

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G02B 6/44

C03C 25/24 G02B 1/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98807941.0

[43]公开日 2000年9月6日

[11]公开号 CN 1265744A

[22]申请日 1998.6.11 [21]申请号 98807941.0

[30]优先权

[32]1997.6.11 [33]US [31]60/049,064

[86]国际申请 PCT/NL98/00340 1998.6.11

[87]国际公布 WO98/57209 英 1998.12.17

[85]进入国家阶段日期 2000.2.3

[71]申请人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 E·P·扎霍拉 E·J·穆尔菲

D·M·斯祖姆 J·T·范德博格

G·K·诺伦 E·I·蒙特戈梅赖

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

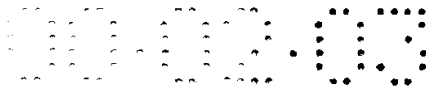
权利要求书 7 页 说明书 33 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 光学玻璃纤维带组合体,供形成纤维带组合体使用的形成基体的组合物和油墨涂层组合物

[57]摘要

提供了一种不使用含氟或硅酮的添加剂、单体或低聚物而具有提供中跨距接近功能的纤维带组合体。纤维带组合体由使油墨涂层和/或基体材料的表面能降低的低聚物配制。还提供适于形成纤维带组合体的油墨涂层组合物和形成基体的组合物。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种光学玻璃纤维带组合体，其具有赋予各根涂层光学玻璃纤维中跨距接近的功能，所述纤维带组合体包括：

许多涂层光学玻璃纤维；和

5 基体材料，其将所述的许多涂层光学玻璃纤维粘合在一起，其特征在于，至少一种所述涂层光学玻璃纤维包含：

光学玻璃纤维；

至少一层在所述光学玻璃纤维上的涂层；

10 在所述至少一层涂层上的油墨涂层，它由包含下述材料的组合物配制；

粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基，且它基本不含硅酮和氟；所述粘性调节低聚物的存在量为，该量使所述油墨涂层的表面能降低到使所述油墨涂层和所述基体材料之间的粘合力小于所述油墨涂层和所述至少一层在所述光学玻
15 璃纤维上的涂层之间的粘合力的水平。

2. 适于在光学玻璃纤维上形成油墨涂层的可辐射固化油墨涂层组合物，其由含有下述材料的组合物配制：

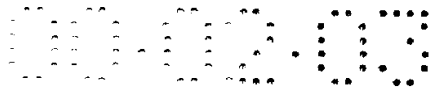
粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基，且它基本不含硅酮和氟；所述粘性调节低聚物以使从
20 所述油墨涂层组合物形成的油墨涂层的表面能降低的量存在。

3. 适于在光学玻璃纤维上形成油墨涂层的可辐射固化油墨涂层组合物，其由含有下述材料的组合物配制：

粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基，且它基本不含硅酮和氟；其特征在于，所述粘性调节
25 低聚物的数均分子量为 1,000~8,000，粘性调节低聚物的数均分子量的 5%~40% 由烃侧链构成。

4. 适于形成将涂层光学玻璃纤维粘合在一起的基体材料的可辐射固化基体材料组合物，所述基体材料组合物由包含下述材料的组合物配制：

30 粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基，且它基本不含硅酮和氟；所述粘性调节低聚物以使从所述基体材料组合物形成的基体材料的表面能降低的量存在。



5. 适于形成将涂层光学玻璃纤维粘合在一起的基体材料的可辐射固化基体材料组合物，所述基体材料组合物由包含下述材料的组合物配制：

5 粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基，且它基本不含硅酮和氟；其特征在于，所述粘性调节低聚物的数均分子量为 1,000~8,000，粘性调节低聚物的数均分子量的 5%~40% 由烃侧链构成。

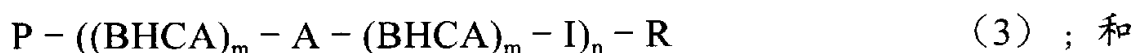
6. 适于在光学玻璃纤维上形成着色外底涂层的可辐射固化着色外底涂层组合物，它由包含下述材料的组合物配制：

10 粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基，且它基本不含硅酮和氟；所述粘性调节低聚物以使从所述着色外底涂层组合物形成的着色外底涂层的表面能降低的量存在。

15 7. 适于在光学玻璃纤维上形成着色外底涂层的可辐射固化着色外底涂层组合物，它由包含下述材料的组合物配制：

粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基，且它基本不含硅酮和氟；其特征在于，所述粘性调节低聚物的数均分子量为 1,000~8,000，粘性调节低聚物的数均分子量的 5%~40% 由烃侧链构成。

20 8. 按照权利要求 1~7 中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物包括至少一种由下述通式所代表的物质，它是通式中所列成分反应生成的：



30

式中，BHCA 是支化的和/或含有非端基羟官能基的羟基羧酸，其提供因羟官能基的反应形成酯基而得到的连接到聚酯主链的烃侧链；



I 是多异氰酸酯化合物；

A 是多元醇；

P 是含有至少一个羟官能基的化合物；

R 是含有可辐射固化官能基的羟官能化合物；

5 n 为 1~约 20, 按平均计；和

m 为 1~约 50, 按平均计。

9. 按照权利要求 1~7 中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物包括至少一种由下述通式所代表的物质，它是通式中

10 所列成分反应生成的：



其中 R 为羟官能可辐射固化化合物；

15 I 为多异氰酸酯化合物；

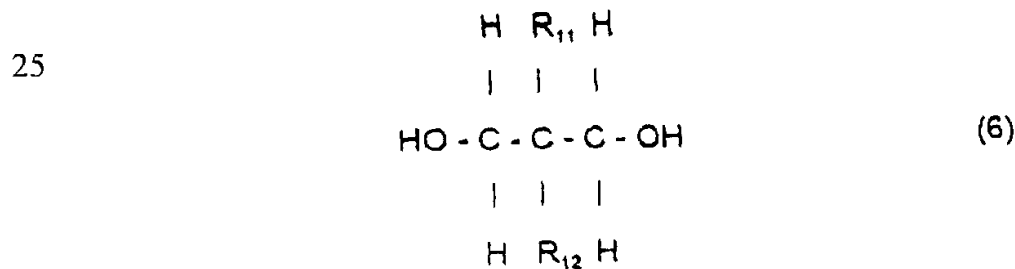
BHCA 为羟基羧酸，为支化者和/或含有非端基羟官能基者，其能提供因羟官能基反应形成酯基而连接于聚酯主链上的含碳侧链；

A 为多元醇；

W 为 1~约 20, 按平均计；和

20 S + V 为 4~约 20, 按平均计。

10. 按照权利要求 9 的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，BHCA 是聚(12-羟基硬脂酸)，A 是由以下通式表示的二醇：



25 式中：H 为氢原子；

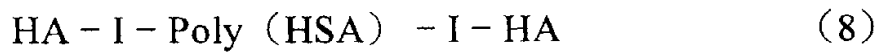
O 为氧原子；

C 为碳原子；和

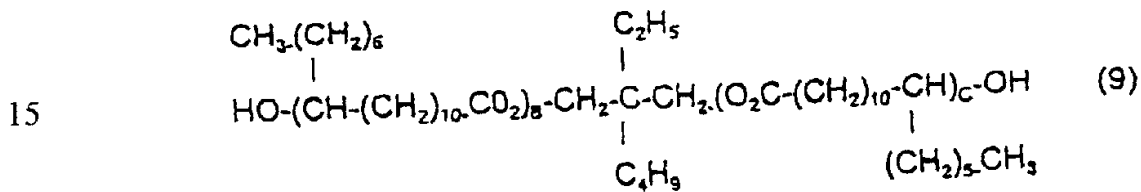


R_{11} 和 R_{12} 分别为 H 或含 1~12 个碳原子的烃侧链，但须 R_{11} 和 R_{12} 不全是 H。

11. 按照权利要求 1~7 中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物包括至少一种由下述通式所代表的物质，它是通式中



10 式中：HA 为丙烯酸羟乙酯，
I 为异佛尔酮二异氰酸酯；和
Poly(HSA) 由下式 (9) 表示



其特征在于 $B + C = 2 \sim$ 约 20，按平均计。

12. 按照权利要求 11 的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于 $B + C$ 为约 5~约 15，按平均计。

13. 按照权利要求 1~7 中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物包括至少一种由下述通式所代表的物质，它是通式中





式中：

PAC 为多羧酸化合物；

I 为多异氰酸酯化合物；

R 为羟官能可辐射固化化合物；

A 为多元醇；和

t 为 1~约 20，按平均计，其特征在于，至少多羧酸或多元醇之一是支化的，以便提供带有含碳侧链的聚酯主链，或者多元醇含有非端基羟官能基，其因羟官能基与羧酸反应形成酯官能基而提供带有含碳侧链的聚酯主链。

10 14. 按照前述权利要求中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物以提供所述油墨涂层、所述基体材料或所述着色外底涂层具有呈现平均顶接触角大于 65° 的表面能的量存在。

15 15. 按照前述权利要求中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物以提供所述油墨涂层、所述基体材料或所述着色外底涂层具有呈现平均顶接触角至少 70° 的表面能的量存在。

20 16. 按照前述权利要求中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物以提供所述油墨涂层、所述基体材料或所述着色外底涂层具有呈现平均顶接触角至少 75° 的表面能的量存在。

25 17. 按照前述权利要求中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物以提供所述油墨涂层、所述基体材料或所述着色外底涂层具有呈现平均顶接触角至少 80° 的表面能的量存在。

18. 按照权利要求 1~7 中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物至少含有结合到烃主链上的可辐射固化官能基。

30 19. 按照权利要求 1~7 中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物，其特征在于，所述粘性调节低聚物至少含有结合到烃主链上的可辐射固化官能基，所述烃主链包括乙烯、丁烯或丙烯的均聚物或共聚物。



20. 按照权利要求 1 和 8~19 中任何一项的纤维带组合体, 其特征在于, 所述油墨涂层组合物在空气存在下进行固化。

21. 按照前述权利要求中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述粘性调节低聚物的存在量为约 1~约 90wt%, 以所述可辐射固化组合物的总重量为基础计。

