

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 6/00 (2006.01)

C03C 25/48 (2006.01)

C03C 25/24 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610072694.5

[45] 授权公告日 2009年9月30日

[11] 授权公告号 CN 100545685C

[22] 申请日 2001.11.21

[21] 申请号 200610072694.5

分案原申请号 01807036.1

[30] 优先权

[32] 2000.11.22 [33] EP [31] 00204144.0

[73] 专利权人 DSM IP 财产有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 M·J·H·布尔特斯

G·雷克尔斯

P·W·P·V·布莱曼

J·M·H·林森

A·A·M·斯特雷克斯

J·A·范埃克伦

A·G·M·阿贝尔 M·多尔舒

P·A·M·斯特曼

[56] 参考文献

US6215934B1 2001.4.10

US6110593A 2000.8.29

审查员 崔 振

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有  
限责任公司

代理人 肖善强

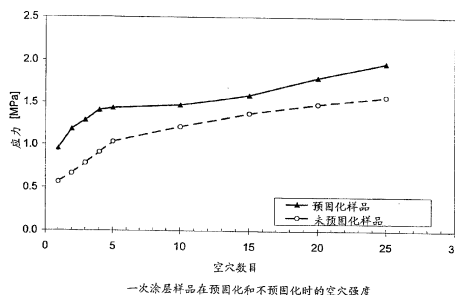
权利要求书 5 页 说明书 33 页 附图 9 页

[54] 发明名称

涂覆的光导纤维

[57] 摘要

本发明涉及包含软的一次涂层的涂层光纤，涉及保护这种玻璃光纤的具有充分强的抗空穴特性的这种一次涂层。具体是，该一次涂层具有在形变率为 0.20/min 测量时开始出现第十个空穴的至少约 1.0MPa 的空穴强度 ( $\sigma_{空穴}^{10}$ )，该空穴强度至少是其 23°C 储能模量的约 1.4 倍。该涂层最好在相对 Mooney 曲线图中显示应变硬化特性，最好具有约 20J/m<sup>2</sup> 或更大的应变能释放率  $G_0$ ，并最好具有低的体积热膨胀系数。本发明还提供一种测量一次涂层空穴强度的方法和设备。



1. 一种涂覆的光纤，其包括玻璃光纤、施加在光纤上的一次涂层和二次涂层，其中所述一次涂层是通过包含下述组分的一次涂层组合物的辐射硬化而获得的：

(A) 相对于涂层组合物总重量，含量为 20~98%重量的至少一种其分子量为 1000 或更高的低聚物，

(B) 相对于涂层组合物总重量，含量为 0~80%重量的一种或多种活性稀释剂，

(C) 相对于涂层组合物总重量，含量为 0.1~20%重量的一种或多种用于引发自由基聚合反应的光引发剂，以及

(D) 0~5%重量的添加剂，

其中总量为 100%重量；

其中所述一次涂层具有 23℃ 储能模量  $E'_{23}$ ，具有 1.2MPa 或更低的平衡模量，以及至少为 1.0MPa 的出现第十个空穴的空穴强度  $\sigma^{10}_{\text{空穴}}$ ，该空穴强度是在形变率为  $0.20\text{min}^{-1}$  时测量的，所述空穴强度为所述 23℃ 储能模量的至少 1.4 倍。

2. 如权利要求 1 所述的光纤，其中所述一次涂层组合物包含至少两种低聚物，所述至少两种低聚物中的一种的平均分子量高于所述至少两种低聚物中的另一种的平均分子量的两倍。

3. 如权利要求 1 所述的光纤，其中所述一次涂层组合物包含至少两种低重均分子量的双官能团丙烯酸酯或多官能团丙烯酸酯活性稀释剂。

4. 如权利要求 1 所述的光纤，其中所述一次涂层组合物包含少于 10%重量的分子量低于 500 的单官能团丙烯酸酯。

5. 如权利要求 1 所述的光纤，其中所述一次涂层组合物包含少于 5%重量的分子量低于 500 的单官能团丙烯酸酯。

6. 如权利要求 4 所述的光纤，其中所述一次涂层组合物包含至少 1%重量的分子量低于 500 的单官能团丙烯酸酯。

7. 如权利要求 1 所述的光纤，其中所述一次涂层组合物包含 5~70%重量的一种或多种活性稀释剂。

8. 如权利要求 1 所述的光纤, 其中所述光纤包括施加在二次涂层上的油墨组合物。

9. 如权利要求 1 所述的光纤, 其中所述二次涂层的体积热膨胀系数  $\alpha_{23}$  至少为  $3.15 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。

10. 一种光纤带, 其包括多个涂覆的光纤, 这些光纤是平行配置的, 并涂有一种或多种基体材料以形成光纤带, 其中该涂覆的光纤是如权利要求 1~9 中任一项所述的光纤。

11. 一种一次涂层组合物, 在固化时该涂层具有 1.2MPa 或更低的平衡模量,  $23^\circ\text{C}$  储能模量  $E'_{23}$  和在  $0.20 \text{min}^{-1}$  形变速率时测量的至少为 1.0MPa 的出现第十个空穴的空穴强度  $\sigma^{10}_{\text{空穴}}$ , 所述空穴强度为所述  $23^\circ\text{C}$  储能模量的至少 1.4 倍, 其中所述一次涂层组合物包括:

(A) 相对于涂层组合物总重量, 含量为 20~98%重量的至少一种其分子量为 1000 或更高的低聚物,

(B) 相对于涂层组合物总重量, 含量为 0~80%重量的一种或多种活性稀释剂, 以及

(C) 相对于涂层组合物总重量, 含量为 0.1~20%重量的一种或多种用于引发自由基聚合反应的光引发剂, 以及

(D) 0~5%重量的添加剂;

其中总量为 100%重量。

12. 如权利要求 11 所述的一次涂层组合物, 其特征在于, 该空穴强度  $\sigma^{10}_{\text{空穴}}$  为  $23^\circ\text{C}$  储能模量的至少 1.5 倍。

13. 如权利要求 11 所述的一次涂层组合物, 其特征在于, 该组合物包括 5~70%重量的一种或多种活性稀释剂。

14. 如权利要求 11~13 中任一项所述的一次涂层组合物, 其特征在于, 该空穴强度  $\sigma^{10}_{\text{空穴}}$  至少为 1.1MPa。

15. 如权利要求 11~13 中任一项所述的一次涂层组合物, 其特征在于, 该组合物包括至少一种交联成份, 该成份在组合物中引入双峰分布。

16. 如权利要求 15 所述的一次涂层组合物, 其特征在于, 所述交联成份是烷氧基化的二元醇二丙烯酸酯。

17. 一种一次涂层, 它是通过包含下述组分的一次涂层组合物的辐射硬化而获得的:

(A) 相对于涂层组合物总重量，含量为 20~98%重量的至少一种其分子量为 1000 或更高的低聚物，

(B) 相对于涂层组合物总重量，含量为 0~80%重量的一种或多种活性稀释剂，以及

(C) 相对于涂层组合物总重量，含量为 0.1~20%重量的一种或多种用于引发自由基聚合反应的光引发剂，以及

(D) 0~5%重量的添加剂；

其中总量为 100%重量；

其中所述一次涂层具有 23°C 储能模量  $E'_{23}$ ，具有 1.2MPa 或更低的平衡模量，以及至少为 1.0MPa 的出现第十个空穴的空穴强度  $\sigma^{10}_{\text{空穴}}$ ，该空穴强度是在形变率为  $0.20 \text{ min}^{-1}$  时测量的，所述空穴强度为所述 23°C 储能模量的至少 1.4 倍。

18. 如权利要求 17 所述的一次涂层，其中所述一次涂层组合物包含 5~70%重量的一种或多种活性稀释剂。

19. 如权利要求 17 所述的一次涂层，其中所述涂层在单轴张力测试中进行测量和在相对 Mooney 曲线图中表示时显示出一曲线，该曲线在应变  $\lambda$  增加（或  $1/\lambda$  降低）时增加，并且该曲线的至少一部分的值高于用函数  $f(\lambda)$  计算的值，对于 0.60 或更小的  $1/\lambda$ ，该函数等于：

$$f(\lambda) = a \frac{L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{b}}\right) - \lambda^{\frac{3}{2}} L^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}\sqrt{b}}\right)}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (6)$$

其中， $a=0.94$ ， $b=11.20$ 。

20. 如权利要求 17 所述的一次涂层，其中所述涂层在单轴张力测试中进行测量和在相对 Mooney 曲线图中表示时显示出一曲线，该曲线在应变  $\lambda$  增加（或  $1/\lambda$  降低）时增加，并且该曲线的至少一部分的值高于用函数  $f(\lambda)$  计算的值，对于 0.60 或更小的  $1/\lambda$ ，该函数等于：

$$f(\lambda) = a \frac{L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{b}}\right) - \lambda^{\frac{3}{2}} L^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}\sqrt{b}}\right)}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (6)$$

其中,  $a=0.86$  和  $b=9.85$ 。

21. 如权利要求 17 所述的一次涂层, 其中所述涂层在单轴张力测试中进行测量和在相对 Mooney 曲线图中表示时显示出一曲线, 该曲线在  $1/\lambda$  降低时增加, 并且该曲线的至少一部分的值高于用函数  $f(\lambda)$  计算的值, 对于  $0.60$  或更低的  $1/\lambda$ , 该函数等于:

$$f(\lambda) = a \frac{L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{b}}\right) - \lambda^{\frac{3}{2}} L^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}\sqrt{b}}\right)}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (6)$$

其中,  $a=1.17$ ,  $b=15.0$ , 并且其中所述涂层具有在应变速率为  $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  或更低时测量的应变能释放率  $G_0$ , 该应变能释放率  $G_0$  高于  $55.0 - 24.0 \times E_{\text{平衡}}$ 。

22. 如权利要求 17~21 中任一项所述的一次涂层, 其特征在于, 所述涂层具有至少  $20 \text{ J/m}^2$  的应变能释放率  $G_0$ , 该应变能释放率是在应变速率为  $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  或更低时测量的。

23. 如权利要求 17~21 中任一项所述的一次涂层, 其特征在于, 所述的一次涂层组合物包括至少一种交联成份, 该交联成份在该组合物中引入双峰分布。

24. 如权利要求 23 所述的一次涂层, 其特征在于, 所述交联成份是烷氧基化的二元醇二丙烯酸酯。

25. 如权利要求 17~21 中任一项所述的一次涂层, 其特征在于, 所述涂层的计算的体积热膨胀系数  $\alpha_{23}$  为  $6.85 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  或更低。

26. 如权利要求 17~21 中任一项所述的一次涂层, 其特征在于, 平衡模量为  $0.9 \text{ MPa}$  或更低。

27. 一种用于玻璃光纤的涂层系统, 其包括如权利要求 17~21 中任一项所述的一次涂层和体积热膨胀系数  $\alpha_{23}$  至少为  $3.15 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

的二次涂层。

28. 如权利要求 27 所述的涂层系统, 其特征在于, 该二次涂层具有的计算的体积热膨胀系数  $\alpha_{23}$  为  $6.85 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低。

29. 一种通过固化一次涂层组合物而制备如权利要求 17 所述的一次涂层的方法, 其包括以下步骤:

(i) 制备所述一次涂层组合物, 该组合物在不用预闪光固化时具有 1.2MPa 或更低的平衡模量和在形变率为  $0.20 \text{min}^{-1}$  时测量的至少为 0.9MPa 的出现第十个空穴的空穴强度  $\sigma_{\text{空穴}}^{10}$ , 所述空穴强度为其 23°C 储能模量  $E'_{23}$  的 1.0 倍或更小, 其中所述一次涂层组合物包含:

(A) 相对于涂层组合物总重量, 含量为 20~98%重量的至少一种其分子量为 1000 或更高的低聚物,

(B) 相对于涂层组合物总重量, 含量为 0~80%重量的一种或多种活性稀释剂, 以及

(C) 相对于涂层组合物总重量, 含量为 0.1~20%重量的一种或多种用于引发自由基聚合反应的光引发剂, 以及

(D) 0~5%重量的添加剂;

其中总量为 100%重量;

(ii) 用第一辐照剂量固化所述组合物, 该剂量包括至少一次紫外光的闪光, 该闪光的总能量为  $5 \sim 50 \text{mJ}/\text{cm}^2$ ; 以及

(iii) 随后用这样的第二紫外剂量固化已预固化的涂层, 使得该预固化的涂层达到其最大可达到的平衡模量的至少 85%。

30. 如权利要求 29 所述的方法, 其特征在于, 所述第一剂量包括至少一次紫外光的闪光, 该紫外光已截断波长低于 260nm 的光。

31. 如权利要求 29 所述的方法, 其特征在于, 所述一次涂层组合物包含 5~70%重量的一种或多种活性稀释剂。

## 涂覆的光导纤维

本申请是 2001 年 11 月 21 日递交的、名称为“涂覆的光导纤维”的中国发明专利申请 No. 01807036.1 (PCT/NL01/00850) 的分案申请。

### 技术领域

本发明涉及包含一次涂层和二次涂层的涂覆的光导纤维、可辐射固化的一次涂层组合物、一次和二次涂层的组合、包含上述涂覆的光纤中至少一根光纤的光纤带以及用于测量光纤上一次涂层的涂层空穴强度的方法和设备。

### 背景技术

因为光纤较脆,容易断裂,所以在光纤上通常涂有可辐射固化树酯成分的涂层材料。已知该光纤的传输特性显著地受到一些特性例如直接与光纤接触的一次涂层材料的模量等的影响。当光纤涂有其平衡模量约为 2Mpa 或更高的一次涂层材料时,该光纤的传送损耗可能增加,因为缓冲效应降低。因此,要求用弹性模量低的材料作一次涂层材料。例如由 Bouten et 等 (J.of Lightwave Technology, Vol.7 April 1989, p. 680-686) 说明的平衡模量为 1.5Mpa 或更低的一次涂层材料是更令人关注的。

在光纤工业中,长期以来需要用这样一种较软的(模量低的)一次涂层来形成较高的抗微弯曲特性,这样可以防止衰减损耗。然而,在应用这种低模量一次涂层时,特别是应用模量低于 1.3Mpa 的一次涂层时,该涂层的强度降低,因而涂层的整体性不稳定。这种涂层在处理涂层光纤或使用该光纤期间容易变脆,造成在涂层中形成缺陷。

在 W099/08975 中形成一种一次涂层,该涂层具有较低的正割模 (<1.5MPa),同时具有很高的断裂张力强度 (>1.5Mpa),据说,这种强度可以长期保护光纤,使其处于安全和稳定状态,同时可以获得极好的传输性能。

但是,这些涂层还需要进一步在强度或整体性方面进行提高,因

为，在使用涂层光纤期间仍出现一些缺点，特别是在时间过程中（在生产、布缆或要埋到地下时）一定会承受极端高的应力和异常温度，在这种情况下涂层光纤仍会出现一些缺陷。在今天，由于拉制光纤速度的增加，造成更快更急剧的冷却，以及弛豫时间的减少，所以此问题变得更为严重。

