μm、クラッド層を含めたファイバ全体の直径は0.5mmの光ファイバを作製した。波長1.3 μmでの光損失は0.1 dB/cm以下であった。

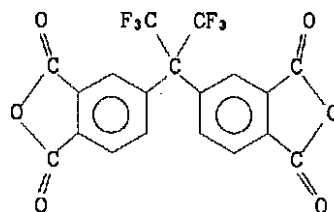
【0017】実施例7

実施例5においてコアの直径が0.5mm、クラッド層を含めたファイバ全体の直径が1.0mmの光ファイバを作製した。波長1.3 μmでの光損失は0.1 dB/cm以下であった。

【0018】比較例1

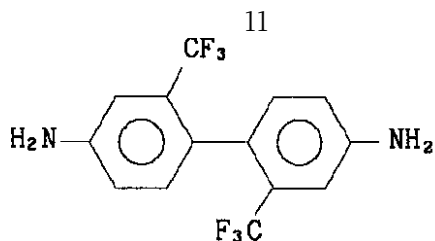
セパラブルフラスコに、以下の構造式(化8)を持つ2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物:

【化8】



8.885 g (20.0 mmol)と以下の構造式(化9)で示される2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル:

【化9】



6. 4 0 5 g (2 0 . 0 mmol) 及び DMA c 8 7 g を加え、以下実施例 1 と同様の方法でコア層のみのファイバを得た。このファイバは 5 0 0 °C で 2 時間保持した後も重量減少を起さず、直径は約 5 0 μm、波長 1 . 3 μm * 10

12

* での光損失は 0 . 1 d B / cm であった。

【 0 0 1 9 】

【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近赤外域での光損失が小さくかつ耐熱性に優れているため、従来のプラスチック光ファイバが使用できなかった高温状況下、あるいは高度の信頼性が要求される条件下でも近赤外光領域での通信用に使用できるという利点があるばかりでなく、これまで適用困難とされてきた中距離の光通信用途へ光プラスチックファイバの適用範囲を広げる可能性を示すものである。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平 4 - 328504 (J P , A)
 特開 平 4 - 328524 (J P , A)
 特許 2737871 (J P , B 2)
 特許 2827059 (J P , B 2)
 特許 2851019 (J P , B 2)
 欧州特許出願公開 480266 (E P , A
 1)

(58) 調査した分野 (Int . Cl . ⁶ , D B 名)

G02B 6/00 391

C08G 73/10