22. 按照前述权利要求中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述粘性调节低聚物的存在量为约 5~约 80wt%, 以所述可辐射固化组合物的总重量为基础计。

23. 按照前述权利要求中任何一项的纤维带组合体、油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述粘性调节低聚物的存在量为约 10~约 70wt%, 以所述可辐射固化组合物的总重量为基础计。

24. 按照权利要求 3, 5 和 7 中任何一项的油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述粘性调节低聚物的数均分子量的至少 10% 由烃侧链构成。

25. 按照权利要求 3, 5, 7 和 24 中任何一项的油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述粘性调节低聚物的数均分子量的至少 15% 由烃侧链构成。

26. 按照权利要求 3, 5, 7, 24 和 25 中任何一项的油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述粘性调节低聚物的数均分子量的 30% 以下由烃侧链构成。

27. 按照权利要求 3, 5, 7 和 24~26 中任何一项的油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述粘性调节低聚物的数均分子量的 20% 以下由烃侧链构成。

28. 按照权利要求 3, 5, 7 和 24~27 中任何一项的油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述烃侧链包括含 3~30 个碳原子的低级烷基或烷基取代的芳基。

29. 按照权利要求 3, 5, 7 和 24~28 中任何一项的油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述烃侧链包括含 5~20 个碳原子的低级烷基或烷基取代的芳基。



30. 按照权利要求 3, 5, 7 和 24~29 中任何一项的油墨涂层组合物、基体材料组合物、或着色外底涂层组合物, 其特征在于, 所述烃侧链沿所述主链以类似梳形的结构隔开。



说明书

光学玻璃纤维带组合体，
供形成纤维带组合体使用的
形成基体的组合物和油墨涂层组合物

5

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及光学玻璃纤维带组合体，供形成纤维带组合体使用的形成基体的组合物和油墨涂层组合物。

10

2. 相关技术叙述

光学玻璃纤维一般涂布两个叠加的辐射固化涂层，它们一起形成底涂层。直接与玻璃接触的涂层称为内底涂层。而表面涂层（一层或多层）称为外底涂层。

15

内底涂层通常是比较软的涂层，提供针对玻璃纤维的环境保护，特别是，提供抗众所周知的微弯（mirobending）现象。在涂层纤维中的微弯能够导致涂层纤维的信号传输能力的衰减，所以是不希望发生的。在涂层纤维暴露表面上的外底涂层，一般是较硬的涂层，用来提供所需要的耐物理加工力，例如当纤维成股时所遇到的力。

20

为了多通道传输，已经使用含有许多涂层光学纤维的光学玻璃纤维组合体。光学玻璃纤维组合体的例子包括纤维带组合体和缆索。典型的纤维带组合体是通过用基体材料把许多平行取向的单根涂层的光学玻璃纤维粘合在一起制成的。基体材料具有将单根光学玻璃纤维成直线地固定在一起的作用，还有在使用期间防护它们的作用，以及保护它们免受安装环境影响的作用。这些纤维常常排列成带状结构，其是含有一般为约 2~24 根纤维的一般为平直缕状的结构。取决于应用，能够将许多所得的纤维带组合体组合成缆索，缆索所具有的单根涂层光学玻璃纤维为几根至约一千根。纤维带组合体的例子叙述在已发表的欧洲专利申请 No 194891。一般说，然后将许多纤维带组合体结合在一起成为缆索，如美国专利 No 4906067 中所公开的。

30

供光学玻璃纤维组合体使用的涂层光学玻璃纤维通常涂以彩色外层，称作油墨涂层，或者，换个方法，将着色剂加到外底涂层中，以利于各根涂层光学玻璃纤维的辨别。这样，将涂层光学玻璃纤维粘合



在一起的基体材料接触外油墨层，如果后者存在的话，或者接触着色的外底涂层。

油墨涂层的厚度通常为约 3~约 10 μm ，它是由分散在可紫外固化的载体系统中的颜料形成的。可紫外固化载体系统含有可紫外固化低聚物或单体，在固化之前是液态，这样利于将油墨组合物施加到光学玻璃纤维上，在暴露于紫外辐射中之后其成为固态。以这种方法，能够

将可紫外固化油墨组合物，按与施加内底涂层和外底涂层相同的方法，施加到涂层光学玻璃纤维上。

在使用中通常需要的是，在给定长度的纤维带组合体的相应端点中间位置，必须使纤维连结分开。使各根纤维以这种方式接近，通常称作“中跨距接近”（mid-span access），尚且存在着一些具体问题。使纤维带组合体的尾端或端点接近的通用方法和设备，对提供中跨距接近来说，一般是不完全适合的，或者是不能实行的。

已经进行了许多尝试，为的是提供这种一种纤维带单元，在其中能够在纤维带单元上的任何位置上，容易地将基体材料与在光学玻璃纤维上存在的着色涂层分离开，而不能将着色涂层从涂层光学玻璃纤维上除去。然而，如果基体材料的分离也使着色涂层从纤维上除去，那么就会使辨别各根纤维的目的不能达到。

提供中跨距接近的一个普通方法是使基体材料与诸如乙醇或异丙醇之类的溶剂接触。这些溶剂必须具有溶胀或软化基体材料的能力。同时，还应当选择溶剂，使其不溶胀各个光学玻璃纤维上的涂层。基体材料的溶胀使基体材料强度降低，结果通过轻微磨擦或者相似的机械手段能够以机械方式除去基体材料，借此，为各根仍有涂层的和可辨别颜色的光学玻璃纤维提供了接近的机会。这种溶剂剥除方法的实例叙述在 AT & T 小册子“D-182355 Accuribbon™ Single Fibre Access”（1991 年 3 月 3 日）。

已发表的欧洲申请 No 0614099A2 公开了一种光学纤维带单元，其中各个光学玻璃纤维的着色层和基体材料之间的粘合，通过在各层中加入等于或小于 5wt% 的脱模剂得到抑制。加入脱模剂的目的是，在基体材料与光学玻璃纤维分离时，防止着色层剥落。这些脱模剂的例子包括硅酮脱模剂或以氟为基础的脱模层（release layer）。

已发表的日本专利申请 No 64-22976 公开了可辐射固化油墨组合



物，其包含特殊的可辐射固化低聚物。油墨组合物提供对外底涂层具有粘合性的油墨涂层，它能够与纤维带组合体中的基体材料相分离。

5 已发表的日本专利申请 No H1-152405 公开了可辐射固化油墨组合物，其包含有机聚硅氧烷复合物。该聚硅氧烷复合物提供了具有更易与纤维带组合体中的基体材料相分离的能力的油墨涂层。

10 美国专利 4,900,126 (Jackson) 公开了一种光学玻璃纤维带单元，其中每根单根涂层的光学玻璃纤维都有着色外层。每根光学玻璃纤维还用脱模剂涂层，脱模剂对粘合材料或着色剂材料具有低亲合性。脱模剂的实例是 teflon。脱模剂在着色剂材料和基体材料的界面上产生弱界面层，借此能够将基体材料与光学玻璃纤维相分离，而不剥落各根光学玻璃纤维上的着色层。

美国专利 No 4,953,945 公开了在光学玻璃纤维的外着色层和基体材料之间使用可剥离的固化涂层，借此能够将基体材料从光学玻璃纤维上剥离下来，而不剥落光学玻璃纤维的着色层。

15 美国专利 No 5,524,164 公开了包含许多纤维带组合体的缆索组合体。将纤维带组合体粘合在一起的普通涂层材料含有与普通涂层主成分相容性差的成分。这种相容性差的成分的例子包括含 10~20 个碳原子的烃、硅油和氟油。相容性差的成分使纤维带组合体之间的摩擦力下降，从而防止在缆索弯曲时纤维受到损坏。相容性差的成分在普通涂层上提供了非连续层，其为“海”和“岛”的形式。该专利没有关于包含在纤维带组合体中的各根涂层光学玻璃纤维的中跨距接近的公开内容或叙述。

25 美国专利 No 5,561,730 公开了包含许多纤维带单元的缆索。把纤维带组合体粘合在一起的普通涂层材料包含脱模剂。这类脱模剂的例子是硅油和氟油。脱模剂成分使纤维带组合体之间的摩擦力下降，以防在缆索弯曲时纤维受到损坏。该专利没有关于为包含在纤维带组合体中的各根涂层光学玻璃纤维提供中跨距接近的公开内容或叙述。

30 美国专利 No 5,621,838 公开了由普通粘合层粘合在一起的许多涂层光学玻璃纤维构成的涂层光学玻璃纤维单元。光学玻璃纤维的油墨涂层和普通粘合层经过处理，抑制了层间粘合，结果粘合层能够从油墨层除去，将硅酮脱模剂或氟脱模剂加到油墨涂层和普通粘合层中。

以硅酮和氟为基础的脱模剂在经过一定时间后能够引起不希望发



生的内底涂层和外底涂层的降解。当它们还没有粘合到涂层中时，能够从涂层渗出。它们与所要求的涂层组合物经常是时间非相容性。这样传统硅酮和氟脱模剂只能少量应用，例如 5wt% 以下。如果，使用 5% 以上的传统脱模剂，它们能够使基体材料和油墨涂层溶胀，并能够聚集在基体和油墨涂层之间，引起基体从光学玻璃纤维上难以避免的剥离，结果使基体材料的防护作用减弱。

在光学玻璃纤维涂层中使用以丙烯酸酯硅酮和氟为基础的脱模剂也是不可取的。例如，这类脱模剂常常与油墨涂层中的组分不相容。使用这类脱模剂还能引起油墨涂层性能的不希望有的变化。

10 随着对涂层光学玻璃纤维的需求的增加，制造商必须有的反应是，更多地增加纤维拉伸生产线，以及进行增加现有纤维拉伸生产线的线速度的尝试。在后一种情况下，决定线速度上限的一个因素，对于给定辐射源和辐射强度来说，是辐射固化油墨组合物的固化速率特性。