现在已经发现，平衡模量约为 1.5MPa 或更低的一次涂层涂在玻璃光纤上时，和随后在其上涂上二次涂层（具有更高的玻璃温度  $T_g$ ）时，该一次涂层至少受到以下的应力：在生产加工期间温度降低时，该二次涂层将降低到低于其玻璃温度（ $T_g$ ），并进入玻璃状态，而该一次涂层仍高于其玻璃温度。因此，在温度进一步降低时该一次涂层仍趋向于收缩，但是它被夹在刚性的二次涂层和刚性的玻璃底衬之间。这基本上阻止了一次涂层的收缩作用。这种应力导致一次涂层与玻璃表面松脱，如果粘合力不够大的话，如 King 和 Aloisio 在其题为“聚合物涂层与光纤层离的热机械机理”的论文(J. Electronic Packaging, June 1997, Vol. 119 p. 133-137) 中所述。在涂色或可能在野外布缆期间，该光纤可能循环受到高低温的作用，造成相当大的应力作用在一次涂层上。

现在已证明该应力还导致在涂层中出现缺陷，这些缺陷实施上就是一次涂层本身出现的破裂，这种破裂应当被看作为显著不同于一次涂层和玻璃界面上发生的层离。对于本发明，这种涂层中的缺陷还称作空穴或空穴作用。

## 发明内容

本发明的目的是获得一种涂有一次或二次涂层的光纤，该光纤的一次涂层具有充分高的空穴强度，同时具有较低的模量。

本发明的另一目的是获得一种软的其平衡模量约为 1.5MPa 或更低的一次涂层，该涂层具有充分的抗空穴特性，从而基本上保持没有空穴。

本发明的再一目的是提供一种测量这种空穴强度的方法和设备。

本发明的再一目的是获得一种其平衡模量约为 1.5MPa 或更低并具有低的实际应力水平的一次涂层。

本发明人认识到，在使用期间涂层光纤中软的一次涂层的整体性

取决于其抗空穴特性。

因此，本发明涉及一种涂层光纤，该光纤具有一次涂层，该涂层可以充分地粘接在光纤上，从而将一次涂层-玻璃界面上的层离（或松脱）的发生率降到最小，其中，第二涂层可以充分地粘合在一次涂层上，从而将一次涂层-二次涂层界面上的层离发生率减小到最小，其中上述一次涂层的空穴强度可以充分地将涂层本身的空穴发生率减小到最小。

因此本发明提供了一种涂层光纤，该光纤具有一次涂层，该涂层具有 23℃ 储能模量 ( $E'_{23}$ )，其平衡模量约为 1.5MPa 或更低，其空穴强度至少约为其 23℃ 储能模量 ( $E'_{23}$ ) 的 1.40 倍，但是上述空穴强度的值至少为 1.0MPa，而且对玻璃具有充分的粘合力。

按照本发明，空穴强度现象的适当定义是应力，该应力是在 100  $\mu\text{m}$  的薄层，拉伸速度为 20  $\mu\text{m}/\text{min}$ （或 20%/min）的条件下，在拉伸试验机中测量的在放大约 20 倍时可以看到第十个空穴出现时的应力。

本发明还提供一种涂层光纤，该光纤包括上述一次涂层和二次涂层，该二次涂层的  $T_g$  约为 40℃ 或更高，而其模量（1Hz，23℃ 储能模量  $E'_{23}$ ）约为 400MPa 或更高。

本发明还提供一种一次涂层组合物，该组合物固化时具有上述空穴强度，本发明还提供一种一次涂层，该涂层具有充分大的应变硬化特性，与表现为“理想高斯橡胶”特性的涂层比较，显著增大了一次涂层的抗空穴特性，和/或上述一次涂层具有充分大的应变能释放率 ( $G_0$ )。

另外，本发明提供一种一次涂层，该涂层具有相当低的膨胀系数，同时具有较低的模量和一次-二次涂层系统的膨胀系数的改进组合。

本发明还提供一种测量用作玻璃光纤上一次涂层的涂层的空穴强度的设备以及测量上述涂层的上述空穴强度的方法。

## 附图说明

照片 1 示出空穴强度的测量设备；

照片 2 示出空穴强度测量设备的顶部定位件；

照片 3 示出有空穴的两种一次涂层的样品；

照片 4 示出用于配置样品的测微设备，以便测量空穴强度；

图 1 示意示出测定样品空穴强度的设备；

图 2 示出空穴设备中样品的几何形状；

图 3 示出出现第十个空穴的空穴强度随  $E'_{23}$  的变化曲线；

图 4 示出样品进行预固化 ( $0.96\text{J}/\text{cm}^2+3$  次预固化快速闪光) 和样品不进行预固化 ( $0.93\text{J}/\text{cm}^2$ ) ( $20\%/min$  速度) 时, 一次涂层样品上应力逐渐增加时空穴的数目；

图 5 示出若干一次涂层的相对 Mooney 曲线图。

### 具体实施方式

本发明一次涂层的平衡模量约为  $1.5\text{MPa}$  或更低, 本发明的平衡模量按照 ASTM 标准 D5026-95a 在张紧状态下用 DMTA 测量, 其中该模量按实验部分所述进行测量。应用这种低模量一次涂层导致通过玻璃光纤传输光的抗衰减能力增加。在所谓“非零色散位移的单模光纤”(non zero dispersion shifted single mode optical fibers) 和多模光纤中这种抗衰减性是特别适合的, 因为这些光纤对于由所谓微弯曲引起的衰减非常敏感。

平衡模量优选为  $1.3\text{MPa}$  或更小, 比较好为约  $1.0\text{MPa}$  或更小, 更好为约  $0.9\text{MPa}$  或更小, 最好为约  $0.8\text{MPa}$  或更小。一般说来, 该模量约为  $0.05\text{MPa}$  或更高, 较好约为  $0.1\text{MPa}$  或更高, 更好约为  $0.2\text{MPa}$  或更高, 最好约为  $0.3\text{MPa}$  或更高。

尽管模量低, 但是抗空穴特性 (又称作空穴强度) 应当充分高。本发明现在提供一种一次涂层组合物, 在固化后, 该组合物导致该一次涂层满足上述要求。

本发明还提供一种测量空穴强度的方法和设备, 该空穴强度是在放大 20 倍时可见到确定数目空穴时的应力。对于本发明, 在  $100\mu\text{m}$  厚样品, 拉伸速度为  $20\mu\text{m}/\text{min}$  (或  $20\%/min$ ) 的条件下, 约 20 倍放大能够看到第二、第四或第十空穴时测量的应力。

因此, 可用该方法和设备来设计本发明的一次涂层。

测量本发明涂层空穴强度的设备包括一种组件, 该组件包括:

- (i) 具有第一表面的第一部件；
  - (ii) 具有第二表面的第二部件, 该第二表面对着上述第一表面；
- 上述第一和上述第二部件中的至少一个部件对紫外线是透明的；上述

第一表面可沿垂直于上述第二表面的方向移动；上述第一表面与上述第二表面形成可以接收样品的腔；

(iii) 与上述第一部件或上述第二部件接触的配件；上述配件包括至少一个能够调节上述第一表面或上述第二表面位置的部件，使得上述第一表面或上述第二表面垂直于上述法线运动的方向（见图1）。

图1示意示出用于测定样品（30）空穴强度的设备。该样品具体是紫外线固化材料构成的紫外固化膜。该设备包括张力测试设备，该张力测试设备包括用于固定测试样品的组件。

该张力测试设备包括加载传感器（50），该传感器用于测量沿法线方向将移动板（80）移离固定板（70）所需要的力。加载传感器（50）固定于该固定板（70），板（80）的移动可以用柱子或一组柱子（100）导向。该张力测试设备还包括位移转换器（90），该转换器可以调节板（80）移离固定板（70）的速度。

该组件包括具有第一表面的第一部件（10）和具有面向上述第一表面的第二表面的第二部件（20）。因此，上述加载传感器（50）可以记录沿垂直方向将上述第一表面移向上述第二表面所需要的力，而上述位移转换器可以调节上述第一表面沿法线移离上述第二表面的速度。因此，第一和第二表面一起形成固定样品（30）的区域。第一部件和第二部件中最好至少一个部件用可以透过紫外线的材料制作。在这种技术中，透过紫外线的材料是众所周知的，包括例如石英玻璃。最好至少第二部件（20）用紫外线透明的材料制作。该组件最好能够接收在原位可紫外固化的组合物。

一般来说，第一和第二部件均对裸眼是透明的。该第二部件适合固定于加载传感器（50）。

该组件还包括使第一部件（10）就位于垂直于样品（30）受力方向位置的配件。该配件具有至少一个部件（40），该部件可以相对于移动板（80）位移方向调节第一部件（10）的位置。这种部件可以是例如调节螺钉。该配件优选包括在移动板上的至少两个调节螺钉，较好包括至少三个调节螺钉，最好包括至少三个测微螺钉，以及固装在调节板上的三个硬化刚球。该配件还包括固定于该移动板（80）的环形板（10），该环形板最好这样构成，使得该板具有充分的刚硬度，以尽量减小或消除测试期间对样品测量的任何影响。例如板（80）可

以用硬钢制作。孔穿过板(110)，也穿过移动板(80)，使得样品(30)可以接触上述第一部件(10)的第一表面和上述第二部件(20)的上述第二表面。第一部件(10)固定于或靠在该环形板(110)上。下面说明配件如何相对于板(80)的运动调节第一部件(10)位置的例子：

在操作中，图1所示的调节部件(40)可以是例如调节螺钉如测微螺钉。调节螺钉中的一个螺钉便可使环形板(110)改变与运动方向（或测试期间样品受力方向）所成的角度（或改变倾斜度）。因为第一部件(10)固定于或压靠在该环形板(110)上，所以第一部件(10)也可以改变它与移动板(80)形成的角度（或改变倾斜度）。因此，可以相对于移动板(80)的运动方向调节第一部件的位置。配件优点中的一个优点是能够用它来确保第一部件(10)的上述第一表面的位置垂直于移动板(80)的运动方向。

上述配件最好能够调节位置，使得第一部件和第二部件均垂直于法线运动的方向，或垂直于移动板(80)的运动方向，或换言之，这两个部件是彼此平行的（又称作平行度调节）。

图1所示的设备还包括观测器(60)，该观测器用于在平行于移动板(80)移动方向的方向进行光学观测和/或记录样品(30)的接触表面。这种观测器（或观测设备）(60)可以是任何适合观测与第一或第二表面接触的表面和/或在这些表面之间的样品的设备。该观测器最好包括放大器，例如显微镜、电视摄像机和/或与电视摄像机相接合的显微镜。

本发明还涉及张力测试设备，该测试设备包括如上所述的组件，包括上述组件的上述张力测试设备具有小于约 $0.5\mu\text{m}/\text{N}$ 的弯曲度，优选的弯曲度约为 $0.4\mu\text{m}/\text{N}$ 或更小，更好的弯曲度约为 $0.3\mu\text{m}/\text{N}$ 或更小，最好约为 $0.2\mu\text{m}/\text{N}$ 或更小。

测量空穴强度设备的细节还可以从照片1上看到。具体是，该设备用于测量玻璃光纤一次涂层的空穴强度，并包括具有固定板的张力试验机，具有下端样品部分（第二部件(20)）的加载传感器固定于该固定板，该设备还选择性包括位移转换器，还包括移动板和顶部定位件，顶部样品部分（第一部件(10)）或下部样品部分（第二部件(20)）装有调节样品平行度的设备，使样品垂直于法线运动方向（见照片2），该设备还具有显微镜，最好还具有装在上述顶板（移动板）

上的记录器。该设备的总的安装弯曲量小于约  $0.5 \mu\text{m}/\text{N}$ （见上述优选范围），其中上述顶部和下部样品部分的厚度约为  $2\text{mm}$  或更大，较好为约  $3\text{mm}$  或更大，最好为约  $4\text{mm}$  或更大。

本发明的测量空穴强度的方法包括以下步骤：

(i) 制造样品的方法是，处理最好至少一个是石英板的两个板（各个板的厚度至少为  $5\text{mm}$ ），将液体涂料加在两个板之间，厚度在  $10\sim 300 \mu\text{m}$  之间，加在一定的区域上，然后用紫外线辐射剂量固化上述涂层，处理该两个板，使得板和已固化涂层之间充分粘合以致在松脱开始之前形成空穴；

(ii) 然后将样品放置在具有显微镜的张力实验设备中，使得可以基本上达到总的张力实验设备的平行对齐以及合格弯曲量；

(iii) 对上述样品上进行形变实验，同时通过显微镜测量在一定放大倍数下开始看到确定数目空穴时的力；以及

(iv) 用上述力除以涂层面积计算应力，并报告对应上述空穴的上述应力。

该涂层最好用紫外辐射剂量固化，使得该涂层达到其平衡模量的至少  $85\%$ （达到至少  $90\%$  较好，最好至少达到  $95\%$ ）。最好用约  $1\text{J}/\text{cm}^2$  的紫外辐射剂量固化该涂层。

“松脱”表示在涂层和板之间界面上的界面破损。两个板的处理优选地包括用含有硅烷类偶联剂的硅烷溶液处理表面。更优选地是，首先用碳化硅粉精细抛光表面，最优选地是按照下面 A2 节所述的测试方法进行处理。

按照本发明的优选实施例，测量空穴强度的方法包括以下步骤：

(i) 通过以下步骤制造样品：

(a) 清洗两个板，该板优选为玻璃板或石英板，最好其中至少一个板为石英板，每个板最好具有至少  $5\text{mm}$  的厚度；

(b) 加工上述板的表面，最好使这些表面被粗加工；

(c) 用硅烷类偶联剂处理这些表面；

(d) 在两个板之间在至少  $0.1\text{cm}^2$  的面积上涂上涂层材料，最好在至少  $0.2\text{cm}^2\sim 1\text{cm}^2$  面积上涂上涂层材料，涂层的厚度在  $10\sim 300 \mu\text{m}$  之间，最好约为  $100 \mu\text{m}$ ；以及

(e) 用紫外线固化上述涂层，紫外线剂量约为  $1\text{J}/\text{cm}^2$ ；

(ii) 将样品放置在张力实验机上, 该张力实验机装有显微镜, 最好装有摄像记录仪;

(iii) 进行形变实验, 速度为  $0.05\sim 1.00\text{min}^{-1}$ , 更好为  $0.1\sim 0.5\text{min}^{-1}$ , 最好为  $0.15\sim 0.25\text{min}^{-1}$ , 同时通过显微镜放大 20 倍, 测量在开始见到确定数目空穴时的力;

(iv) 用上述力除以上述面积计算应力, 记录对应上述空穴的上述应力。

照片 3 示出空穴测量中一次涂层 A 和 B 两个样品上空穴的出现数随所加的力的变化。取决于一次涂层, 该空穴可具有不同的形状。涂层 A 显示出气泡状的空穴, 而涂层 B 显示出条形的空穴。