15 如果线速度增加到不能提供辐射固化油墨组合物的固化速率时间要求的程度，那么辐射固化油墨组合物将不能受到足以使辐射固化油墨组合物完全固化或交联的足够剂量的辐射。生产线速度一般说与照射到光学玻璃纤维的辐射剂量成反比。即，随着生产线速度的增加，对于给定辐射源来说，在生产过程中照射到辐射固化油墨组合物的辐射剂量必定减少。辐射固化油墨组合物的不完全固化是不可取的，必须避免，其原因在于，那时所需要的不完全固化油墨涂层的性能可能没有达到和/或不完全固化油墨涂层可能保持粘性，（会在随后加工中产生问题）或可能存在恶臭味，在按照推测固化的油墨涂层中可萃取物（不希望有的）还会增加，以及还缺乏对涂层光学玻璃纤维的粘合。

20 虽然油墨组合物必须具有很快的固化速度，以便保证油墨涂层在高速牵伸设备（drawing tower）上完全固化，增加固化速度不应以牺牲油墨涂层的其它重要性能为代价，例如在应用于纤维带组合体中时提供适宜的中跨距接近。所以，需要这样一种辐射固化油墨组合物，其呈现适当的粘性，使所提供的外底涂层和油墨涂层之间的粘性大于油墨涂层和基体材料之间的粘性，以便提供中跨距接近。

30 另外，油墨组合物不应该含有能够迁移到光学玻璃纤维的表面上并产生腐蚀的成分。油墨组合物还不应含有能使防护涂层不稳定的成分。光学玻璃纤维的油墨涂层在几十年中应该是染色牢固的，不应引



起传输信号衰减，是不能渗透并捻胶（cabling gel）和化学品的，还有，对于排列成行的纤维芯而言，允许足够的光穿透。

从上所述，显而易见，光学玻璃纤维工艺存在着对辐射固化油墨组合物的许多独特要求，而较传统的工艺，如印刷油墨，没有达到这些要求。需要能提供中跨距接近的，并且避免与传统氟和硅酮基脱模剂有关的问题的辐射固化油墨组合物。

通常，油墨组合物必须在惰性氛围中固化，即在不存在氧的条件下。对光学玻璃纤维拉伸设备提供惰性氛围的成本昂贵。因此，与必须在惰性氛围中进行固化的油墨组合物相比，在空气存在下呈现高固化速度的辐射固化油墨组合物必定具有显著的优点。

发明概述

本发明的目的在于，提供具有赋予中跨距接近功能的，不使用含氟或硅酮的添加剂、单体或低聚物的光学玻璃纤维带组合体。

本发明的另一个目的是提供适用于成形纤维带组合体的可辐射固化形成基体的组合物。

本发明的另一个目的是提供，当适宜地在纤维带组合体中固化和应用时，对各根涂层光学玻璃纤维提供中跨距接近的可辐射固化油墨组合物。

本发明的另一个目的是提供能在空气存在下固化的且还提供中跨距接近的可辐射固化油墨组合物。

现已发现，通过配制含有按照本发明的粘性调节低聚物的可辐射固化油墨组合物，令人惊异的是，能够在涂层光学玻璃纤维上形成油墨涂层，这样提供的纤维带组合体具有中跨距接近的功能，并且不需要使用含氟或硅酮的脱模剂添加剂。尤其是，由按照本发明的新型油墨涂层组合物形成的聚合物基体适于，且是以其固有能力和，提供中跨距接近。

本发明提供了新型适于在光学玻璃纤维上形成油墨涂层的可辐射固化油墨涂层组合物，它是由含有粘性调节低聚物的组合物配制的，该低聚物含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基，且基本上不含硅酮和氟。

本发明还提供包含下述材料的纤维带组合体：

许多涂层光学玻璃纤维；和



基体材料，它将所述的许多涂层光学玻璃纤维结合在一起，其中至少一种所述涂层光学玻璃纤维包含含有下述材料的涂层光学玻璃：

光学玻璃纤维；

至少一层在所述光学玻璃纤维上的涂层；

5 在所述至少一层涂层上的油墨涂层，它由包含下述材料的组合物配制：

粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基团，且它基本上不含硅酮和氟。

10 本发明还提供了一种可辐射固化形成基体的组合物，它由包含下述材料的组合物配制：

粘性调节低聚物，它含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化官能基团，且它基本上不含硅酮和氟。

15 本发明还提供一种新的纤维带组合体，它具有对各根光学玻璃纤维提供中跨距接近的性能，且不需在油墨涂层或基体材料中使用硅酮和氟脱模剂，所述纤维带组合体包含：

许多涂层光学玻璃纤维；

基体材料，它将所述的许多光学玻璃纤维结合在一起；它是由包含粘性调节低聚物的组合物形成的；该低聚物含有至少一个结合在低表面能主链上的可辐射固化的官能基，且基本上不含硅酮和氟。

20 参考实施方案详述

按照本发明的改进的可辐射固化油墨涂层组合物能够提供中跨距接近而不需使用添加剂。尤其是，油墨组合物适用于提供具有三维交联聚合物基体的固化油墨涂层，其呈现提供中跨距接近的固有性能。以这种形式提供中跨距接近，在方针上与使用添加剂是完全不同的。
25 然而，如果需要，可以加入传统脱模剂，以便使油墨组合物的性能符合要求。

30 本发明的改进的油墨组合物能够以用于涂布和辨别涂层光学玻璃纤维的任何已知油墨组合物为基础。一般说，可辐射固化油墨组合物含有至少一种分散在辐射固化载体系统中的颜料。然而，能够形成所要求的、不含颜料的透明油墨涂层。通过在辐射固化载体系统中使用新的可辐射固化的粘性调节低聚物，能够使传统油墨组合物成为按照本发明的改进的油墨组合物。令人惊异的是，在辐射固化载体系统中，



甚至能够使用粘性调节低聚物作主要低聚物。或者换个方法，按照本发明的改进的油墨组合物能够通过将粘度调节低聚物与颜料、稀释剂单体和其它低聚物（按照需要选用）混合进行配制。

5 为了提供中跨距接近将氟和硅酮混到油墨涂层组合物中。现已发现，氟和硅酮使所得油墨涂层的表面能降低。认为，这种较低的表面能使油墨涂层和基体材料之间的粘合强度以下述方式降低。在施加液态基体材料的时候，低表面能一般产生较少的润湿。润湿较少导致表面接触较差，所以基体材料和油墨涂层之间的粘性较低。

10 本发明在没有使用氟和硅酮的条件下提供了减小的表面能。表面能通过利用在具有低表面能的粘性调节低聚物中的主链而降低。低表面能主链包含悬挂的烃侧链，所悬挂的侧链能够降低表面能。优选的低表面能主链的例子包括烃主链和聚酯主链。更优选，粘性调节低聚物的低表面能主链是聚酯。

15 粘性调节低聚物的优选存在量为，提供具有顶接触角大于 65° 的表面能的油墨涂层，更优选顶接触角等于和大于约 70° ，甚至更优选等于和大于约 75° ，最优选等于和大于约 80° ，在不使用传统硅酮和含氟化合物的条件下。

20 能够使用粘性调节低聚物配制基本不含硅酮和氟脱模剂的，也不含其它传统脱模剂的油墨涂层组合物，在适当固化的时候，其能够提供中跨距接近。更令人惊奇的是，即使在空气存在下使油墨组合物固化，也能提供这些性能。

25 粘性调节低聚物的典型例子包括含有至少一个结合到低表面能主链上的可辐射固化官能基的低聚物。可辐射固化官能基团能够是，例如，烯类不饱和基其能够经自由基聚合或阳离子聚合进行聚合。适宜的烯类不饱和基的具体例子是含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯醚、乙烯基酯、N-取代丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、马来酸酯、和富马酸酯的基团。优选，烯类不饱和基由含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、N-乙烯基官能团的基团提供。

30 首先叙述以聚酯为基础的粘性调节低聚物。可辐射固化官能基能够直接结合到聚酯主链上，或者能够通过连接基连接到聚酯上。适宜的连接基的实例包括氨基甲酸酯、脲和酯基。

基于聚酯的粘性调节低聚物的数均分子量通常为约 500~约



10,000, 更优选为约 1,000~约 8,000。通常聚酯具有的酯基当量为约 2~约 40, 优选为约 3~约 20, 更优选为约 5~约 15。

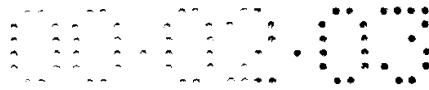
5 聚酯含有悬挂在聚酯主链上的烃侧链。不受任何理论的束缚, 认为, 悬挂的烃侧链提供了具有从基体材料表面分离能力的固化油墨涂层, 从而提供基体材料的粘接层。特别是, 认为, 烃侧链使油墨涂层的表面能降低, 同时提供了在油墨涂层和基体材料之间的缠结和非键合结合, 从而导致它们之间具有足够的粘性, 避免了不希望发生的脱层。虽然缠结和非键合结合可以提供粘性, 但是在中跨距接近期间这种缠结和非键合结合能够破裂, 从而提供清洁的裸露的油墨涂层光学
10 玻璃纤维和基体材料的粘接层。

优选, 烃侧链位于酯基足够近的位置, 这样它们能够以空间位阻阻止酯官能基受到化学进攻。例如烃侧链能够位于酯官能基的 α 碳原子上, 从而提供空间障碍。因此, 已经发现, 烃侧基能够令人惊奇地用于两个目的 (1) 降低油墨涂层的表面能, 和 (2) 提供涂层中聚酯
15 主链的水解稳定性。

烃侧链应当以提供具有降低油墨涂层表面能的能力的粘性调节低聚物的量存在。优选粘性调节低聚物数均分子量的至少 5% 由烃侧链构成, 更优选为至少约 10%, 最优选为至少约 15%。为降低表面能而使用的烃侧链一般施加到各种聚合物主链上, 并不限于聚酯。烃侧链的
20 量不应过大, 以免产生不希望有的性能, 例如, 未固化油墨涂层组合粘度过高, 或者固化油墨涂层的模量和/或拉伸强度太低。这样, 粘性调节低聚物数均分子量由烃侧链所贡献的部分应小于约 40%, 更优选小于约 30%, 最优选小于约 20%。

优选, 烃侧链在聚酯主链上的间隔基本均匀。特别优选的结构是
25 梳状结构, 在其中烃侧链象从梳子的主干突出的齿。然而, 烃侧链与两维空间的梳齿不同, 它能从聚酯主链以不同方向突出。