最好在测量期间通过摄像样品进行测量。可以对  $100\ \mu\text{m}$  厚的涂层进行这种测量, 可以用  $20\ \mu\text{m}/\text{min}$  的拉伸速度以获得  $0.20\text{min}^{-1}$  的形变率。该形变率由拉伸速度除以层厚度确定。

在空穴强度测量中, 最好取开始看到第二、第四或第十个空穴的应力作为涂层的空穴强度。在本发明中, 采用第十个空穴作测量点。

对一次涂层样品在形变率为  $0.20\text{min}^{-1}$  的条件下进行测量时, 出现第十个空穴的空穴强度 ( $\sigma^{10}_{\text{空穴}}$ ) 最好是  $1.0\text{MPa}$  或更高, 该一次涂层样品已经按照实验部分详细说明的方法进行制备, 该空穴强度最好是至少为上述一次涂层的  $23^\circ\text{C}$  储能模量 ( $E'_{23}$ ) 的 1.4 倍 (见图 3)。

因此本发明涉及一次涂层组合物, 该组合物在固化后的平衡模量约为  $1.5\text{MPa}$  或更低, 而在形变率为  $0.20\text{min}^{-1}$  条件下出现第十个空穴的空穴强度 ( $\sigma^{10}_{\text{空穴}}$ ) 至少约为  $1.0\text{MPa}$ , 上述空穴强度至少约为上述  $23^\circ\text{C}$  储能模量 ( $E'_{23}$ ) 的 1.4 倍。该空穴强度较好是至少约为储能模量的 1.5 倍, 最好是至少约为储能模量的 1.6 倍。

如下面将详细说明的, 可以用若干种方法达到这一点。一种方法是将应变硬化 (strain hardening) 引入到材料中, 例如将双峰态 (bimodality) (或多峰态 (multimodality)) 引入到系统中, 或在应变条件下进行结晶。另外一种方法是, 利用二步固化工艺增加抗空穴特性, 这种二步固化法包括首先用低辐射剂量进行预固化的步骤。

作用在一次涂层 (实际使用) 上的应力还取决于二次涂层。另外, 应力作用的时间也发生作用, 因为弛豫可以减小应力。后者已由例如 Reddy 等在 1993 Proc. of the 42<sup>nd</sup> WCS p. 386-392 中证明, 较高模量

和较高  $T_g$  的二次涂层将造成较大的应力作用在一次涂层上。因此，第十个空穴出现的一次涂层的空穴强度  $\sigma_{\text{空穴}}^{10}$  优选约为 1.1MPa 或更大，更好约为 1.2MPa 或更大，最好约为 1.3MPa 或更大。

本发明还涉及涂层的光导纤维，该光导纤维包括玻璃光纤、涂在上面的一次涂层、二次涂层以及随后选择性涂在上面的油墨组合物，其中一次涂层如上所述。

为了提高一次涂层的抗空穴出现的特性，两个特征似乎是很重要的。涂层最好应当具有应变硬化特性，而且该涂层最好应当具有某种应变能释放率 (Go)。

应变硬化可以由张力实验中得到的偏离“理想橡胶”曲线的应力-应变曲线中涂层特性确定，如下面说明的。可以利用应力-应变曲线测量应变硬化性，最好用相对 Mooney 曲线图中的曲线确定 (见图 5)，如下面所述。

相对 Mooney 曲线图可以用下面方法绘制：基本测量是力-位移曲线，按照 ISO37 标准进行测量，测量条件是速度为 5mm/min，较好为 50mm/min，最好为 500mm/min。在较高速度时，更能可靠地测量材料的效果，特别是在应变硬化特性仅出现在较高应变时。根据这些测量可以按照公式 (1) 计算工程应力：

$$\sigma_E = \frac{F}{A} \quad (1)$$

其中  $F$  是力，而  $A$  是样品的初始横截面积。

应变  $\lambda$  用公式 (2) 计算：

$$\lambda = \frac{l}{l_0} \quad (2)$$

式中  $l_0$  是初始长度，而  $l$  是实验样品棱柱形区域的实际长度。

现在可以根据此工程应力按照“弹性体和橡胶弹性” (J. E. Mark and J. Lal, 1982, ACS Symposium Series 193, American Chemical Society Washington DC) 的说明计算 Mooney 应力  $\sigma_M$ ：

$$\sigma_M = \frac{\sigma_E}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (3)$$

画出  $\sigma_M$  对  $1/\lambda$  的曲线便可得到 Mooney 曲线图。应变硬化材料显示出在  $1/\lambda$  的值较低时该相对 Mooney 应力增加。相反，理想橡胶材料没有显示出在  $1/\lambda$  较低值时相对 Mooney 应力的这种增加。因为，理想橡胶材料的工程应力由以下公式（4）决定：

$$\sigma_E = E \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (4)$$

式中  $E$  是平衡模量，理想橡胶材料的 Mooney 应力  $\sigma_M$  在增加应变  $\lambda$  时仍保持等于  $E$ 。

应变硬化材料的行为像一个有限的可伸长弹簧。它在初始较小的应变条件下显示出线性弹性特性，但在进一步增加应变时，其拉伸量出现极限值，从这一值开始，为了进一步拉伸材料，需要更高的应力，因此对于空穴的出现和长大需要更大的应力。在相对 Mooney 的曲线图中，可以通过应变  $\lambda$  增加时相对 Mooney 应力急剧增加看出这一点。

为了能够比较不同的材料，还可以应用相对 Mooney 应力。该相对 Mooney 应力  $\sigma_{rM}$  确定如下。首先确定， $1/\lambda \leq 0.8$  时  $\sigma_M$  的最小值，该最小值可表示为  $\sigma_{M,\min}$ 。然后利用下式计算相对 Mooney 应力：

$$\sigma_{rM} = \frac{\sigma_M}{\sigma_{M,\min}} \quad (5)$$

画出  $\sigma_{rM}$  对  $1/\lambda$  的曲线便可得到相对 Mooney 曲线图。

可利用相对 Mooney 曲线图中的  $f(\lambda)$  曲线（见图 5）来确定本发明的一次涂层：

$$f(\lambda) = a \frac{L^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{b}}\right) - \lambda^{-\frac{3}{2}} L^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}\sqrt{b}}\right)}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \quad (6)$$

式中  $L^{-1}(x)$  是 Langevin 函数  $L(x)$  的反函数（“橡胶弹性的物理学”，L. R. G. Treloar, second edition, 1967, Oxford at Clarendon press），该函数由下式确定：

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (7)$$

式中常数  $a$  和  $b$  分别为 0.94 和 11.20。

本发明的显示应变硬化的一次涂层在相对 Mooney 曲线图中显示为一条曲线，该曲线在  $1/\lambda$  降低时增高，而且该曲线的至少一部分对于  $1/\lambda$  约为 0.60 或更低时其值高于用函数  $f(\lambda)$  计算的值。

优选地，上述曲线的至少一部分其值高于用  $f(\lambda)$  计算的值，其中对于  $1/\lambda$  约为 0.60 或更低， $a$  等于 0.86 和  $b$  等于 9.85。

更优选地，上述曲线的至少一部分其值高于用  $f(\lambda)$  计算的值，其中对于  $1/\lambda$  约为 0.60 或更低， $a$  等于 0.78 和  $b$  等于 8.50。

最好，上述曲线的至少一部分其值高于用  $f(\lambda)$  计算的值，其中对于  $1/\lambda$  约为 0.60 或更低， $a$  等于 0.70 和  $b$  等于 7.15。

$f(\lambda)$  的上述值可优选地应用于  $1/\lambda$  约为 0.55 或更低，最好应用于  $1/\lambda$  约为 0.50 或更低的。

按照本发明的优选实施例，一次涂层的应变硬化特性可以更有效地防止出现空穴，如果应变硬化发生在较低的拉伸区域时（或较高的  $1/\lambda$ ）。

De Vries 等在 *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium* 58, 109-156(1977) 中说明利用双轴拉伸实验获得应力应变曲线，其中受到的应变是双轴的，和上面进行的单轴实验不同。

为了简便和获得低噪音曲线，本发明人采用单轴拉伸实验，其中涂层实验样品按照 ISO 37 在实验部分所述的条件下在单轴方向进行拉

伸。

本发明一次涂层其它较好特性之一是具有一定的应变能量释放率  $G_0$ 。该应变能量释放率或撕裂强度 ( $G_0$ ) 是已固化一次涂层实验样品中每  $1\text{m}^2$  表面裂隙所需要的能量, 该已固化一次涂层起始包含等于狭缝长度  $b$  的小裂隙, 如 ISO 816 中规定的。

应变能释放率  $G_0$  依赖于应变速率, 依赖方式类似于空穴强度, 在速率约  $1 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}$  或更低条件下测量时该应变能释放率优选为至少约  $20\text{J}/\text{m}^2$ 。较高的撕裂强度有助于防止出现空穴, 特别是如果涂层已经显示出一些应变硬化特性。

因此, 按照本发明的优选实施例, 平衡模量约为  $1.5\text{MPa}$  或更低的一次涂层, 在单轴拉伸实验中进行测量和体现在相对 Mooney 曲线图中时, 显示为一条曲线, 该曲线在  $1/\lambda$  降低时增加, 该曲线的至少一部分对于  $1/\lambda$  约为  $0.60$  或更低的值, 其值高于应用函数  $f(\lambda)$  计算的值, 其中  $a$  等于  $1.17$  和  $b$  等于  $15.0$ , 上述一次涂层其应变能量释放率  $G_0$ , 在速率约为  $1 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1}$  或更低条件下测量时, 其值高于  $55.0-24.0 \times E$  平衡。

高于约  $150\text{J}/\text{m}^2$  的撕裂强度  $G_0$  一般不再增加涂层的空穴强度。然而撕裂强度优选约为  $30\text{J}/\text{m}^2$  或更高, 较好约为  $35\text{J}/\text{m}^2$  或更高, 更好约为  $40\text{J}/\text{m}^2$  或更高, 最好约为  $45\text{J}/\text{m}^2$  或更高。这些  $G_0$  值最好应用于在相对 Mooney 曲线图中曲线显示应变硬化特性的一次涂层上, 该相对 Mooney 曲线图中曲线在  $1/\lambda$  降低时增加, 上述曲线的至少一部分其值高于用  $f(\lambda)$  计算的值, 其中对于  $1/\lambda$  约为  $0.60$  或更低,  $a$  等于  $1.02$  和  $b$  等于  $12.55$ , 对于  $1/\lambda$  约为  $0.60$  或更低最好是  $a$  等于  $0.94$  和  $b$  等于  $11.20$ 。

一次涂层的平衡模量优选约为  $1.2\text{MPa}$  或更低, 较好约为  $1.0\text{MPa}$  或更低, 更好约为  $0.9\text{MPa}$  或更低, 最好约为  $0.8\text{MPa}$  或更低。

采用本发明的一次涂层可以使得该涂层具有很低的模量以及对于空穴强度具有较高程度的整体性。

另外, 本发明还可以设计涂层系统, 在这种系统中, 二次涂层具有高的  $T_g$  值和/或高的  $23^\circ\text{C}$  储能模量, 而一次涂层具有(很)低的平衡模量(该模量优选约为  $1.2\text{MPa}$  或更低, 较好约为  $1.0\text{MPa}$  或更低, 更好约为  $0.9\text{MPa}$  或更低, 最好约为  $0.8\text{MPa}$  或更低)。一次涂层的  $T_g$

一般小于约 0°C，优选小于约-5°C，较好小于约-10°C，最好小于约-20°C（如从高温侧开始时利用 DMA 曲线中在 1Hz 的第一峰值  $\tan\delta$  测量）。一般说来，一次涂层的  $T_g$  至少约为-80°C，最好至少约为-60°C。对于某些光缆设计要求高模量的二次涂层。一般来讲，二次涂层的  $T_g$ （如用 DMTA 中峰值  $\tan\delta$  测量的）约为 40°C 或更高。 $T_g$  优选约为 50°C 或更高，最好约为 60°C 或更高。一般来讲， $T_g$  约为 100°C 或更低，23°C 储能模量  $E'_{23}$  优选约为 200MPa 或更高，最好在 400~3000MPa 之间。

一次涂层一般是以（甲基）丙烯酸酯官能低聚物和辐射硬化单体为基础并具有光引发剂和添加剂的辐射硬化涂层。添加剂的例子包括稳定剂和硅烷类偶联剂。按照 W099/15473 说明的粘接力测试方法测量的对玻璃的粘接力在 50%相对湿度和 95%相对湿度时一般至少约为 5g 力。该粘接力在 50%和 95%相对湿度下，优选至少约为 10g 力，较好至少约为 20g 力，更好至少约为 50g 力，最好至少约为 80g 力。粘接力可以与 250g 力一样高。

本发明的辐射硬化涂层一般包括：

(A) 20~98%重量的其分子量约为 1000 或更高的至少一种低聚物，较好为 20%~80%的重量，最好为 30~70%的重量；

(B) 0~80%重量的一种或多种活性稀释剂，较好为 5~70%的重量，更好为 10~60%的重量，最好为 15~60%的重量；

(C) 0.1~20%重量的一种或多种用于引发自由基聚合反应的光引发剂，优选为 0.5~15%的重量，较好为 1~10%的重量，最好为 2~8%的重量；

(D) 0~5%重量的添加剂；

其中总量为 100%重量。

低聚物 (A) 最好是尿烷（甲基）丙烯酸酯低聚物，包括（甲基）丙烯酸基、尿烷基和主链。（甲基）丙烯酸酯包括丙烯酸酯以及甲基丙烯酸官能度。该主链用与二异氰酸酯和羟烷基丙烯酸酯反应的多元醇衍生。然而，也可以应用无尿烷的烯键式不饱和的低聚物。

适合的多元醇的例子是聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己酸丙内酯多元醇、丙烯酸多元醇等。可以单独使用这些多元醇或使用两种或多种的混合物。对于这些多元醇中结构单元的聚合方式没有特殊的限制。可以采用无规聚合、嵌段聚合或接合聚合中的任

何一种聚合。在 W000/18696 中公开了适用多元醇、聚异氰酸酯和含有羟基官能团的（甲基）丙烯酸酯的例子，该专利已作为参考包含在本文中。

从这些多元醇的羟基数目得到折算的数均分子量（reduced number average molecular weight）通常从约 50~25000，优选为从约 500~15000，较好为从约 1000~8000，最好为从约 1500~6000。

用于制备尿烷（甲基）丙烯酸酯的多元醇、二异氰酸酯或聚异氰酸酯（如在 W000/18696 公开的）和包含羟基官能团的甲基丙烯酸酯之间的比这样确定，使得包含在聚异氰酸酯中的约 1.1~3 个当量的异氰酸酯官能团和包含在含有羟基官能团的（甲基）丙烯酸酯中的约 0.1~1.5 个当量的羟基官能团用于包含在多元醇中的一个当量的羟基官能团。

在这三个成分的反应中，通常采用氨基聚合催化剂例如环烷酸铜、环烷酸钴、环烷酸锌、二月桂酸二正丁锡酯、三乙胺、三亚乙基二胺和 2-甲基三乙胺，用量约为反应物总重量的 0.01~1% 的重量。在温度约 10°C~90°C 范围内进行此反应，温度最好从约 30°C~80°C。

用在本发明组合物中的尿烷（甲基）丙烯酸酯的数均分子量优选在约 1200~20000 的范围内，最好从约 2200~10000 的范围内。如果尿烷（甲基）丙烯酸酯的数均分子量小于约 1000，则树脂组合物容易在室温下玻璃化；另一方面，如果数均分子量大于约 20000，则该组合物的黏度变高，使得组合物的处理困难。

尿烷（甲基）丙烯酸酯最好占树脂组合物总重量的约 20%~80% 的重量。当该组合物用作光纤的涂层材料时，为确保极好的涂覆性以及已固化涂层的极好柔性和长期可靠性，占 20%~80% 重量的范围是特别优选。

优选的低聚物是聚醚基的丙烯酸酯低聚物、聚碳酸酯丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、醇酸丙烯酸酯低聚物和丙烯酸酯化的丙烯酸低聚物。较好的是其含有尿烷的低聚物。更好的是聚醚尿烷丙烯酸酯低聚物和利用上述多元醇掺和物的尿烷丙烯酸酯低聚物，最好的是脂肪族聚醚尿烷丙烯酸酯低聚物。术语“脂肪族的”是指所用的整个脂肪族聚异氰酸酯。然而，无尿烷丙烯酸酯低聚物例如无尿烷的丙烯酸酯化的丙烯酸低聚物、无尿烷的聚酯丙烯酸酯低聚物和无尿烷的

醇酸丙烯酸酯低聚物也是比较好的。

适当的活性稀释剂(B)是可聚合的单官能团乙烯基单体,和可聚合的多官能团乙烯基单体。

在W097/42130中公开了这些活性稀释剂,该专利已作为参考包含在本文中。

最好采用的这些可聚合乙烯基单体的用量占树脂成分总重量的约10%~70%。最好占约15~60%。

优选的活性稀释剂是烷氧基化烷基取代的苯酚丙烯酸酯例如乙氧基化的壬酚丙烯酸酯、丙氧基化的壬酚丙烯酸酯、乙烯基单体例如乙烯基己内酰胺、异癸丙烯酸酯和烷氧基化的双酚A二丙烯酸酯例如乙氧基化的双酚A二丙烯酸酯。

光引发剂(C)最好是自由基光引发剂。

自由基光引发剂一般根据形成引发基的方法分成两类。在受辐照时发生单分子键分裂的化合物叫作I型或均裂光引发剂。

如果激发态的光引发剂与第二分子(共引发剂)反应生成双分子反应中的基,则这种引发系统称为II型光引发剂。一般说来,对于II型光引发剂的两个主要反应途径是利用激发态引发剂或光致电子迁移除去氢,然后进行裂解。

适当的自由基光引发剂的例子公开于W000/18696,该专利作为参考包含在本文中。

光引发剂的总量相对于涂层组合物的总量占重量的约0.10%和20.0%之间。引发剂总量较好至少约为重量的0.5%,更好至少为约重量的1.0%,最好至少约为重量的2.0%。另外,其总量小于重量的约15.0%比较好,小于约重量的10.0%更好,小于约重量的6.0%最好。

在本发明的一个优选实施例中,至少一种光引发剂包含磷、硫或氮原子。该引发剂合剂最好至少包括含有磷原子的光引发剂和含有硫原子的光引发剂的混合物。

在本发明的另一优选实施例中,化合物(C)中至少一种是低聚物光引发剂或聚合物光引发剂。

作为添加剂(D)可以加入胺化合物到本发明的液体可固化树脂组合物中,以防止产生氢气,该氢气将使光纤发生传输损耗。可以在这里用的胺的例子有二烯丙基胺、二异丙基胺、二乙胺、二乙己基胺等。

除上述成分以外，如果需要还可以在本发明的液体可固化树脂组合物中应用各种添加剂例如抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、硅烷类偶联剂、涂层表面改进剂、热聚合抑制剂、均涂剂、表面活性剂、着色剂、防腐剂、增塑剂、润滑剂、溶剂、填料、防老化剂和增湿剂。

这个说明也适用于着色的一次涂层组合物。这种着色剂可以是颜料或染料，最好是染料。

在例如 EP-A-0565798、EP-A2-0566801、EP-A-0895606、EP-A-0835606 和 EP-A-0894277 中说明了辐射固化的一次涂层组合物。

特别是在 W099/08975、W099/52958、W091/03499 和 EP-B1-566801 中说明了低模量涂层。

这些参考专利的内容已包含在本文中，这些参考向技术人员提供了制造低模量涂层的足够信息。

本发明液体可固化树脂成分的 23°C 零切变粘度通常在约 0.2~200Pa·s 之间，最好在约 2~15Pa·s 之间。

本发明一次涂层的断裂伸长率通常大于约 50%，最好大于约 60%，该断裂伸长率至少约为 100%比较好，至少约为 150%更好，但通常不高于 400%。可以在速度 5mm/min、50mm/min 或 500mm/min 条件下分别测量该断裂伸长率，最好在 50mm/min 的条件下测量。

为了在本发明的单轴试验中可以目视观测应变硬化的效果，一次涂层的断裂拉伸率最好至少为约 100%。

按照本发明的一个实施例，提高空穴强度的一种方法是将在系统中引入多官能交联成分分子量双峰（或多峰）分布（又称作双峰性或多峰性），换言之，一次涂层成分包括至少一种将双峰性引入到系统中的交联成分。双峰性表示系统网络在网络的接点之间包含至少两种不同长度的链。

在辐射硬化低聚物合成的正常实践中，通常将低  $M_w$  部分限制到最小，或去掉这种部分，与此相反，按照本发明，最好加入足够量的低  $M_w$  低聚物或多官能团单体，以改变  $M_w$  分布，使得可以达到要求的空穴强度和/或应变硬化特性。

可以采用至少两种具有不同平均分子量的低聚物最好是低聚物二丙烯酸酯达到这一点，其中一种低聚物的平均分子量优选在平均高于

另一低聚物的分子量的两倍，平均高于至少 5 倍比较好，最好高于至少 10 倍；另一种可能性是利用三官能团的或四官能团的低聚物，再一种选择是利用具有不同平均分子量的三种低聚物又称作三峰性。在后一种情况下，优选是一种低聚物的平均分子量平均大于第二低聚物分子量的 1.5 倍，而第二种低聚物的平均分子量平均比第三种低聚物的平均分子量大 1.5 倍，在低聚物之间的平均分子量较好的是 2 倍关系，三种低聚物的平均分子量最好差别至少 5 倍。另一种选择也是优选的选择，是利用多官能团（例如双官能团或多官能团）的活性稀释剂，用量足以达到要求的空穴强度特性。另一种选择是应用至少两种低 Mw 的双官能团丙烯酸酯或多官能团丙烯酸酯混合物（活性稀释剂）。

Mori 等 (RadTech Proceedings 1998. USA) 在一次涂层中采用了高达 4% 的双官能团丙烯酸酯稀释剂。然而这种涂层的平衡模量太高。

EP-A-0311186 和 EP-A-0167199 在低模量一次涂层中应用了 6% 或 9.5% 双官能团丙烯酸酯。然而，这些涂层在 95°C 老化 30 天之后显示出平衡模量降低超过 60%。另外，这些涂层在荧光下老化 30 天后，这些涂层变成很强的黄色。没有一个参考提到任何抗空穴的特性。

本发明的一次涂层在 95°C 老化 30 天后显示平衡模量降低小于 50%，较好小于 45%，最好小于 40%。在上述老化条件下，其  $E'_{1000}$ （其储能模量等于 1000MPa 的温度）降低优选为小于 10°C，最好小于 7°C；在上述老化条件下，其  $E'_{100}$ （其储能模量等于 100MPa 的温度）降低小于约 20°C，最好小于约 15°C。

在荧光灯 ( $4\text{mW}/\text{cm}^2$ ) 下老化 30 天后，本发明的一次涂层显示出非变黄值  $\Delta E$  约为 20 或更低，最好约为 15 或更低。采用从 Osram 公司买的 L35W/11 Lumilux 型日光灯进行 30 天老化实验，隔开的距离是使得在涂层表面上的光能是  $4\text{mW}/\text{cm}^2$ ，该值是采用从 Miltec 公司买的 ML1400 型辐射计测量的，该辐射计包括 IL1740B Photoresist。利用常规方法测量固化涂层的颜色变化  $\Delta E$  值，该常规方法如题为“紫外固化涂层和彩墨粘合剂对紫外固化彩墨颜色变化影响的测量”的论文，D. M. Szum in Radtech Europe' 93 Conference Proceedings (papers presented at the Radtech Europe Conference held May 2-6, 1993) 中公开的方法，该论文的全部内容已作为参考包含在本文中。此论文公开了对三层样品进行测量的结果，而本发明的样品是单层。测量涉及数学转换

FMC-2。

按照本发明另一优选实施例，一次涂层（75  $\mu\text{m}$  厚膜，采用一个 D 灯，在氮气中用  $1\text{J}/\text{cm}^2$  的光照下固化，用 International Light, Inc. 公司制造的“Light Bug”测定紫外线辐射量，测量的波长为 257~390nm）显示出产生约  $0.3\ \mu\text{l}/\text{g}$  或更低的氢（在氩气中  $80^\circ\text{C}$  下 24h），较好为约  $0.25\ \mu\text{l}/\text{g}$  或更小，最好约  $0.20\ \mu\text{l}/\text{g}$  或更小。

增加抗空穴特性的另一种方法是降低非承载材料的量，尤其是降低单官能团（低 Mw）丙烯酸酯的量，该丙烯酸酯的 Mw 一般低于约 1000，较好低于约 700，更好低于约 600，特别优选的是低于约 500，最好低于约 400。单官能团丙烯酸酯的量优选为约 10% 的重量或更低，较好为约 8% 的重量或更低，更好为重量的约 5% 或更低，特别优选为约重量的 4% 或更低，最好约为重量的 3% 或更低。单官能团的丙烯酸酯存在的量优选为至少约重量的 0.5%，较好为至少约重量的 1%，最好为至少约重量的 1.5%。通过增加低聚物二丙烯酸酯的摩尔质量可以补偿任何模量的增加。除在涂层系统中引入一定量的应变硬化特性（例如通过引入双峰性）外，最好采取这种措施。

通过引入双峰涂层组合物可以提高应变硬化特性和撕裂强度二者。最好采用充分量的分子量约为 1000 或更低的双官能团成分，以获得要求的应变硬化或撕裂强度。低分子量多官能团稀释剂（最好是双官能团稀释剂、三官能团稀释剂、长链三官能团稀释剂或其混合物）的量优选为约重量的 1.6% 或更高，更好为约重量的 1.8% 或更高，最好为约重量的 2.5% 或更高。一般来讲，该量小于约重量的 15%，如果双官能团稀释剂的分子量小于约 500，则最好小于约重量的 9%。在本发明的涂层中是最好用烷氧基化的二醇二丙烯酸酯。

二醇二丙烯酸酯的合适例子包括己二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚-A 二丙烯酸酯、三丙烯甘二丙烯酸酯等。至少一种低聚物的分子量约 4000 或更大比较好，最好约 5000 或更大。一般说来，由于对黏度有要求，所以分子量约为 20000 或更小，约 15000 或更小更好，约 10000 或更小最好。可以应用任何低聚物，但是最好是全部脂肪族聚醚尿烷低聚物。另外，与聚醚/聚酯和聚醚/聚碳酸酯结合的尿烷丙烯酸酯低聚物也是优选的。

在本发明涂层中形成要求的应变硬化的其它方法是在应变下结

晶。在拉伸网络时，该网络的链结晶，由此可在原位增强材料。

利用二步固化方法也可以提高抗空穴特性，在这种二步固化方法中，涂层首先用很低的第一辐射剂量（ $5\sim 50\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）部分固化涂模（以后称作预固化），然后用至少约  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  的辐射剂量进行固化。第一幅照和第二幅照剂量之间的时间优选为  $2\sim 120$  秒。在牵引架上，第一和随后的幅照之间的时间优选为短得多，最好在  $1\cdot 10^{-3}$  和 5 秒之间。因此，在第一和随后幅照剂量之间的时间最好在约  $1\cdot 10^{-3}$  和 120 秒之间。最好用一个或多个紫外光源短的闪光预固化涂层，该闪光形成总的辐射剂量约为  $0.01\text{J}/\text{cm}^2$  或更小（见图 4）。

以下的紫外光源一般用于照射大于  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  的辐射剂量：Fusion F600W 系统，具有其 1600M 灯辐射器（600W/英寸，相当于  $240\text{W}/\text{cm}$ ，因此总功率为 6000W），装有 R500 反射器，一个带有 H 灯泡和一个带有 D-灯泡。对于本发明，只应用 D-灯来固化样品。

采用实验室用的 Macam 灯来预固化涂层，该灯为 400W 的金属卤素灯（Flexicure 系统的 Macam），采用很短的预闪光进行预固化。使紫外光通过充满液体的光波导件引入到光池中，这造成滤除波长短于 260nm 的光。因此，最好采用其光谱不同于第二灯的第一灯进行预固化。在牵引架上，该第一灯可以是在涂加二次涂层之前固化一次涂层的灯或若干个灯。

按照一个实施例，本发明涉及一种固化一次涂层组合物的方法。所述方法包括以下步骤：

(i) 制备一次涂层组合物，该涂层在未用闪光预固化时，该涂层的平衡模量约为  $1.5\text{MPa}$  或更小，在形变率为  $0.20\text{ min}^{-1}$  测量时，第十个空穴出现的空穴强度（ $\sigma^{10}_{\text{空穴}}$ ）至少约为  $0.9\text{MPa}$ （最好至少约  $1.0\text{MPa}$ ），上述空穴强度约为其  $23^\circ\text{C}$  储能模量（ $E'_{23}$ ）的 1.0 倍或更小，（优选为至少 1.1 倍或更小，比较好为至少 1.2 倍或更小，最好为至少 1.3 倍或更小）；和

(ii) 用第一辐射剂量固化上述组合物，该辐射剂量包括至少一次紫外光闪光，该闪光总能量在约 5 和  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  之间；以及

(iii) 随后用这样一种第二紫外光辐射量固化已预固化的涂层，使得该预固化涂层达到其最大平衡模量的至少 85%，优选为至少 90%，最好为其可能得到的最大平衡模量的至少 95%。

上述第一辐射剂量包括紫外光的至少一次闪光，该闪光已滤去低于 260nm 波长的光，最好滤去低于 250nm 的光。该第二紫外辐射剂量最好不滤除低波长的光，因此还包含低于波长 260nm 的光，更好低于 250nm 的光，最好低于 240nm 的光。

通过调节本发明低模量一次涂层的或可选择地调节一次涂层和二次涂层两个涂层的体积热膨胀系数，可以不依赖于空穴强度的增加而改进纤维上一次涂层的抗空穴特性。

因此本发明的另一方面涉及减小本发明低模量一次涂层的体积热膨胀系数的方法，涉及调节结合成一个体系的一次和二次涂层的体积热膨胀系数的方法，以及涉及用这种方法改进的低模量一次涂层。