优选烃侧链为含约 3~约 30 个碳原子的低级烷基或烷基取代的芳基, 优选为约 5~约 20 个碳原子, 最优选为约 5~约 15 个碳原子。按需要, 烷基和/或烷基取代的芳基可以是线性、支链或环状的。所以,
30 丙基、正-丁基、异-丁基、2-乙基丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、丙基苯酚、丁基苯酚、戊基苯酚、己基苯酚、庚基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚等都是适宜的。



优选线性或支链烷基。当使用烷基取代的芳基时，优选烷基在芳基结合到聚酯主链的位置的对位。优选烃侧链是低级烷基。

5 优选，在聚酯主链上存在的酯官能基至少约 50%，更优选至少约 70%，甚至更优选至少约 90%，最优选基本上全部被烃侧链空间位阻。

粘性调节低聚物的聚酯主链能够以任何适宜的手段形成。以本文提供的公开内容为基础，本领域技术人员能够提供所需要的聚酯主链。例如：以下方法适于制备具有烃侧链的聚酯主链。

10 (1) 羟基羧酸与多元醇进行反应能够提供具有烃侧链的聚酯。多元醇能够是支链的，和/或羟基羧酸能够是支链的，以便提供从聚酯主链突出的烃侧链。或者换个方法，羟基羧酸和/或多元醇能够含有非端基羟基官能基，这样在其与羧酸反应形成酯基时，在形成聚酯主链期间获得了侧链。

15 (2) 多羧酸和多元醇进行反应能够提供具有烃侧链的聚酯。多元醇能够是支链的，和/或多羧酸能够是支链的，以便提供从聚酯主链突出的烃侧链。或者换个方法，多元醇能够含有非端基羟基官能基，这样在其与羧酸反应形成酯基时，在聚酯主链中形成侧链。

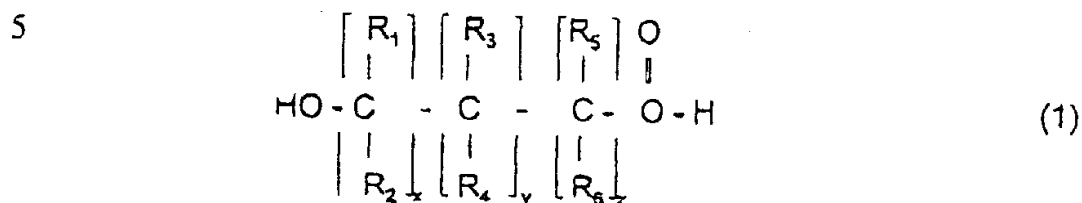
20 优选粘性调节低聚物的聚酯主链通过适宜的羟基羧酸与适宜的二醇进行反应形成。本文所使用的术语羟基羧酸包括羟基脂肪酸。优选，羟基官能基羧酸含约 4~约 30 个碳原子，更优选含约 8~约 24 个碳原子。适宜的羟基脂肪酸的例子包括羟基辛酸、羟基癸酸、羟基月桂酸、羟基肉豆蔻酸、羟基棕榈酸、羟基硬脂酸、羟基油酸、羟基亚油酸和羟基亚麻酸。适宜的羟基羧酸的具体例子包括 12-羟基硬脂酸、25 2-羟基-4-甲基-戊酸、12-羟基-4-辛基-十二酸、 δ -十二内酯、19-羟基-10-己基-十九酸、和 16-羟基-4-壬基-11-丁基-十六羧酸。适宜的羟基羧酸的市售例子包括 CasChem 公司的 P-10 酸。

30 优选羟基羧酸具有的结构为，在羟基官能基进行反应形成酯基时，能够产生具有烃侧链的聚酯的结构。如果使用支链羟基官能基羧酸，羟基官能基能够是端基，然而，如果使用线性羟基羧酸，那么应该不存在羟基官能端基，以便在羟基官能基进行反应形成酯键时，形成连接于聚酯主链的烃侧链。



羟基脂肪酸能够含有一个以上羟基。优选，羟基脂肪酸含有仅仅一个不饱和键。

优选羟基羧酸含有至少一个烃侧链，其有代表性的结构式如下：



10 式中：H = 氢原子；

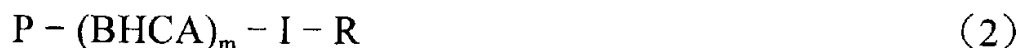
O = 氧原子；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 = H 或烃侧链，但须 R_1 至 R_6 至少一个是烃侧链，优选 R_1 和 R_2 不都是 H；和

$X + Y + Z \geq 3$ ，优选 ≥ 5 ，更优选 ≥ 10 。

15 优选烃侧链与由羟基和羧基之间的反应形成的酯基足够近，以便烃侧链能够空间位阻酯官能基受到化学进攻。例如，酯基在水分存在下对水解敏感。然而，已经发现，如果烃侧链处于关键的位置，那么，它们能够使水解反应受到空间阻碍。这样，以具有空间位阻酯基的聚酯为基础的油墨涂层从本性上是更耐化学进攻的。

20 适宜的粘性调节低聚物的例子能够以如下非限制性的通式表示，其是所列成分反应生成的：



30 式中，BHCA 是支化的和/或含有非端基羟官能基的羟基羧酸，其提供因羟官能基的反应形成酯基而得到的连接到聚酯主链上的烃侧链；

I 是多异氰酸酯化合物；

A 是多元醇；



P 是含有至少一个羟官能基的化合物；
R 是含有可辐射固化官能基的羟官能基化合物；
n 是 1~约 20，优选约 1~约 10，按平均计；和
m 是 1~约 50，优选约 1~约 30，按平均计。

5 按照本发明的粘性调节低聚物并不限于通式 2 至 4 表示者。例如：粘性调节低聚物可以包括使用有两个以上羟官能基的多元醇得到的支化聚酯主链。然而，优选具有含碳侧链的线性聚酯主链，如式 2 至 4 所示。术语“支化聚酯”不包括术语“具有含碳侧链的线性聚酯”。只有含由完整的单体单元构成的支化侧链的那些聚酯是“支化聚酯”。
10 术语“支化的”和“侧链”的应用，如以下文献所详述：O'dian 著“聚合反应原理”（“Principles of Polymerization”），第三版，第 17~19 页，在此引入作为参考。

在式 2 至 4 中，异氰酸酯基与羟基反应形成氨基甲酸酯键合，这是众所周知的反应。羟基羧酸进行聚合形成粘性调节低聚物的聚合物
15 聚酯主链。能够应用羟基羧酸的混合物，以便按需要调节聚酯的性能。在酯基形成期间所形成的水能够经任何适宜的方法除去，例如，通过蒸馏。

在形成聚酯主链之后，所形成的聚酯的末端羟羧基能够与多异氰酸酯和羟官能可辐射固化官能基反应，在聚酯主链和可辐射固化官能
20 基之间形成氨基甲酸酯键合。可辐射固化基官能基也能够适当位置键合到除了聚酯主链的端基之外的聚酯主链上。这些反应类型是本领域众所周知的，因此本领域的任何技术人员都能够容易地制成所需要的以本文提供的公开内容为基础的低聚物。

可辐射固化官能基能够经任何适当的连接基连接到聚酯主链上。
25 例如：能够形成在聚酯主链上保留着羧酸官能基的聚酯主链。羧酸官能基能够与羟官能可辐射固化化合物的羟基反应，从而在聚酯主链和可辐射固化化合物之间提供酯键合。

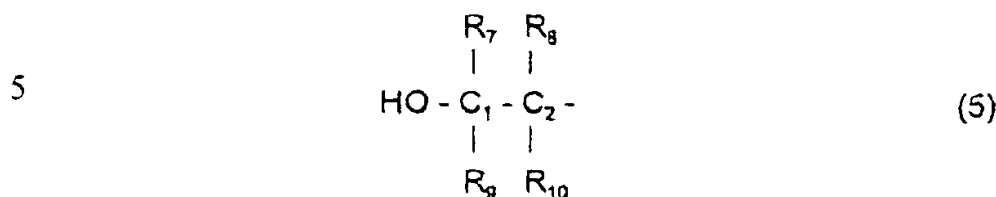
在第一个实施方案中，“A”能够是含约 2~约 50 个碳原子的烷基多元醇，更优选含约 5~约 30 个碳原子。多元醇按要求能够是直链
30 或支链的。优选，多元醇含有悬挂在羟官能基的 α 或 β 位置的碳原子上的烃侧链。

适宜的烃侧链包括本文上述的那些。虽然优选二醇，但是为了提



供所需要的支化水平也能使用多元醇。

所优选的二醇的例子包括如下结构 (5) :



式中 :

H 是氢原子 ;

10 O 是氧原子 ;

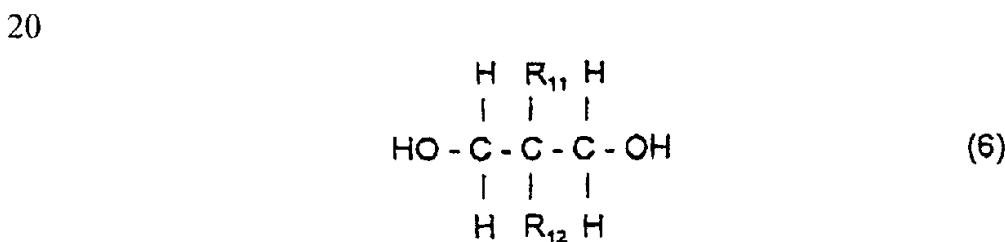
C₁ 是位于羟官能基 α 位置的碳原子 ;

C₂ 是位于羟官能基 β 位置的碳原子 ; 和

R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 分别是 H 或烃基, 但须 R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 不全
是 H, 优选至少 R₇、R₈、R₉ 或 R₁₀ 之一是本文所述的烃侧链。

15 烃基 R₇、R₈、R₉ 和 R₁₀ 能够空间阻碍由羟官能基和羧酸反应形成的
聚酯受到化学进攻。如前所述, 酯基在存在水分时对水解敏感。然
而, 烃基能够使水解反应受到空间阻碍。这样, 以具有这种结构的聚
酯为基础的油墨涂层从本性上说更耐化学进攻。