可以用以下公式 (8) 确定涂层在 23°C 的体积热膨胀系数  $\alpha_{23}$ ：

$$\alpha_{23} = 1/V(\delta V/\delta T) \quad (8)$$

式中 V 代表比容 ( $\text{m}^3/\text{Kg}$ ) 或系统的密度倒数，( $\delta V/\delta T$ ) 代表系统的比容随温度变化而产生变化， $T=23^\circ\text{C}$ 。在本发明中， $\alpha_{23}$  用下面将进一步说明的 MSI 的 Synthia 软件计算。

公认为在温度降低时一次涂层体积膨胀系数的降低造成一次涂层较小地收缩，因此造成较小应力作用在玻璃底衬和二次涂层之间形成的一次涂层上。

在纤维涂层领域一般还公认，对于聚合物材料，热膨胀系数和杨氏模量（还称作一次涂层的“分裂”模量 (segment modulus)）是相关的，见 E. Suhir, J. Lightwave Technology, 8, 863 (1990) and M. H. Aly, A. M. shoaeb, M. Reyad, J. Opt Commun. 2, 82 (1998)。通常下面线性关系 (9) 成立：

$$\alpha_1 = \alpha_* \left(1 - \frac{E_1}{E_*}\right) \quad (9)$$

其中  $\alpha_1$  和  $\alpha_*$  分别是有关材料和具有低杨氏模量的基准材料的热膨胀系数； $E_1$  和  $E_*$  分别是有关材料和具有低杨氏模量的基准材料的杨氏模

量。

本发明的目的是减少一次涂层上的应力水平（因此可以间接提高一次涂层的空穴强度），因此降低一次涂层的体积热膨胀系数  $\alpha_{23}$  同时保持其低模量（几乎保持为常数）。

本发明者现在已经发现，在本发明的一次涂层中，杨氏模量和热膨胀系数  $\alpha_{23}$  是相互不相关的。因为储能模量  $E'_{23}$  即在动态（DMTA）测量中测量的模量几乎与 23°C 的杨氏模量完全相同，因此对于  $\alpha_{23}$  和  $E'_{23}$  之间的关系同样的结论可以成立。杨氏模量和储能模量  $E'_{23}$  与一次涂层系统在 23°C 的网络拓扑形貌（network topology）相关，或与涂层系统的网络密度（network density）相关。

另外，一次和二次涂层系统的热膨胀系数与内聚能密度（cohesive energy density）相关，该内聚能密度定义为系统中非共价键例如氢键相互作用的总量，或偶极相互作用的总量。或者，人们可以说，体积膨胀系数与系统的极性相关，而与网络的密度不相关。

因此，按照本发明的一个特定实施例，对于平衡模量为 1.5MPa 或更小的一次涂层，最好采用增加内聚能密度（CED）或增加系统的极性的方法来减少一次涂层系统的膨胀系数  $\alpha_{23}$ ，而不需要增加一次涂层系统的模量。

按照本发明的优选实施例，一次/二次涂层相结合的系统包括膨胀系数  $\alpha_{23}$  相当低的一次涂层和  $\alpha_{23}$  相当高的二次涂层，使得一次涂层中的应力水平可以减小到低于一次涂层空穴强度的水平。应力水平优选为低于 0.8MPa 或低于其 23°C 储能模量  $E'_{23}$  的 1.2 倍，更好低于 0.5MPa 或低于其  $E'_{23}$  的 0.9 倍，最好选择一次和二次涂层的结合使得在一次涂层上的应力水平几乎为零。

利用市售软件包可以根据化学结构信息预测若干种涂层系统的热膨胀系数  $\alpha_{23}$ ，该软件包是 MSI（Molecular Simulations Inc, San Diego, CA）的 Synthia 模块加上 MSI 的 Builder 模块。可以应用 Synthia 8.0 版和在 Insight II（4.0.0P）图形环境中的标准 Builder 模块。这种计算在 Unix 操作系统下在 Silicon Graphics 02 工作站上执行。Builder 模块适用于化学单体种类的结构，该结构用作为 Synthia 模块的输入。该 Synthia 模块是基于 J. Bicerano 提出的方法，该方法详细说明于他的专著中（J. Bicerano, Prediction of polymer

properties, Marcel Dekker Inc., New York, 1993), 这种方法可以应用组成的信息, 即化学单体的结构来预言聚合物的特性。具体是, 应用基于图形理论 (graph theory) 的连接性索引 (connectivity Indices)。研制的该方法用于预测线性无定形均聚物和线性的交替和无序无定形共聚物的特性, 在这些特性中有热膨胀系数。术语“线性”是指不交联的系统。本发明的一次涂层可以看作为线性共聚物, 因为它们的热膨胀系数取决于内聚能密度, 因此显著地依赖于极性, 而不依赖于涂层的网络特性 (network characteristic)。对于网络系统或其线性模拟, 该极性是完全相同的。所以这种线性模拟, 即线性统计共聚物是基于涂层的化学配比构成的, 该软件程序可以计算 23°C 的热膨胀系数 ( $\alpha_{23}$ )。

按照本发明的一个优选实施例, 平衡模量 E 约为 1.5MPa 或更低的一次涂层其体积膨胀系数  $\alpha_{23}$  约为  $6.85 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低, 优选为约  $6.70 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低, 比较好为约  $6.60 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低, 更好为约  $6.50 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低, 最好为约  $6.30 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低。上述一次涂层显示出增强的抗空穴特性。另外, 这种一次涂层组合物还意外地显示出增强的反应性和光敏特性, 因而具有较高的固化速度。

与本发明一次涂层连用的本发明的二次涂层的体积膨胀系数  $\alpha_{23}$  优选为至少约为  $3.15 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , 比较好至少约  $3.20 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , 更好至少约为  $3.30 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , 更加好约为  $3.50 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , 最好至少约  $4.0 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。与一次涂层结合的二次涂层的  $\alpha_{23}$  越高, 则作用在一次涂层上的应力越低。

另一方面, 要求二次涂层的  $\alpha_{23}$  约为  $6.85 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低。另人意外的是, 这种二次涂层组合物显示出增强的反应性和光敏性, 因而其固化速度较高。因此通过调节二次涂层的  $\alpha_{23}$  便可以在一次涂层的允许应力水平和二次涂层的允许固化速度之间达到要求的平衡。二次涂层的  $\alpha_{23}$  优选约为  $6.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低, 较好约为  $6.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低, 更好约为  $6.0 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低, 最好约为  $5.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  或更低。

表 1 示出以下四种二次涂层 U、V、W 和 Z 的  $\alpha_{23}$  和速度 (固化速度) 之间的关系。极性从组合物 U 到 Z 逐渐降低。采用同样浓度的双键以及同样量的二或多功能团材料来制备上述涂层, 因此该涂层具有同样的交联密度。按实验方法说明中 F 节所述, 用 RT FTIR 测量该速度。

表一 二次涂层 U-Z 的  $\alpha_{23}$  和固化速度之间的关系

涂层组合物	U	V	W	Z
成份	Wt. %	Wt. %	Wt. %	Wt. %
HEA-IPDI-pTHF1000-I PDI-HEA	50	50	50	50
HEA	32.8	32.8		
HEA-IPDI-5CC	17.2			
SR504		17.2	5.5	
丙烯酸丁酯				31
丙烯酸月桂酯				19
乙氧基乙基丙烯酸酯			44.5	
Irgacure 184	1	1	1	1
计算的 $\alpha_{23}$ ( $\times 10^{-4} K^{-1}$ )	6.42	6.71	7.04	7.35
速度 (mol/l sec)	2.99	2.67	2.50	2.29

表中的缩写和商标名称如下：HEA=丙烯酸-2-羟乙基酯；IPDI=异佛尔酮二异氰酸酯；pTHF=Mn 为 1000 的聚四氢呋喃；SR504=乙氧基化 (n=4) 壬酚丙烯酸酯；Irgacure 184=光引发剂；HEA-IPDI-5CC=为 HEA、IPDI 和下列成份的加合物，该成份为：

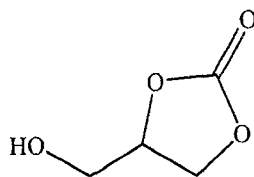


表 1 的结果表明，在涂层系统的体积膨胀系数降低时（因而在极性增加时）固化速度增加。

适合的涂层组合物最好包括一种或多种以下成分：一种或多种反应稀释剂，该稀释剂从下列一组中选出：1-(2-羟丙基)3-苯氧基丙烯酸酯、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯、N-丁基尿烷 O 丙烯酸乙酯 (CL1039)、丁内酯丙烯酸酯、acryloyloxy-dimethyl-butyrolactone 等或它们的混合物；一种或多种低聚物，该低聚物从下面一组中选出，该组低聚物是聚醚（尿烷）丙烯酸酯、聚酯（尿烷）丙烯酸酯、聚醚/聚碳酸酯共聚物基的（尿烷）丙烯酸酯、聚醚/聚酯共聚物基的（尿烷）丙烯酸酯等，在这些低聚物中，环氧乙烷/环氧丁烷基的尿烷丙烯酸酯和聚醚/聚碳酸酯共聚物基的尿烷丙烯酸酯是最好的。

还可以应用 MSI Synthia 软件来计算一次涂层 A、B 和 C 的  $\alpha_{23}$ ，结果示于表 2 和表 3。

已采用 TMA（热机械分析）测量法来测定这些紫外固化一次涂层的膨胀系数（见表二）：在两个直径为 9.5mm 的石英杯之间涂上 200  $\mu$ m (=L, 厚度) 的层，用 1J/cm<sup>2</sup> 的辐射剂量固化。加热速度是 2.5°C/min，在 -60°C ~ +80°C 的温度之间进行测量。从  $\Delta L/L$ （相对厚度变化）计算 23°C 的体积膨胀系数变化  $\alpha_{23}$ 。测量结果用减去 blanco 曲线的方法矫正石英的膨胀。

表 2：一次涂层的 23°C 体积膨胀系数

涂层	E' <sub>23</sub> (MPa)	计算的 $\alpha_{23}$ ( $\times 10^{-4}K^{-1}$ )	用 TMA 实验得到的 $\alpha_{23}$ ( $\times 10^{-4}K^{-1}$ )
A	0.4	7.89	8.0
B	1.1	7.01	7.0

该数据显示出计算  $\alpha_{23}$  的计算值和测量值之间具有很好的一致性。

表 3：一次涂层 B 和 C 的  $\alpha_{23}$  对模量的不相关性

涂层	E' <sub>23</sub> (MPa)	计算的 $\alpha_{23}$ ( $\times 10^{-4}K^{-1}$ )
B	1.1	7.01
C	0.7	6.89

一次涂层 B 和 C 的数据显示出，即使一次涂层系统的模量降低， $\alpha_{23}$  也基本上保持不变，因此当具有低模量时， $\alpha_{23}$  可保持很低，从而减小了作用在一次涂层上的应力。

表 4: 涂层 D~F 的  $\alpha_{23}$  与模量的不相关性

涂层	低聚物/活性稀释剂/PI (Wt%/Wt%/Wt%)	$E'_{23}$ (MPa)	计算的 $\alpha_{23}$ ( $\times 10^{-4} K^{-1}$ )
D	28.5/68.5/3.0	0.62	7.33
E	48.5/48.5/3.0	1.43	7.12
F	68.5/28.5/3.0	2.59	6.92

涂层 D~F 分别包含作为低聚物的平均  $M_w$  约为 4000 的酯族聚醚-聚碳酸酯基的尿烷丙烯酸酯低聚物、作为活性稀释剂的二甘醇乙基己基丙烯酸酯和作为光引发剂的 Irgacure 184。涂层 D、E 和 F 的数据表明在模量显著减小时（从涂层 F 的  $E'_{23}=2.59\text{MPa}$  减小到涂层 D 的  $0.62\text{MPa}$  时）， $\alpha_{23}$  只少量增加。这种增加主要是由于涂层系统中从涂层 F 到 D 的极性的稍许变化引起的，与模量的变化不相关。

一般说来，光纤首先涂以一次涂层，随后再涂以二次涂层。这些涂层涂成为湿压湿的系统（没有一次涂层的第一固化），或可以被涂成为湿压干的系统。一次涂层可以用印模涂颜料，或二次涂层可以用颜料或印模涂以颜色，或透明的二次涂层还可以涂以油墨。一次和二次涂层的厚度分别为  $30\ \mu\text{m}$ ，油墨涂层的厚度为  $5\ \mu\text{m}$  ( $3\sim 10\ \mu\text{m}$ )。

在包含许多上述光纤的光纤带中，可能采用涂层和最好有颜色的光纤，这些光纤是平行配置的。该许多光纤还涂有一种或多种基体材料(matrix material)以便形成光纤带。因此本发明还涉及包含许多涂层和最好有颜色的大体平行配置的光纤构成的光纤带，上述涂层的光纤包含本发明的至少一层一次涂层，而且最好包含本发明的二次涂层。

下面通过举例和测试方法，进一步说明本发明。

### 试验方法的说明

#### A、空穴强度的测量

##### 1. 测量设备

测量设备由数字式张力测试机 ZWICK 1848 组成，该测试机具有装在该机器顶板(移动板)上的数字控制设备以及电视摄像机(见照片 1)。样品由连接于加载传感器的定位器固定就位。由此可以实时地跟踪空穴的生长。

为了获得空穴强度的重现值，对于测量设备本身应记着两个重要

的地方。首先，设备的平行度对于在空穴开始出现的力和已固化涂层中实际应力之间的正确转化是很重要的。在板的平行度非常好的情况下，在膜上的应力分布几乎是平缓的，涂层因此（近似）承受到均匀的三轴向应力 $\sigma$ ，该三轴向应力等于（力/样品面积）比值。

然而如果设备的平行度不理想，则样品可能承受到转矩的作用，导致聚合物膜不均匀地裂开。在这种情况下，不均匀的应力分布使得很难将记录的力信号换算为膜上的实际应力。

可以用张力测试机运动板上的三个测微螺旋精细地调节平行度（见照片2）。采用圆形玻璃板（40mm直径，至少5mm厚度，见图2）和装在调节板上的三个硬化钢球便可以在测微螺旋准确度范围内即约 $1\mu\text{m}$ 范围内调节测量设备中样品的平行度。

另一个重要因素是整个设备的刚性：测量设备的弯曲量应当尽可能低，以防止该测量设备中储存任何的弹性能。调节板用15mm厚的钢板制作，这造成整个设备约 $0.2\mu\text{m}/\text{N}$ 的弯曲量。该弯曲量可以利用其几何尺寸与图2所示样品几何尺寸相同的焊接钢样进行测定，由测量的力和位移确定。