特别优选的二醇以如下通式 (6) 表示 :



25 式中 : H 是氢原子 ;

O 是氧原子 ;

C 是碳原子 ; 和

R₁₁ 和 R₁₂ 分别是 H 或烃侧链, 但须 R₁₁ 和 R₁₂ 不都是 H。优选, R₁₁
和 R₁₂ 两者是含约 1~约 12 个碳原子的烷基, 最优选含约 2~约 6 个碳
30 原子。更优选, R₁₁ 或 R₁₂ 至少一个是本文所述烃侧链。

适宜的多元醇的具体例子包括 :

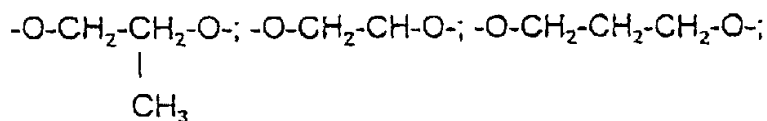
2-甲基-1,3-丙二醇 ;



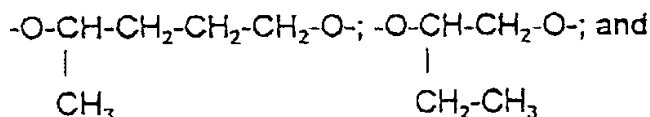
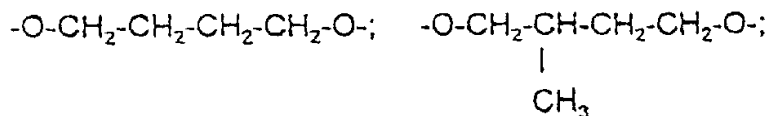
- 2,2-二甲基-1,3-丙二醇;
- 2-乙基-1,3-丙二醇;
- 2,2-二乙基-1,3-丙二醇;
- 2-丙基-2-甲基-1,3-丙二醇;
- 5 2-丙基-2-乙基-1,3-丙二醇;
- 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇;
- 2-环己基-2-甲基-1,3-丙二醇;
- 2-苯基-2-甲基-1,3-丙二醇;
- 1,2-丙二醇;
- 10 1,4-丁二醇;
- 1,6-己二醇;
- 1,2-环己二醇;
- 1,3-环己二醇;
- 1,4-环己二醇;
- 15 环己基二甲醇;
- 2,2-二甲基-4,4-二甲基-1,5-戊二醇;
- 乙二醇;
- 二甘醇;
- 二丙二醇;
- 20 1,9-壬二醇;
- 等及
- 其混合物。

如果需要，能够使用低聚物多元醇。优选，低聚物多元醇是二醇。如果使用低聚物二醇，优选，按平均数计其含至少约 2 个羟基。低聚物多元醇，按平均数计，可以含有 2 个以上羟基。如果低聚物多元醇含有 2 个以上羟基，那么支化粘性调节低聚物就能够形成。适宜的低聚物二醇的例子包括聚醚二醇、聚烯烃二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇及其混合物。优选聚酯二醇。

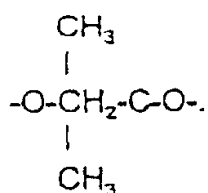
如果使用聚醚二醇，那么优选聚醚基本上是非结晶聚醚。优选，聚醚包含由如下一个或多个单体基团构成的重复单元：



5



10



15 聚醚二醇能够由环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、甲基取代的四氢呋喃、环氧丁烷等制备。能够用作聚醚二醇的聚醚的例子是 20wt% 3-甲基四氢呋喃和 80wt% 四氢呋喃的聚合产物，两者都经开环聚合。该聚醚共聚物含有支化的或未支化的氧化烯重复单元，其以商品名 PTG-L 1000（日本 Hodogaya 化学公司）出售。能够使用的聚醚二醇的另一个例子是 PTG-L 2000（Hodogaya 化学公司）。

25 如果使用聚烯烃二醇，那么优选聚烯烃是含有许多羟端基的线性或支化烃。优选，烃是含有许多亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）的非芳族化合物，其能够含有链内不饱和和/或悬挂的不饱和键。完全饱和的，例如，氢化的烃是优选的，因为固化光学纤维涂层的长期稳定性随着不饱和度的减少而增加。烃类二醇的例子包括，例如，羟端基的完全或部分氢化的 1,2-聚丁二烯；1,4-，1,2-聚丁二烯共聚物、1,2-聚丁二烯-乙烯或丙烯共聚物、聚异丁烯多元醇及其混合物等。优选，烃类二醇是基本完全氢化的 1,2-聚丁二烯或 1,2-聚丁二烯-乙烯共聚物。

30 聚碳酸酯二醇的例子是用二醇醇解碳酸二乙酯按常规所生成的产物。二醇能够是，例如，含约 2~约 12 个碳原子的亚烷基二醇，例如 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,12-十二烷二醇等。也能利用这些二醇的混合物。聚碳酸酯二醇在主链中除含有碳酸酯基团之外能够含有醚



键。这样，例如，能够使用氧化烯单体和前述的亚烷基二醇的聚碳酸酯共聚物。氧化烯单体包括，例如，环氧乙烷、四氢呋喃等。这些共聚物生成的固化涂层，与聚碳酸酯二醇均聚物比较，具有较低的模量；而且还抑制液态涂层组合物的结晶。也能利用聚碳酸酯二醇和聚碳酸酯共聚物的混合物。

聚碳酸酯二醇包括，例如，Duracarb 122 (PPG Industries) 和 Permanol KM10-1733 (Permethane Inc, Ma)。Duracarb 122 是通过用己二醇醇解碳酸二乙酯生产的。

聚酯二醇的例子包括饱和多羧酸或其酐与二醇的反应产物。饱和多羧酸和酐包括，例如，邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、四氯邻苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、丁二酸、戊二酸、丙二酸、庚二酸、辛二酸、2,2-二甲基丁二酸、3,3-二甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸等，及其酐及其混合物。二醇包括，例如，1,4-丁二醇、1,8-辛二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、二羟甲基环己烷等，聚己内酯包括在这类中，它由 Union Carbide 公司以商品名 Tone Polyol 系列产品市售，例如，Tone 0200、0221、0301、0310、2201 和 2221。Tone Polyol 0301 和 0310 是三官能的。

与羟基羧酸的用量相比，优选多元醇“A”以较小量存在。优选，多元醇“A”的存在量为大约 10wt% 或更少，更优选大约 7wt% 或更少。以用于形成粘性调节低聚物的反应物的总重量为基础计。

任何有机多异氰酸酯都能单独或以混合物的形式用作多异氰酸酯。适当的二异氰酸酯的例子包括：异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯 (TMXDI)、二苯基亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯、亚甲基二环己烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、4-氯-1,3-亚苯基二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,10-十亚甲基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、以及聚烷基氧化物和聚酯二醇二异氰酸酯，例如：用 TDI 终止的聚四亚甲基醚二醇和用 TDI 终止的聚己二酸乙二酯。优选，多异氰酸酯是 TDI、IPDI 或 TMXDI。



能够使用任何适宜的羟官能可辐射固化化合物。含有(甲基)丙烯酸酯官能基的一些化合物包括,例如,羟官能丙烯酸酯如丙烯酸2-羟乙基酯、丙烯酸2-羟丙酯等。含有乙烯基醚官能基的化合物包括,例如,4-羟丁基乙烯基醚,和三甘醇单乙烯基醚。含有马来酯官能基的化合物包括,例如,马来酸和羟官能马来酸酯。

提供环氧官能基的羟官能化合物是,例如,能够与低聚物二醇的羟基反应的表氯醇,或者能与多异氰酸酯反应的含有一个或一个以上环氧基和羟基的化合物,如双酚-A双环氧树脂的低聚物。

提供胺-烯或硫醇-烯体系的羟官能化合物能够包含,例如,烯丙基不饱和基,或叔胺或硫羟基。这样,粘性调节低聚物能够通过异氰酸酯与三羟甲基丙烷二烯丙醚反应而具有烯丙基不饱和基,或者粘性调节低聚物能够通过异氰酸酯与胺官能化合物反应而具有胺官能基。这些化合物包括,例如,三羟甲基丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯和二(甲)乙基乙醇胺的加合物,乙二醇、异佛尔酮二异氰酸酯和二丙基乙醇胺的加合物,以及二乙基乙醇胺、二甲基乙醇胺或二丙基乙醇胺的加合物。

优选,多元醇、多异氰酸酯和羟官能可辐射固化化合物以下述比例反应,即,使用1当量的多元醇的羟基、约1.1至约1.3当量的含在多异氰酸酯中的异氰酸酯基、以及约0.2~约1.5当量的含在羟官能可辐射固化化合物中的羟官能基。可取的是,多元醇和羟官能可辐射固化化合物的羟官能基当量数几乎等于在多异氰酸酯中的异氰酸酯基的当量数。

在这些化合物的反应中,可以使用形成氨基甲酸酯的反应用的催化剂。适宜的催化剂的例子包括:环烷酸铜、环烷酸钴、环烷酸锌、二月桂酸正丁基锡、三乙胺、1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷,和2,6,7-三甲基-1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷。催化剂一般用量为约0.01~约1重量份,以100重量份反应原料计。反应温度一般为10℃~约90℃,优选为约30℃~约80℃。

特别优选的粘性调节低聚物以下式(7)表示:





低聚物 (7) 通过使如下成分进行反应制成：

R 为羟官能可辐射固化化合物；

I 为多异氰酸酯化合物；

BHCA 为羟基羧酸，为支化者和/或含有非末端羟官能基者，

5 其能提供因羟官能基反应形成酯基而连接于聚酯主链上的含碳侧链；

A 为多元醇

W 为 1 至约 20，优选 1 至约 10，最优选 1 至约 5；和

10 S + V 为 4 至约 20，优选约 5 至约 15，和最优选约 12，按平均数计。或者换个方法，可辐射固化官能基“R”能够直接连接到聚酯主链上，这是通过使羟官能基“R”与聚酯主链上的羧酸官能基反应形成酯键合实现的。以这种方式，能够避免使用多异氰酸酯。