## 2. 样品制备

用金刚砂粉精细抛光所有玻璃板（硼硅玻璃）和石英坯板，抛光到玻璃板的粗糙度（Ra）达到 $1.17\pm 0.18\mu\text{m}$ ，石英坯板的粗糙度（Ra）达到 $1.18\pm 0.04\mu\text{m}$ 。随后，将玻璃和石英片在 $600^\circ\text{C}$ 的炉子中烧一个小时到透明，然后将表面浸在丙酮中，使其干燥。接着将该清洁的表面密封在容器中，以防止沉积灰尘。

随后按下列方式用硅烷溶液处理该表面：

### A、硅烷溶液的配置

用乙酸将95%乙醇和5%水的溶液调节到pH4.5~5.5，然后加入硅烷（Witco公司的A174，Methacryloxypropyltrimethoxysilane），形成5%的硅烷溶液（约74.39%重量的乙醇/3.84%重量的水/16.44%重量的乙酸/5.32%重量的硅烷）。将该硅烷溶液在室温下放置5分钟，使其水解和形成硅醇。利用移液管将新鲜的硅烷溶液加在玻璃或石英表面上。将已处理的玻璃或石英板放在 $90^\circ\text{C}$ 的炉子中5~10min使硅烷层固化。然后将已处理的玻璃或石英板慢慢地浸入乙醇溶液中，以洗去多余的材料。

样品的组装如下：

将石英杯用真空系统（真空泵）固定在双板测微器的顶板上（见照片4）。

然后用石英坯板和玻璃板二者使测微器调零。接着在玻璃板的中央缓慢地放一滴树脂。

在双板测微器的下板上放置玻璃板，通过缓慢地将石英坯板推向树脂滴便可调节膜的厚度。随后用 Fusion F600W 紫外灯系统的  $1\text{J}/\text{cm}^2$  的紫外辐射剂量固化该样品，该紫外灯系统具有 1600M 灯辐射器（600W/英寸，相当于  $240\text{W}/\text{cm}$ ，因此总功率为 6000W），该紫外灯系统装有反射器 R500，一个带 H 灯泡和一个带 D 灯泡，其中应用 D 灯泡来固化样品。

样品储存在暗室中，使得不会发生任何紫外线后固化。

固化样品在制备后的 1~2 小时内进行测量。

### 3. 测量

将样品放置在由 ZWICK 1484 机构成的张力测试设备中。

在开始试验时，摄像机记录膜的状态，同时显示作用在膜上的应力。除非另有说明，拉伸速度为  $20\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。用显微镜放大约 20 倍（9.5mm 的样品在显像屏上放大到 19cm）。从录像带上观测在某个测量应力下空穴出现的数目。

为 B~E 节说明的所有测量项目制备样品。

用 Fusion F600W 紫外灯系统的  $1\text{J}/\text{cm}^2$  紫外辐射剂量（用 AN international Light 390-bug 测量）固化样品，如上面 A 节中所述，采用 D 灯泡，带速度为  $20.1\text{m}/\text{min}$ 。

B、用 DMTA 测量平衡模量、 $23^\circ\text{C}$  储能模量  $E'_{23}$  和玻璃转换温度

按照 ASTM 标准 D5026-95A “测量在张紧状态下塑料动态力学机械特性的标准测试方法”，在张紧状态下，用 DMTA 测量本发明一次涂层的平衡模量，在适合于本发明涂层的以下条件下进行测量。

在以下测试条件下进行温度扫描测量：

测试片：矩形条

夹具之间的长度：18-22mm

宽度：4mm

厚度：约  $90\ \mu\text{m}$

设备：在 Rheometrics RSA2 型 (Rheometrics Solids Analyser II) 的 DMTA 机上进行测试

频率：1Hz

起始应变：0.15%

温度范围：从-130℃加热到 250℃

升温速度：5℃/min

自动张力：跟踪动力的静力

初始静力：0.9N

静力大于动力：10%

自动应变：最大施加应变：2%

最小允许力：0.05N

最大允许力：1.4N

应变调节：当时应变的 10%

尺寸测试部件：

厚度：用 MT30B 型电子 Heidenhain 厚度测量设备进行测量，分辨率为 1 μm

宽度：用 MITUTOYO 显微镜进行测量，其分辨率为 1 μm。

所有设备按照 ISO 9001 进行校准。

在动态测量的 DMTA 测量中，测量以下模量：储能模量  $E'$ 、损耗模量  $E''$ ，和动态模量  $E^*$  按照以下关系计算： $E^* = (E'^2 + E''^2)^{1/2}$ 。

在 10~100℃ 温度范围内的 DMTA 曲线中，储能模量  $E'$  的最低值可取作为涂层的平衡模量，该 DMTA 曲线是，在 1Hz 的频率和上面详细说明确定的条件下测量的。在 DMTA 曲线中的 23℃ 储能模量  $E'$  记为  $E'_{23}$ 。

C、应力应变曲线的测量和相对 Mooney 曲线图的说明

可以用下列方法得到相对 Mooney 曲线图。

C.1. 单轴张力测试的应力应变曲线

基本测量是力/位移曲线，按照国际标准 ISO 37（第三版 1994-05-15）硫化或热塑性橡胶—拉伸应力应变特性的测量”进行测量，这种测量是单轴测试。以下条件适用于本发明的一次涂层。

测试片：哑铃型片 3 型

起始长度  $l_0$ ：约 18-20mm

厚度：约 90 μm

设备：ZWICK1484 型张力测试机上进行测试

力传感器：50N

拉伸率：用光学设备进行测量，分辨率为 0.002mm/测量增量

灯的类型：Keilchraub-Problemhalter 8106.00.00F<sub>max</sub>=500N

测试速度：在 0.1~500mm/min 之间，取决于测量的特性

哑铃型尺寸测量：厚度：用 MT30B 型电子 heidenhain 厚度测量装置测量，其分辨率为 1 μ m

宽度：用 MITUTOYO 显微镜进行测量，其分辨率为 1 μ m

测试温度：23℃ ± 2℃ 在 50%RH ± 10%

试样数目：3~5 个

所有设备用 ISO 9001 校准。

### C.2. 相对 Mooney 曲线图

用 5mm/min、50mm/min 或 500mm/min 夹具位移速度测量上述力-位移曲线。最好用 500mm/min 的速度，因为在较高的速度下，可以更好地观测材料的作用（应变硬化作用），特别是只在较高应变下开始应变硬化的材料情况下。可根据这种测量按照上面说明中的公式（1）~（6）计算工程应力。

### D、应变能释放率或撕裂强度（Go）的测量

按照国际标准 ISO 816（第二版，1983-12-01）“硫化橡胶—小测试片（Delft 测试片）撕裂强度的测定”，在下列的条件下进行应变能释放率 Go 的测量：

测试片：按照 ISO 816

夹具之间的长度：50mm

厚度（d）：约 90 μ m

狭缝长度（b）：按照 ISO 816 确定起始破裂长度

设备：在 ZWICK 1484 型的数字张力测试机上进行测试

夹具的类型：Keilchraub-Probenhalter 8106.00.00F<sub>max</sub>=500N

力传感器：50N

拉伸率：用机器的位移测量，分辨率为 0.01mm/测量增量

测试速度：0.1mm/min

尺寸测试部件：厚度（d）：用 MT30B 型电子 Heidenhain 厚度测

量设备测量，分辨率为  $1\ \mu\text{m}$

宽度 (B)：用 MITUTOYO 显微镜测量，分辨率为  
 $1\ \mu\text{m}$

测试温度： $23\text{°C} \pm 2\text{°C}$ ，在  $50\%RH \pm 10\%$

试样数目：3~5 之间

所有设备用 ISO 9001 进行校准。

应变能量释放率  $G_0$  是初始包含小裂纹的固化一次涂层的上述测试试样中每一平方米裂隙所需要的能量，该小裂纹等于如 ISO 816 中定义的狭缝长度  $b$ 。因此， $G_0$  按下列公式计算：

$$G_0 = \frac{\left(\frac{F_{\text{断裂}}}{B \cdot d} \cdot C \cdot \sqrt{\pi \frac{b}{2}}\right)^2}{E} \quad (10)$$

式中  $F_{\text{断裂}}$  是断裂时的力， $b$  是测试片的狭缝长度， $d$  是厚度， $B$  是宽度，而  $E$  是在测试速度为  $0.1\text{mm/min}$  的分裂模量 (segment modulus)，可根据如 C.1 节所述测试方法在拉伸率为 0.05 和 2% 时测定的应力计算，其中  $C$  确定样品的几何尺寸，按下式计算：

$$C = \sqrt{\frac{1}{\cos \frac{\pi b}{2B}}} \quad (11)$$

#### E、粘合力测试的测量

采用通用测试仪器 INSTRON Model TTD 在相对湿度为 50% 和 95% 条件下测试玻璃板上固化样品的粘合力。加载传感器为 10 磅 (3732g) 的容量。采用抛光的玻璃板， $20 \times 20\text{cm}$  (Alletch Associates catalog number 26080)。测试材料涂在玻璃板上，并且用 Fusion D 灯在氮气氛中用  $1\text{J/cm}^2$  的辐射量进行固化。固化膜的厚度约为  $75\ \mu\text{m}$ 。

在测试前，该固化膜保持在 50% 的相对湿度和  $23\text{°C}$  的温度下，保持 7 天。

将尺寸约为  $25.4\text{mm}$  宽和  $127\text{mm}$  长的测试试样平行于固化膜牵伸

(drawdown) 的方向切开。将一层滑石粉薄膜涂在各个牵伸面的第一和第三条上, 以减少粘合力测试期间的阻碍。

在测试前进行仪器的校准。滑块 (crosshead) 速度设定为 254mm/min。对于各种材料, 测量从玻璃板上除去四个测试试样所需要的力, 然后记录在带式曲线记录仪上。报告值是四个测量值的平均值。然后使玻璃板上的测试试样保持在 23°C, 95%的相对湿度下, 在一个室中保持一天以上。在从该室中取出该板之前, 加一层稀浆 (细粉聚乙烯和水) 到牵伸的表面上, 以保持潮湿。对于各个材料, 如上所述, 测量从玻璃板上除取四个测试试样所需要的力。

#### F、RT FTIR 测试

在 RT-FTIR 仪器中, 在氮气氛下固化涂金的氧化铝板上的 10 $\mu$ m 厚的活性组合物层 (装有转移弯曲传感器 (transflection cell) 和紫外光源的 Bruker IFS 55, 该光源为具有 200W 汞灯的 Oriel 系统。设备的详细说明见: A. A. Dias, H. Hartwig, J. F. G. A. Jansen conference proceedings PRA Radcure coating and inks; curing and performance June 1998 paper 15), 用这种技术在 21°C 时测量在固化期间丙烯酸酯键的损耗, 丙烯酸酯转化的最大速率 (mol/lsec) 按照上述参考文献进行计算。

#### 例子和比较试验

##### 比较试验 A

制备涂层, 采用 50%重量的聚醚尿烷丙烯酸酯 (理论分子量约为 9000)、约 20%重量的 8 个乙氧基化的壬酚丙烯酸酯、20%重量的丙烯酸月桂酯、6%重量的 N-乙基己内酰胺、1.5%重量的 Lucirine TP0、0.8%重量的 Irganox 1035、0.1%重量的二乙醇胺和 0.3%的 Seesorb 102。

测量结果如下: 平衡模量为 0.4MPa,  $E'_{23}$  为 0.5MPa, 应变硬化很小,  $G_0=26\text{J/m}^2$ 。用  $1\text{J/cm}^2$  的辐照量进行固化。在图 4 的相对 Mooney 曲线图中, 该涂层由比较例 A 的曲线表示。第十个空穴出现的空穴强度  $\sigma_{10}$  为 0.96MPa (见图 3)。

##### 比较试验 B 和例子 1

采用平衡模量为 1.0MPa 的通用涂层。在比较试验 B 中, 样品用

1J/cm<sup>2</sup>的辐照量进行固化。在出现空穴时测量的空穴强度是 1.21MPa。涂层 23°C 的储能模量  $E'_{23}$  为 0.97MPa。这里， $\sigma_{10}/E'_{23}$  的值为 1.25， $G_0=22\text{J/m}^2$ 。

在例子 1 中，样品首先用紫外灯的三次短闪光（总辐照量约为 1cJ/cm<sup>2</sup> 或更低）固化，然后在辐照量 1J/cm<sup>2</sup> 下固化样品（按照上面试验方法说明中所述）。采用试验室用的 Macam 灯即 400W 金属卤素灯（Macam, Flexicure 系统）来预固化样品（三次短闪光的总辐照量为 1cJ/cm<sup>2</sup> 或更低）：紫外光由充满液体的光波导件送入光池，这样可以滤除 260nm 以下波长的光。

例子 1 的涂层出现第十个空穴的空穴强度  $\sigma_{10}$  是 1.47MPa， $E'_{23}$  是 0.97MPa（见图 3），而  $\sigma_{10}/E'_{23}$  是 1.52。

图 3 示出在一次涂层样品上不用（比较试验 B）和采用（例子 1）预固化时，逐渐增加应力所观测到的空穴数目。

### 例子 2

配制涂层，采用 69.7%重量的聚醚尿烷丙烯酸酯低聚物、20.4%重量的 2-苯氧基乙基丙烯酸酯、6.4%重量的三丙二醇二丙烯酸酯、2.0%重量的 Lucerin TPO、0.3%重量的 DC 190、0.2%重量的 DC 57 和 1%重量的巯硅烷，该聚醚尿烷丙烯酸酯低聚物具有聚醚主链，主链上平均包括两个嵌段聚丙二醇，其平均  $M_w$  约为 4000，并由乙氧基团封端（该低聚物是聚醚多元醇、甲苯二异氰酸酯和丙烯酸-2-羟乙基酯的反应产物）。

平衡模量是 0.6MPa。23°C 的  $E'_{23}$  是 0.7MPa。图 4 中示出相对 Mooney 曲线图。在用 1J/cm<sup>2</sup> 辐照量固化后，测量出现第十个空穴的空穴强度  $\sigma_{10}$  是 1.24MPa（见图 3）； $\sigma_{10}/E'_{23}$  是 1.77； $G_0=31\text{J/m}^2$ 。

### 例子 3

配制一次涂层组合物，采用 38.8%重量的平均  $M_w$  为 4000 的脂肪族聚醚-聚碳酸酯基的尿烷丙烯酸酯低聚物（该低聚物是用丙烯酸-2-羟乙基酯、异佛尔酮二异氰酸酯和等量的聚丙二醇二元醇（polypropylene glycol diol）与由 10~15%重量的聚醚/85~90%重量的聚碳酸酯组成的共聚物二元醇衍生的）、48.5%重量的 N-丁基尿烷 0 乙基丙烯酸酯（CL 1039）、9.7%重量的异癸丙烯酸酯和 3%重量的 Irgacure 184 光引发剂。

平衡模量是 1.31MPa。计算的体积热膨胀系数  $\alpha_{23}$  是  $6.74 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。