特别优选的脱模低聚物是聚（羟基硬脂酸）氨基甲酸酯丙烯酸酯，其以如下低聚物 (8) 表示：

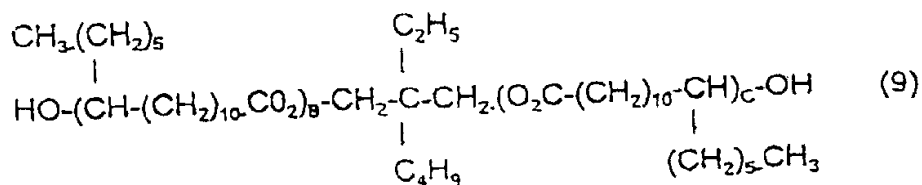


低聚物 (8) 是由以下成分制成的：

HA 为丙烯酸羟乙酯；

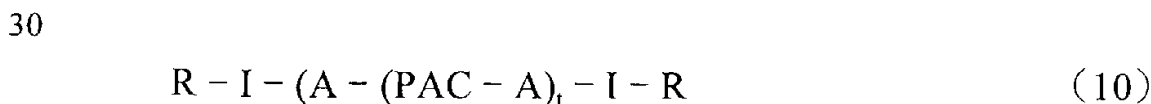
I 为异佛尔酮二异氰酸酯；和

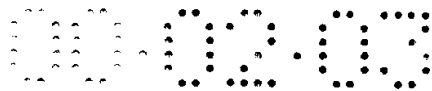
20 Poly(HSA)为按下式 (9) 表示者



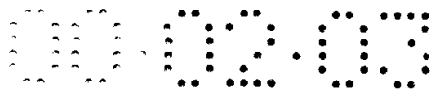
25 式中：B + C = 2 至约 20，优选为约 5 至约 15，最优选约 12，按平均数计。

配制脱模低聚物的另一种适宜方法是使多羧酸与多元醇反应。下式是这类反应的有代表性的实例：





- 5 式中：PAC 为多羧酸化合物；
I 为多异氰酸酯化合物；
R 为羟官能可辐射固化化合物；
A 为多元醇；和
t 为 1 至约 20，优选约 1~约 15，按平均数计。
- 10 至少多羧酸或多元醇之一是支化的，以提供具有含碳侧链的聚酯主链，或者多元醇含有非端基羟官能基，它提供因羟官能基与羧酸反应形成酯官能基而具有含碳侧链的聚酯主链。脱模低聚物的结构并不限于式 (10) 至 (12)。
- I、R 和 A 能够是任何本文上述化合物。
- 15 PAC 能够是任何多羧酸化合物。适宜的二羧酸包括乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三酸和 1,3,5-苯三酸。也能够使用含有两种以上羧酸的羧酸。
- 20 含有聚酯主链的粘性调节低聚物的用量能够远远大于传统的含硅酮和氟的脱模剂的用量。尤其是，这种粘性调节低聚物用量能够为约 1~约 90wt%，优选为约 5~约 80wt%，更优选为约 10~约 70wt%，以可辐射固化油墨涂层组合物的总重量计。
- 25 适宜的粘性调节低聚物的另外的例子是含有至少一个可辐射固化官能基和悬挂烃侧链的烃化合物。这类粘性调节化合物所含的烃主链的数均分子量为约 1000~约 10,000，优选为约 2,000~约 8,000，至少一个可辐射固化官能基连接其上。可辐射固化官能基能够以任何适宜的方式连接于烃上，例如，本文关于聚酯主链所述者。
- 30 优选的烃的例子包括聚乙烯、聚丁烯、聚丙烯、以及乙烯、丁烯和丙烯的共聚物。也能使用氯丁橡胶和聚丁二烯聚合物，优选聚氯丁二烯和聚丁二烯是完全氢化者。
- 优选的粘性调节低聚物是数均分子量为约 4500 的聚亚乙基亚丁基



丙烯酸酯。该低聚物的市售实例是 Kraton L 1203 (Shell Chemical Co.)。

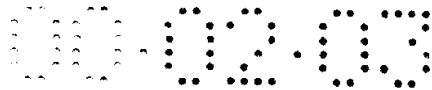
5 具有烃主链的粘性调节低聚物的用量能够远远高于传统含硅酮和氟的脱模剂的用量。尤其是，这种粘性调节低聚物用量能够为约 1~约 90wt%，优选为约 5~80wt%，更优选为约 10~约 70wt%，以可辐射固化油墨涂层组合物的总重量计。

10 能将粘性调节低聚物作为油墨涂层组合物的主低聚物使用。然而，通常将其它可辐射固化低聚物和单体与粘性调节低聚物混合，以便使油墨涂层的性能符合要求。优选，选择在可辐射固化载体系统中存在的可辐射固化单体和低聚物与粘性调节低聚物相容，以便粘性调节低聚物在液体可辐射固化载体系统中保持溶解或分散状态。单体和低聚物与粘性调节低聚物的相容性，按照如下实例所示，能够容易地进行测定。尤其是，粘性调节低聚物能够与所需要的单体和低聚物进行混合。如果发现混合物混浊，那么单体或低聚物或许与粘性调节低聚物不相容。然而，如果需要，也能使用单体、低聚物和粘性调节低聚物的不相容混合物。但是，在施加之前，或许必须搅拌油墨组合物，以便分散粘性调节低聚物。

20 能够用来重新配制以便含有按照本发明的粘性调节低聚物的、适宜油墨组合物的市售实例，包括 DSM Desotech 公司出品的可紫外固化油墨，其以多官能丙烯酸酯单体为基础。

25 油墨涂层通常约 3~约 10 微米厚，通常是同心的，以防传输信号衰减。然而，如果需要，能够以任何形式施加油墨涂层，但其形成应适于提供给各根涂层光学玻璃纤维以可辨别的色泽。适宜涂层的实例包括短划线、点线、线和环。优选油墨涂层是基本同心的。按照本发明的油墨涂层组合物能够提供基本同心的油墨涂层，以及不连续的油墨涂层，例如：短划线、点线、线和环。当施加的少于同心涂层的时候，能够利用粘性调节低聚物把基体材料与以点、短划或其它方式施加的油墨涂层分开。

30 油墨涂层的 Tg 一般也为至少约 50℃，更优选为至少约 70℃。配制可辐射固化油墨组合物领域的任何一个普通技术人员知道如何调节辐射固化组合物，以便提供所需要的固化涂层性能。因此，通常用于形成外底涂层组合物的可辐射固化组合物，能够重新配制和在按照本



发明的油墨组合物中用作可辐射固化载体系统。适宜的可以按各种特征重新配制的可辐射固化组合物的例子包括，在美国专利 No 4,624,994、4,682,851、4,782,129、4,794,133、4,806,574、4,849,462、5,219,896 和 5,336,563 中所公开的那些，全都在此引入作为参考。

5 适于形成本发明油墨组合物的可辐射固化载体系统，含有一种或多种可辐射固化低聚物或单体，其具有至少一个在受到光化辐射时能够聚合的官能基。现在众所周知适宜的可辐射固化低聚物或单体，这属于本领域技术范围。

10 一般，所使用的可辐射固化官能基是烯类不饱和基，其能够经自由基聚合或阳离子聚合反应聚合。适宜的烯不饱和基物的具体实例是含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯，苯乙烯、乙烯基醚、乙烯酯、N-取代丙烯酰胺、乙烯基酰胺、马来酸酯和富马酸酯的基团。优选烯不饱和基由含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或 N-乙烯基官能基的基团提供。

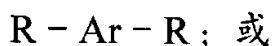
15 一般使用的其它类型的官能基由，例如，环氧基，或者硫醇-烯或胺-烯体系提供。环氧基能够经阳离子聚合反应聚合，而硫醇-烯和胺-烯体系通常经自由基聚合反应聚合。环氧基能够，例如，均聚。在硫醇-烯和胺-烯体系中，例如，聚合反应能够发生在含有烯丙基不饱和的基团和含有三级胺或硫醇的基团之间。

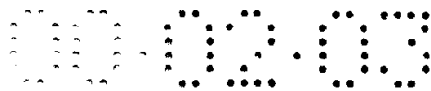
20 优选，在低聚物中存在的可辐射固化官能基的至少约 80mol%，更优选至少约 90mol% 是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和 N-乙烯基。

能够使用单官能度、双、三、四和更高官能度的低聚物，以便获得所需要的性能平衡。其中，官能度指的是在低聚物中存在的可辐射固化官能基的数目。

25 低聚物通常包含键合可辐射固化官能基的含碳主链结构。适宜的含碳主链的例子包括聚醚、聚烯烃、聚酯、聚酰胺和聚碳酸酯。能够选择含碳主链的大小，以提供所需要的分子量。低聚物的数均分子量通常为约 500~约 10,000，优选为约 500~约 7,000，最优选为约 1000~约 5,000。

30 例如，低聚物的含碳主链能够包含芳基和开环的环氧基或烷氧基。低聚物能够表示为，例如：





式中： r 是可辐射固化官能基，

Ar 是含有该部分的芳基，和

L 是连接基。

5 适宜的连接基的例子包括烷氧基或开环的环氧基，例如乙氧基、丙氧基、丁氧基以及其重复单元。 L 也能是氨基甲酸酯或脲连接基。

芳基能够，例如，衍生自双酚单元，如双酚 A。优选的低聚物是键合丙烯酸酯官能基的双酚 A 的二环氧甘油醚衍生物。这类低聚物的市售实例是 CN-120 (Startomer)，其分子量为约 1300，当固化时， T_g 为约 65°C 。

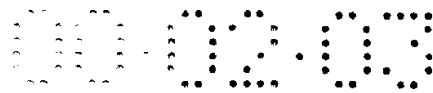
10 所优选的低聚物的另一个例子是分子量为约 500~约 5000 的三官能聚醚或聚酯。所优选的三官能低聚物的实例是市售聚氨基甲酸酯三丙烯酸酯 Ebecryl 264，其分子量为约 2000，当固化时 T_g 为约 42°C 。