#### 比较试验 C

制备涂层，用 60%重量的聚醚尿烷丙烯酸酯（理论分子量约为 4000）、18.6%重量的 4 个乙氧基化的壬酚丙烯酸酯、4%重量的 1-2-羟基丙基苯氧基丙烯酸酯、7%重量的丙烯酸月桂酯、7.8%重量的 N-乙炔基己内酰胺、1.2%重量的 Lucirine TPO、0.3%重量的 Irganox 1035 和 1%重量的二乙醇胺。

测试结果如下：平衡模量为 1.2MPa。计算的体积热膨胀系数  $\alpha_{23}$  是  $7.15 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。

例 3 的一次涂层和比较试验 C 的涂层之间的比较表明，与比较试验 C 的一次涂层的应力水平相比，例子 3 的涂层（其  $\alpha_{23}$  在权利要求范围内）中的实际应力水平降低了。在一次涂层中，应力降低的增益取决于二次涂层的体积热膨胀系数。一般来说，对于  $\alpha_{23}$  为  $3.0 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  的二次涂层，例子 3 的一次涂层上的应力比较试验 C 的一次涂层上应力低约 20%。对于  $\alpha_{23}$  为  $3.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  的二次涂层，例子 3 的一次涂层上的应力比较试验 C 涂层上应力低约 50%。因此，从比较试验 C 的一次涂层到例子 3 的一次涂层抗空穴特性增加。另外，这种比较证明，在增加二次涂层的  $\alpha_{23}$  时，一次涂层中的应力将进一步降低，该二次涂层与一次涂层一起使用，其  $\alpha_{23}$  从  $3.0 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$  到  $3.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。

#### 例子 4

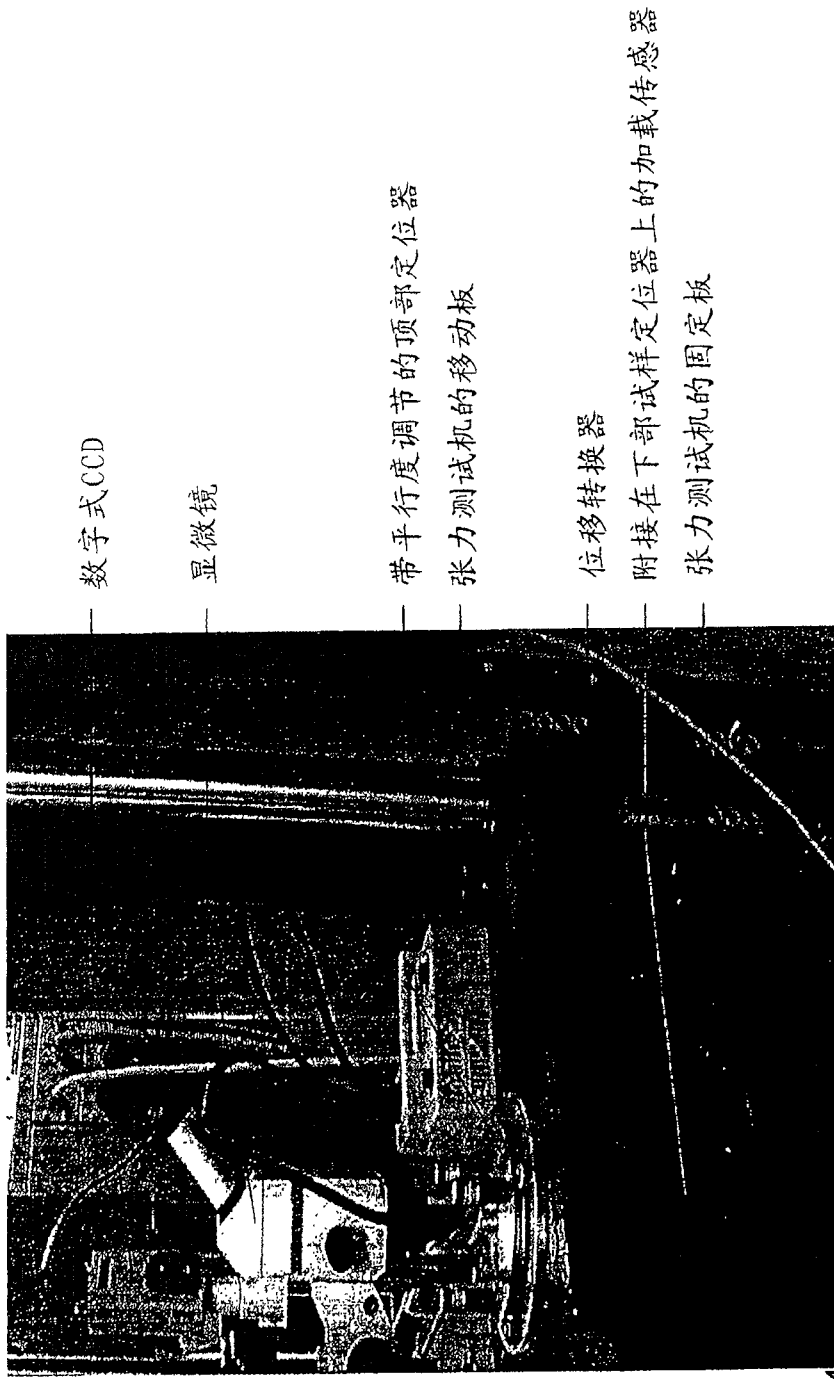
配制二次涂层组合物，采用 50%重量的脂肪族聚醚基的尿烷丙烯酸酯低聚物（该低聚物用丙烯酸-2-羟乙基酯、异佛尔酮二异氰酸酯和 Mn 为 1000 的聚四氢呋喃得到）、32.8%重量的 2-丙烯酸羟乙基酯、17.2%重量的 HEA-IPDI-5CC 加合物（如在上面表 1 中对涂层 U 的说明）和 1%重量的 Irgacure 184。

计算的  $\alpha_{23}$  是  $6.42 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ ，聚合速度为 2.99mol/lsec。

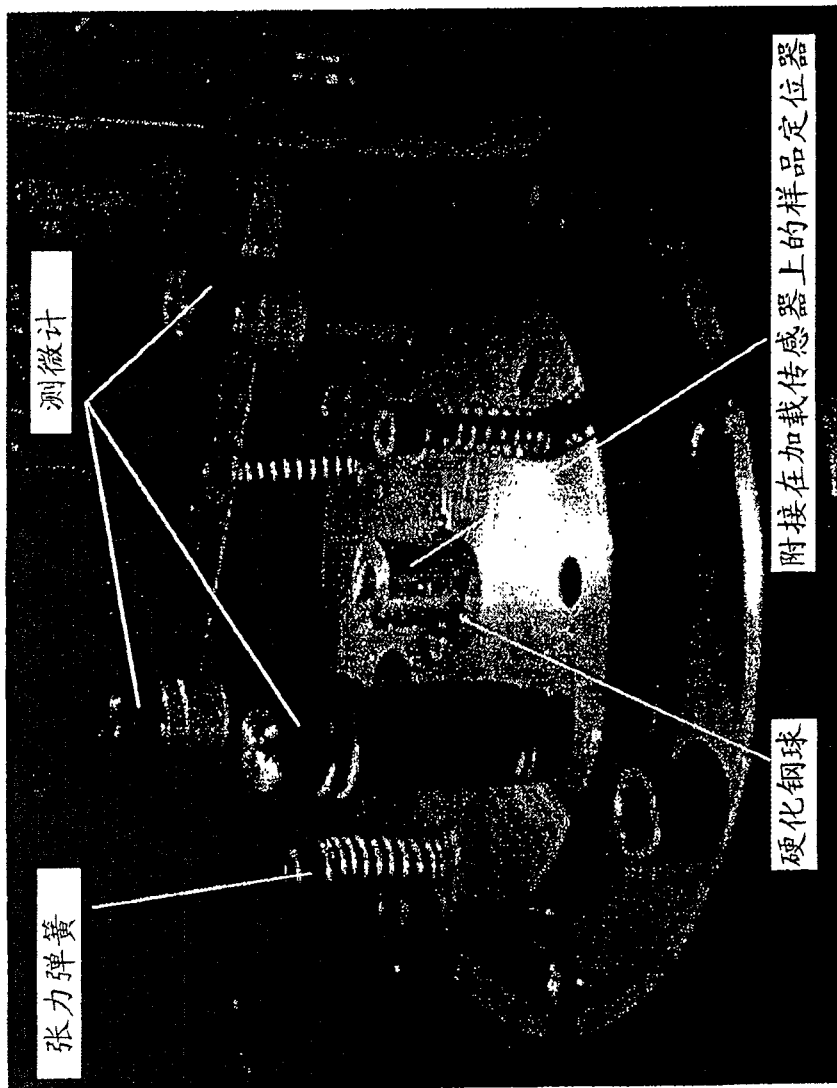
#### 例子 5

配制二次涂层组合物，采用 50%重量的脂肪族聚醚基的尿烷丙烯酸酯低聚物（该低聚物用丙烯酸-2-羟乙基酯、异佛尔酮二异氰酸酯和 Mn 为 1000 的聚四氢呋喃得到）、32.8%重量的丙烯酸-2-羟乙基酯、17.2%重量的乙氧基化（n=4）的壬酚丙烯酸酯和 1%重量的 Irgacure 184。

计算的  $\alpha_{23}$  是  $6.71 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。聚合速度是 2.67mol/lsec。