15 可辐射固化载体系统也可以含有用于调节粘度的活性稀释剂。活性稀释剂能够是含有至少一个当受到光化辐射时能够聚合的官能基的低粘度单体。通常，低粘度稀释剂单体的粘度在 25°C 时为约 50~约 500 厘泊。光学玻璃纤维涂层组合物的适宜粘度的例子是在 25°C 时为约 500~约 50,000 厘泊。该官能团可以与在可辐射固化单体或低聚物中所使用者具有相同的性质。优选，在活性稀释剂中存在的官能基能够与在可辐射固化单体或低聚物上存在的可辐射固化官能基进行共聚。

20 例如，活性稀释剂能够是含有丙烯酸酯或乙烯基醚官能基和 $C_4\sim C_{20}$ 烷基或聚醚部分的单体或单体混合物。这类活性稀释剂的具体实例包括丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸 2-乙氧基乙氧基-乙酯、月桂基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、N-乙烯基甲酰胺、
25 丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酸、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮等。

能够使用的另一类活性稀释剂是含芳基的化合物。含有芳基活性稀释剂的具体实例包括乙二醇苯基醚-丙烯酸酯、聚乙二醇苯基醚-丙烯酸酯、聚丙二醇苯基醚-丙烯酸酯，和上述单体的烷基取代的苯基衍生物，例如聚乙二醇壬基苯基醚-丙烯酸酯。

30 活性稀释剂也能包括含有两个或多个能进行聚合反应的官能基的稀释剂。这类单体的具体例子包括： $C_2\sim C_{18}$ 烃二醇的二丙烯酸酯、 $C_4\sim C_{18}$ 烃二乙烯基醚、 $C_3\sim C_{18}$ 烃三丙烯酸酯及其聚醚类似物等，例如，



二丙烯酸 1,6-己二醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、己二醇二乙烯基醚、二缩三(乙二醇)二丙烯酸酯、三丙烯酸异戊四醇酯、乙氧基化双酚 A 的二丙烯酸酯和二缩三(丙二醇)二丙烯酸酯。

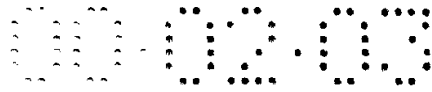
5 如果可辐射固化单体或低聚物的可辐射固化官能基是环氧基，例如，一种或多种下述化合物能够用作活性稀释剂；环氧环己烷、苯基环氧乙烷、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、丙烯酸缩水甘油酯、1,2-环氧-4-环氧乙基-环己烷、聚乙二醇的二环氧甘油醚、双酚-A 的二环氧甘油醚等。

10 如果可辐射固化单体或低聚物的可辐射固化官能基含胺-烯或硫醇-烯体系，那么能够使用的含有烯丙基不饱和基的活性稀释剂的例子包括：邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、三聚氰胺酸三烯丙酯、三聚异氰脲酸三烯丙酯和间苯二甲酸二烯丙酯。

15 对于胺-烯体系，能够使用的胺官能稀释剂包括，例如，三羟甲基丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯和二(甲)乙基乙醇胺的加合物；己二醇、异佛尔酮-二异氰酸酯和二丙基乙醇胺的加合物，以及三羟甲基丙烷、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和二(甲)乙基乙醇胺的加合物。

20 可辐射固化油墨组合物能够含有生成自由基的光引发剂。适宜的自由基型光引发剂的例子包括，但不限于，如下物质：异丁基苯偶姻醚；2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦；1-羟基环己基苯基甲酮；2-苯甲基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁-(1)-酮；2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮；全氟代二苯基二茂钛；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮；2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮；4-(2-羟乙氧基)苯基-2-羟基-2-丙基甲酮；二甲氧基苯基苯乙酮；1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮；1-(4-十二烷基-苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮；4-(2-羟乙氧基)苯基-2-(2-羟基-2-丙基)-甲酮；二乙氧基苯基苯乙酮；(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮的混合物；二苯甲酮；1-丙酮，2-甲基-1-1-[4-(甲硫基)苯基]2-30 (4-吗啉基)；及其混合物。

能够用于可辐射固化载体系统的其它添加剂包括，但不限于，催化剂、润滑剂、润湿剂、抗氧剂和稳定剂。这些添加剂的选择和使用



在本领域技术范围之中。

5 涂层光学纤维经常用在纤维带组合体中。因为本发明油墨涂层组合物的多功能性，该组合物非常适用于纤维带组合体中的涂层光学玻璃纤维上。按照本发明制造的油墨涂层，能够令人惊异地提供中跨距接近而不需使用脱模剂。在不优选的情况下，如果需要仍然可以使用脱模剂。适宜的脱模剂包括硅酮、硅氧烷丙烯酸酯、碳氟油或其树脂等。因为按照本发明的油墨涂层从本性上看能够提供中跨距接近，所以所加入的脱模剂的量，与传统油墨涂层相比，能够显著减少。脱模剂的存在量能够为约 0.1~约 5wt%，以油墨组合物总重量为基础计。

10 在本发明中能够使用适于制造可辐射固化油墨组合物的任何无机和有机颜料。使用的术语“颜料”指的是无机和有机颜料两者。

使用 12 根或 12 根以下的涂层光学玻璃纤维的纤维带组合体仅仅需要 12 种色泽就足以使每根涂层光学纤维能够彼此区分。然而，在较大纤维带组合体中，可以使用 12 种以上颜色，以便使涂层光学玻璃纤维彼此间能够得到适当的区分。制造纤维带组合体通常使用的十二种颜色的实例包括黑、白、黄、蓝、红、绿、橙、褐、粉红、蓝绿色、紫色和灰色。

适宜的黑色颜料的具体实例包括碳黑。

适宜的白色颜料的具体实例包括二氧化钛。

20 适宜的黄色颜料的具体实例包括二芳基化物黄和重氮系颜料。

适宜的蓝色颜料的具体实例包括酞菁蓝、碱性染料性颜料，和酞菁染料。

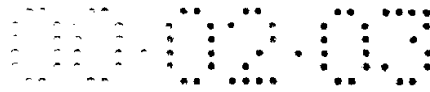
适宜的红色颜料的具体实例包括蒽醌（红）、萘酚红、单偶氮系颜料、喹吡酮类颜料、蒽醌、和花。

25 适宜的绿色颜料的具体实例包括酞菁绿和亚硝基系颜料。

适宜的橙色颜料的具体实例包括单偶氮和重氮系颜料、喹吡酮类颜料、蒽醌和花。

适宜的紫颜料的具体实例包括喹吡酮类紫、碱性染料性颜料和吡唑二噁嗪系颜料。

30 适宜的蓝绿色、褐色、灰色和粉红颜料通过将其它颜料混合能够容易地配制。本领域技术人员能够按需要通过混合不同颜料配出任何色泽。



在油墨组合物中能够存在的颜料量为，能够提供肉眼可见的不需放大的颜色以利于各根着色光学玻璃纤维的鉴别。颜料量不应大到使油墨组合物的固化速率大幅下降或者导致其它不希望出现的损害的程度。已发现适宜的颜料量的实例为约 1~约 20wt%，优选为约 1~约 15wt%，更优选为约 1~约 10wt%，以油墨组合物总重量为基础计。

以上述为基础，适宜的可辐射固化油墨组合物能够从包含下述的组分配制：

- 约 1~约 20wt% 至少一种颜料；
- 约 1~约 90wt% 粘性调节低聚物。

优选的油墨组合物能够从包含下述的组分配制：

- 约 1~约 20wt% 至少一种颜料；
- 约 1~约 90wt% 粘性调节低聚物；
- 任选约 1~约 80wt% 其它可辐射固化低聚物；
- 约 1~约 80wt% 至少一种可辐射固化稀释剂单体。

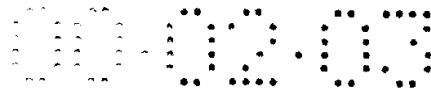
其它可辐射固化低聚物的优选量为约 10~约 70wt%，更优选为约 20~约 60wt%，以油墨组合物的总重量为基础计。

可辐射固化稀释剂单体的优选量为约 5~约 70wt%，更优选为约 10~约 60wt%，以油墨组合物的总重量为基础计。

- 优选油墨组合物含有的光引发剂的量为约 1~约 20wt%，更优选为约 1~约 10wt%，以油墨组合物的总重量为基础计。

能够将油墨涂层组合物施加到涂层光学玻璃上，并采用任何适当的方法固化。一种适宜方法的实例公开在美国专利 No 4,629,285 中，其全部公开内容在本文引入作为参考。油墨组合物也能以与在光学玻璃纤维拉伸和涂层设备上施加外底涂层的相似方式进行施加。

在彩色外底涂层被用来代替油墨涂层，或者与油墨涂层组合使用的地方，例如，施加量少于同心油墨涂层时，对于此类施加来说，能够将粘性调节低聚物混到彩色外底涂层中，以便在彩色外底涂层和基体材料之间提供所需要的粘合水平。以本文所提供的公开内容为基础，本领域技术人员能够利用粘性调节低聚物配制所需要的着色外底涂层。例如：外底涂层的可辐射固化基础体系与油墨涂层的可辐射固化载体体系相似。这样，外底涂层的粘合性能，能够以与本文所述油墨



涂层相同的方法，通过采用粘性调节低聚物进行调节。传统着色外底涂层，通过在其中混入粘性调节低聚物，能够成为按照本发明改进的着色外底涂层。适宜的着色外底涂层的实例公开在已发表的 PCT 申请 WO 90/13579 中，在此引入其全部公开内容作为参考。

5 优选粘性调节低聚物存在量为，能够提供具有如下顶接触角的（外底涂层与基体材料的界面）表面能的着色外底涂层的量，即，大于 65° ，优选等于和大于约 70° ，甚至更优选等于和大于约 75° ，最优选等于和大于约 80° ，其条件是不使用传统的含硅酮和氟的化合物。

也能将粘性调节低聚物混入可辐射固化的形成基体的组合物中，
10 以便赋予所形成的基体材料自油墨涂层的可脱模性。可辐射固化的形成基体的组合物以与在上述油墨涂层组合物中所使用的相似的可辐射固化单体和低聚物为基础。配制上述油墨涂层组合物的粘性调节低聚物的比例，能够用来配制按照本发明的改进的形成基体的组合物。这样，本领域技术人员总能够容易地制成改进的形成基体的组合物，该
15 组合物所提供的基体材料，在应用于纤维带组合体中时，总具有中跨距接近性能。能够再配制为包含粘性调节低聚物的适宜的形成基体的组合物公开在美国专利 No 4,844,604，其全部公开内容在此引入作为参考。