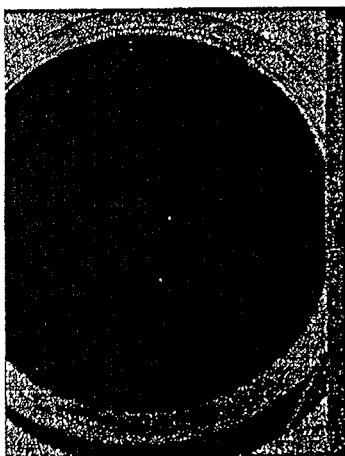


照片1: 空穴强度测量设备

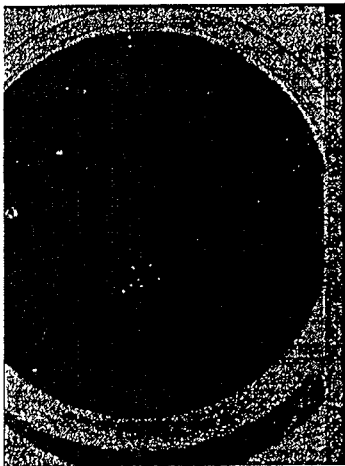


照片2: 带平行度调节的顶部板

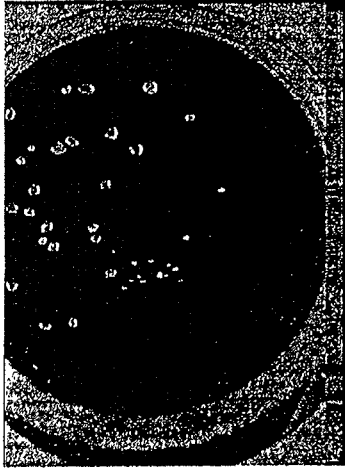
一次涂层A



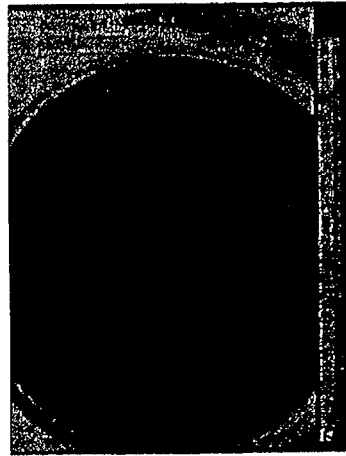
在F=1.37N时未出现空穴



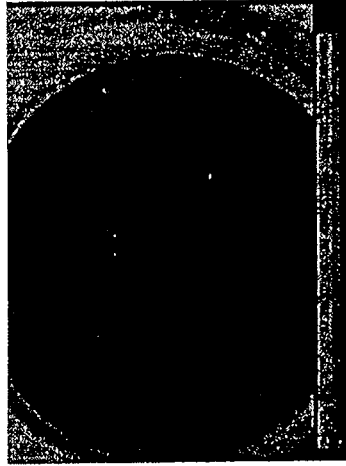
在F=61.02N时出现两个空穴  
一次涂层B



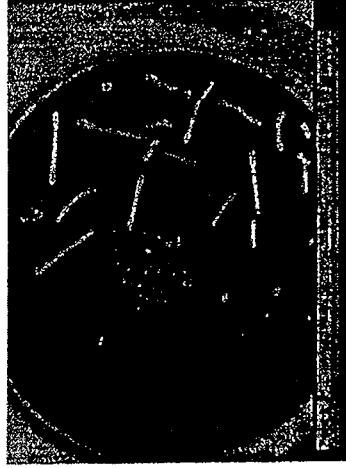
在F=132.24N时出现25个空穴



在F=1.21N时未出现空穴

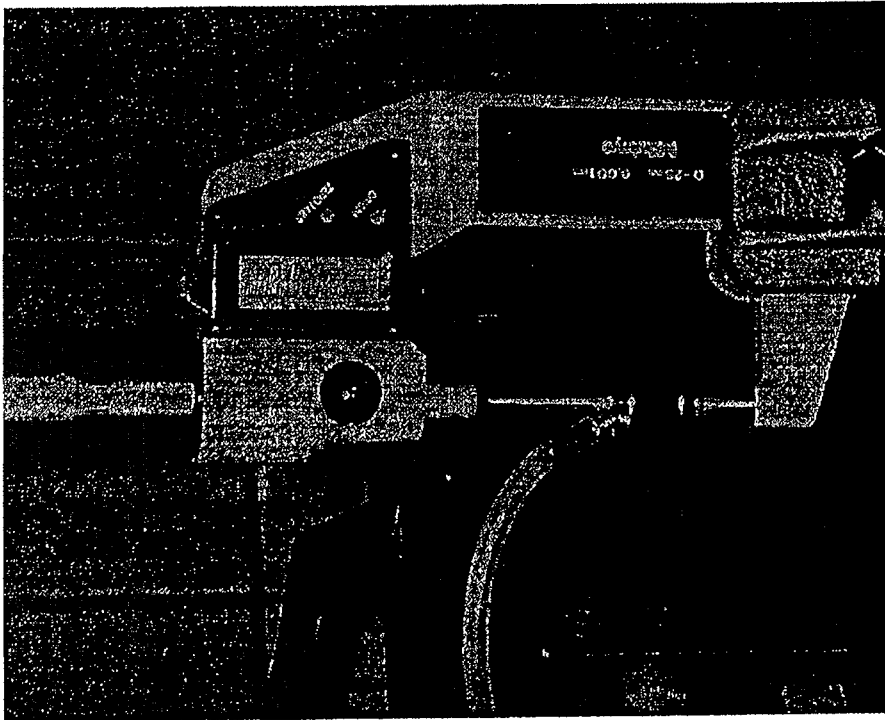


在F=47.29N时出现两个空穴



在F=119.35N时出现25个空穴

照片3: 两个带有空穴的一次涂层样品A和B; 空穴的出现随所加的力变化



照片4：用于制备测量空穴强度的样品的测微设备

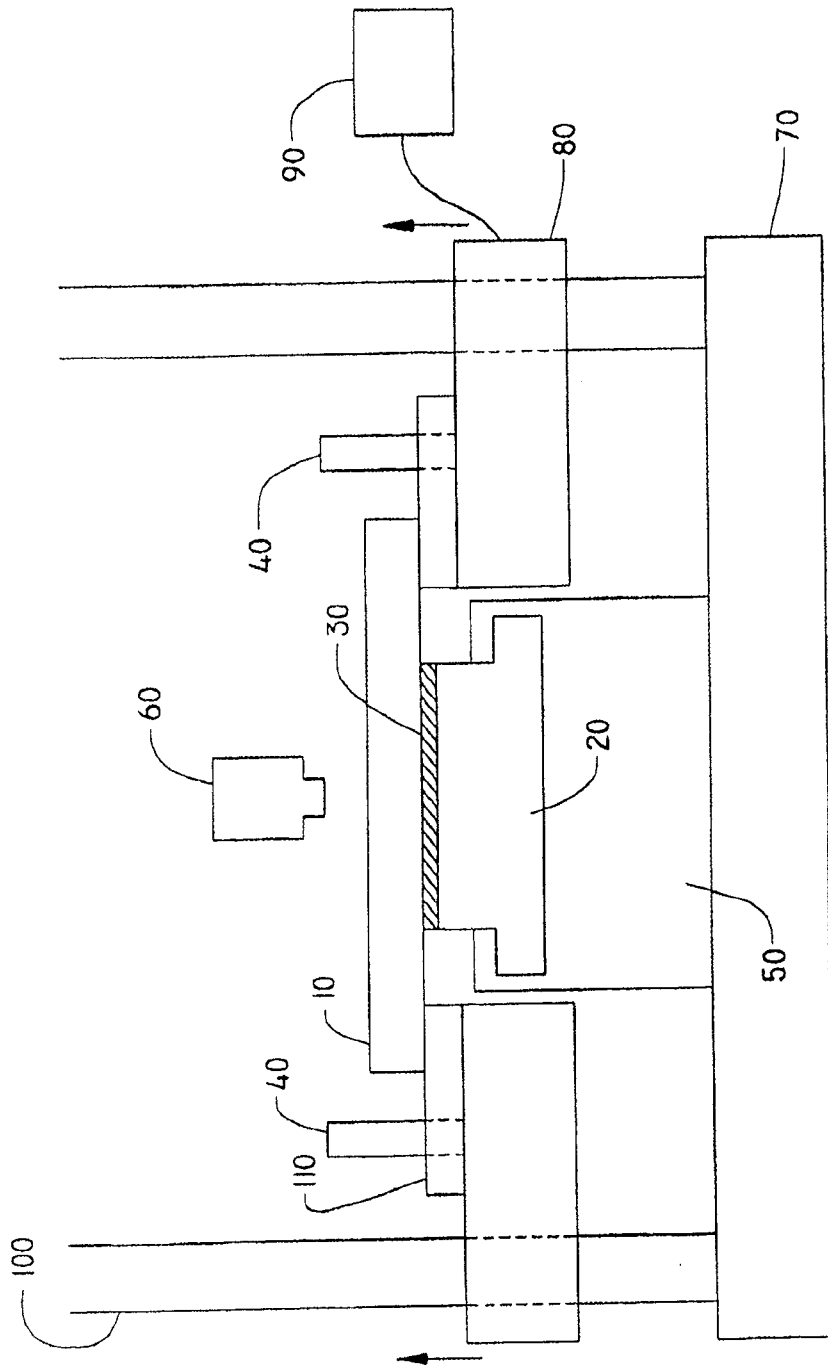


图 1: 确定样品中空穴强度的设备

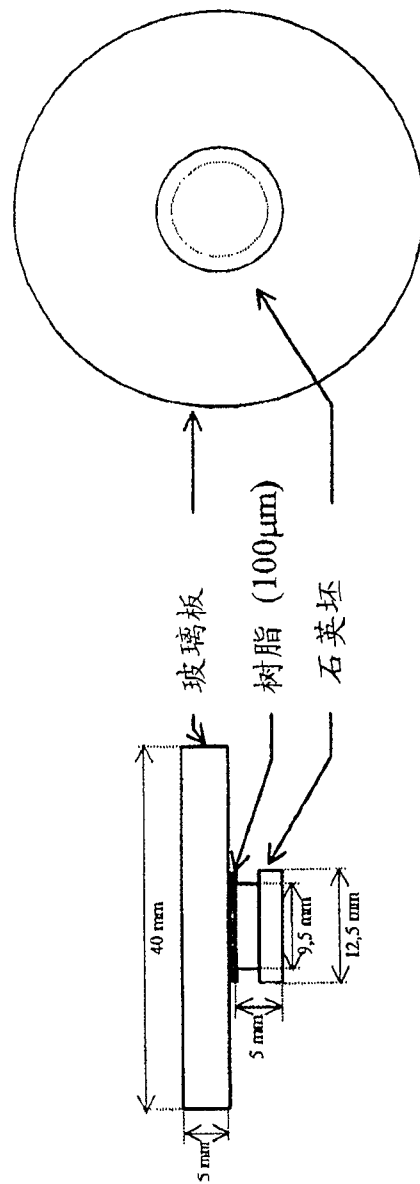


图 2: 样品的几何形状

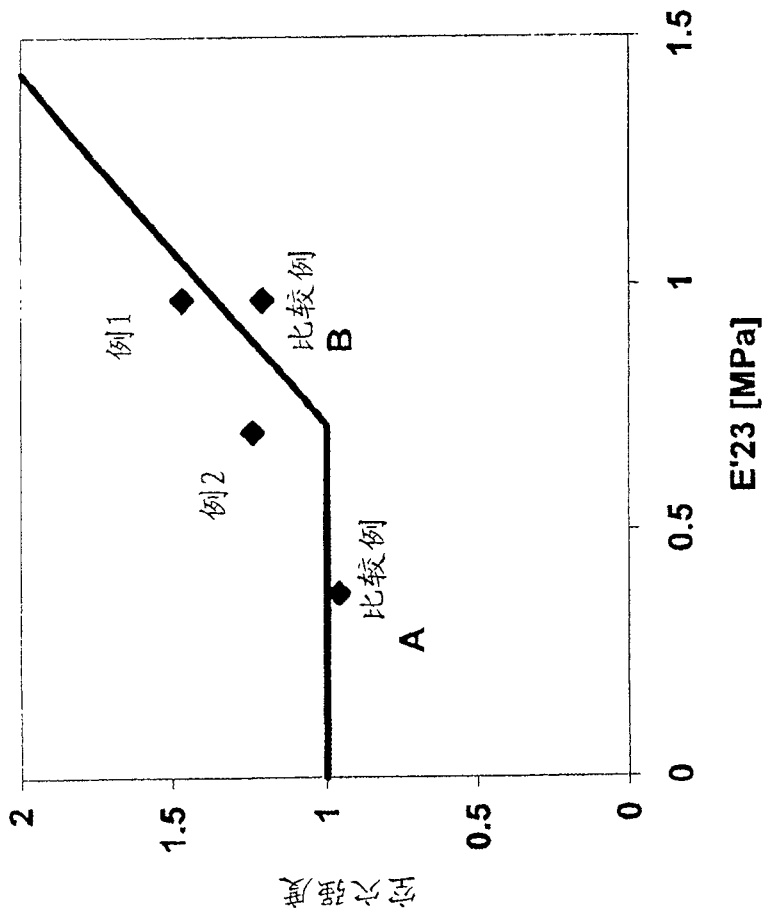


图 3: 在出现第10个空穴时的空穴强度 $\sigma_{10}^{10}$ 随 E'23 的变化

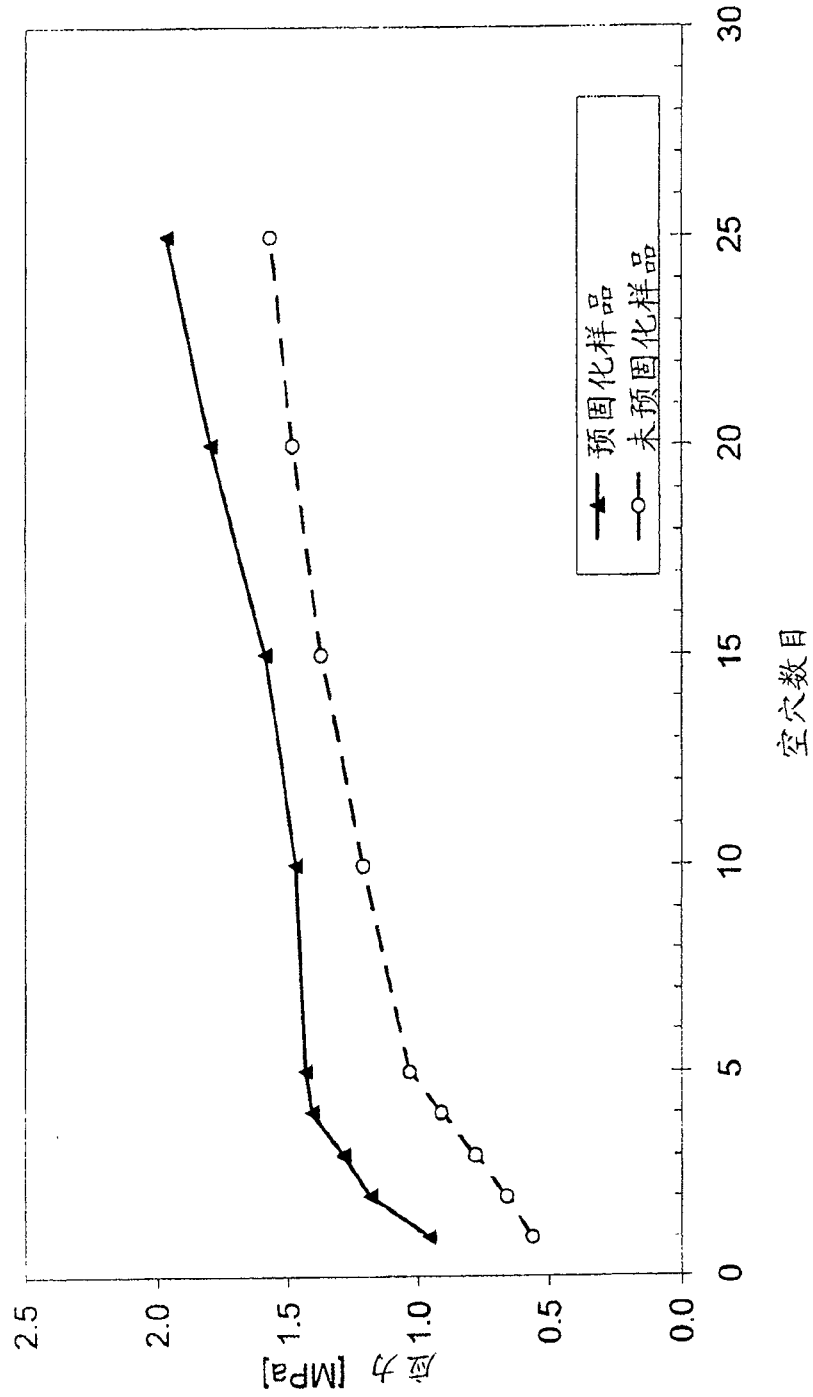


图 4: 一次涂层样品在预固化和不预固化时的空穴强度

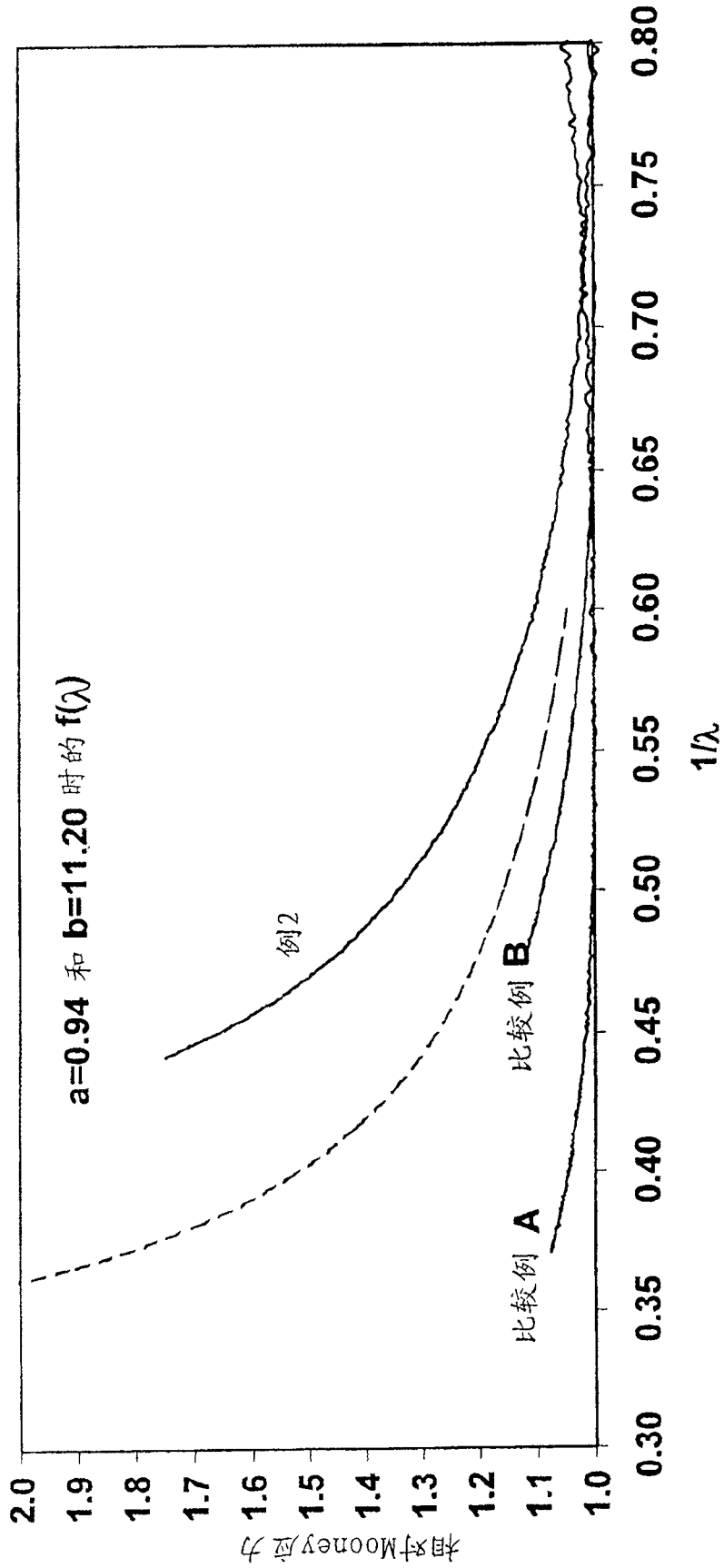


图 5: 一次涂层的相对Mooney曲线图