20 优选粘性调节低聚物存在量为，能够提供具有如下顶接触角的表面能的基体材料的量，即，大于 65° ，更优选等于和大于约 70° ，甚至更优选等于和大于约 75° ，最优选等于和大于约 80° ，其条件是不使用传统的含硅酮和氟的化合物。

粘性调节低聚物能够应用在纤维带组合体中的或者油墨涂层中或者基体材料中，或者两者之中，以便使油墨涂层和基体材料的粘合性能满足要求。
25

本领域现在众所周知纤维带组合体，本领域技术人员能够容易地运用本文提供的公开内容，制备按用途来说新颖的含有至少一种改进的油墨涂层光学玻璃纤维的纤维带组合体。按照本发明制备的新型纤维带组合体能够用于电信系统中。所述电信系统一般包括含有光学玻璃纤维的纤维带组合体、发送器、接收装置和开关。含有涂层光学玻璃纤维的纤维带组合体是电信系统的基础连接设备。纤维带组合体能够埋在地下或水下，以实现长距离连接，比如在城市之间。纤维带组
30

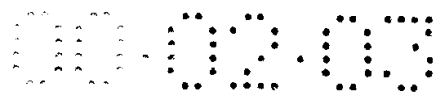


表 1

组分 (wt%, 以载体系统总重量为基础计)	基础载体系统 B-1	基础载体系统 B-2	基础载体系统 B-3
聚(12-羟基硬脂酸)氨基甲酸酯丙烯酸酯	22.72	76.7	0
环氧丙烯酸酯	20.84	0	38.6
六官能芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯	9.17	0	0
用二丙烯酸己二醇酯稀释 15% 的脂族氨基甲酸酯三丙烯酸酯	10.56	0	32.4
四丙烯酸异戊四醇酯	11.59	0	10
二丙烯酸己二醇酯	18.29	17.04	1.51
Troysol 98C 表面活性剂 (Troy)	0.57	0	0
2,6-二叔丁基-甲基-苯酚	0.57	0.57	0
2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁-1-酮	1.14	1.14	0
2-甲基-1-(4-(甲基硫基)苯基)2-(4-吗啉基)1-丙酮	4.55	4.55	0
硅氧烷二丙烯酸酯	0	0	1.21
50% 氧化膦, 二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰)和 50% 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮	0	0	10
丙烯酸异冰片酯	0	0	3
丙烯酸苯氧基乙酯	0	0	3
氢醌单甲醚	0	0	0.14
吩噻嗪	0	0	0.14

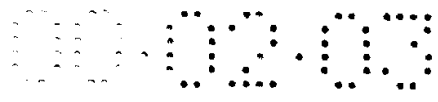


表 2

组分 (wt%, 以组合物 总重量为 基础计)	实例 1 白	实例 2 蓝灰	实例 3 蓝	实例 4 紫	实例 5 黄	实例 6 粉红	实例 7 橙	实例 8 绿	实例 9 褐	实例 10 蓝绿色	实例 11 蓝	实例 12 红	实例 13 橙
基础载体 系统 B-1	86.37	88.5	88	83.77	79.8	83	82	85.5	82.15	84.68	0	0	0
基础载体 系统 B-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	88	78.14	82
颜料	13.63	11.5	12	16.23	20.2	17	18	14.5	17.85	15.32	12	21.86	18
试验结果	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
中跨距 接近													
外底涂层	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
基体材料	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1



表 2 所示结果证明，按照本发明的粘性调节低聚物能够提供本性上具有中跨距接近性能的油墨涂层。

基体材料 M1 - M5

以下试验说明不同基体材料对中跨距接近的影响。可辐射固化形成基体的组合物通过将表 4 所示组分混合制得。

采用表 3 所示油墨组合物以与实例 1 相同的方法检验基体材料提供中跨距接近的能力。试验结果示于表 4。

表 3

10

组分 (wt%，相对于总组合物重量计)	油墨组合物 IN-2
环氧丙烯酸酯	18.82
六官能芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯	10.58
用二丙烯酸己二醇酯稀释 15% 的脂族氨基甲酸酯三丙烯酸酯	18.74
四丙烯酸季戊四醇酯	13.38
二丙烯酸己二醇酯	4.08
Trysol 98C 表面活性剂 (Troy)	0.4
2,6-二叔丁基-甲基-苯酚	0.4
2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁-1-酮	0.8
1-丙酮, 2-甲基-1-1-(4-(甲硫基)苯基)2-(4-吗啉基)	3.2
颜料	9.6
聚(12-羟基硬脂酸)丙烯酸酯	20

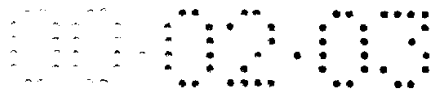


表 4

组分 (wt%, 以组合物总重量为基础计)	M1	M2	M3	M4	M5
低聚物 H-T-(Pluracol 2010) _{0.9} - (SynFAC 8017) _{1.4} -T-H	55	61.1	68.24	55	55
丙烯酸异冰片酯	3.9	4.3	0	5	3.9
丙氧基化二丙烯酸乙二醇酯	3.9	4.3	0	5	3.9
乙氧基化双酚 A 的二丙烯酸酯	23	25.5	11	29.7	23
1-羟基环己基苯基甲酮	4	4.4	3	4	4
二乙基硫双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)	.3	0.4	0.3	0.3	.3
环氧化豆油丙烯酸酯	10	0	0	0	0
聚乙二醇 (Carbowax PEG 300)	0	0	0	0	10
乙烯基己内酰胺	0	0	10	0	0
丙烯酸苯氧基乙酯	0	0	6.46	0	0
聚二甲基硅氧烷	0	0	0.3	0.3	0
聚二甲基硅氧烷(表面活性剂)	0	0	0.7	0.7	0
试验结果					
外底涂层	P1	P1	P1	P1	P1
中跨距接近 (在配制油墨组合物 IN-2 后 4 小时)	通过	通过	通过	通过	通过

低聚物通过使如下成分进行反应而制得：

5 H = 丙烯酸羟乙酯

T = 甲苯二异氰酸酯

Pluracol 2010 = 聚丙二醇，分子量为约 2000 (BASF)

SynFAC8017 = 乙氧基化双酚 A 二醇 (Milliken)

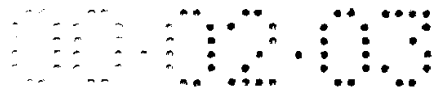


表 4 中的结果证明，使用粘性调节低聚物提供了具有中跨距接近的纤维带组合体。

实例 14~15

以下试验说明在基体材料中的不同添加剂对基体材料提供中跨距接近的能力的影响。将表 5 所示添加剂与可辐射固化形成基体的材料相混合。按与实例 1 相同的方法确定提供中跨距接近的能力，试验结果示于表 5。

表 5

10

组分 (wt%，以组合物总重量为基础计)	实例 14	实例 15
基体组合物 M4	90	90
Kemester 6000	10	0
环氧化豆油丙烯酸酯	0	10
试验结果		
外底涂层	P1	P1
油墨涂层组合物	IN-1	IN-1
中跨距接近 (在配制油墨组合物 IN-1 之后即刻进行)	通过	通过

实例 16~17

使用表 6 所示组分，将粘性调节低聚物加到油墨组合物中。按与实例 1 相同的方法，检验不使用含氟和硅酮脱模剂的油墨组合物提供中跨距接近的能力。试验结果示于表 6。

15

20

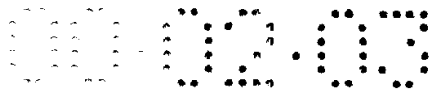


表 6

组分 (wt%, 以组合物总重量为基础计)	实例 16	实例 17
油墨组合物 IN-1	80	80
聚亚乙基亚丁基丙烯酸酯	20	0
Cardolite NC-547	0	20
试验结果		
外底涂层	P1	P1
基体材料	M1	M1
中跨距接近 (在配制油墨组合物 IN-1 之后即刻进行)	通过	通过

表 6 结果证明, 按照本发明的形成低聚物的脱模层能够令人惊异地在不使用含硅酮和氟的脱模剂的条件下提供中跨距接近。

表面能, 实例和比较实例

测定用于按照本发明形成的油墨涂层和传统油墨涂层的可辐射固化基础载体系统的表面能。试验结果示于表 7。

10

表 7

样品	平均顶接触角 (°)
基础载体系统 B2 (76.7wt% 12HSA)	80 + / - 2
基础载体系统 B1 (22.72wt% 12HSA)	78 + / - 2
基础载体系统 B1 (不含 12HSA)	65 + / - 2
市售油墨基础载体 (硅酮除外)	62 + / - 1

表 7 结果证明, 本发明, 在不使用硅酮或氟脱模剂的条件下, 能够令人惊异地显著降低油墨涂层表面能。接触角越大, 表面能越低。

15

试验程序

中跨距接近

将刮涂厚度为 75 μ m 的市售可辐射固化外底涂层组合物施加到 Mylar(聚对苯二甲酸乙二酯)片材上, 并在氮气氛围中暴露在 Fusion D



灯的 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 紫外光下，进行固化，形成固化的外底涂层薄膜。在固化的外底涂层薄膜上形成样品可辐射固化油墨组合物的涂层，刮涂厚度为 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。采用 Fusion D 灯在空气中辐照 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 紫外光，使油墨组合物固化，形成固化的油墨涂层。在油墨涂层上制得市售可辐射固
5 化基体组合物涂层，刮涂厚度为 $75\mu\text{m}$ 。通过在氮气氛围中辐照 Fusion D 灯的 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 紫外光使基体组合物固化，在油墨涂层上形成固化的基体材料。

从所制得的多层薄膜上切割下宽度约 $1/4\sim$ 约 $1/2$ 英寸的条。在各条的一端，用刀子将部分基体材料从油墨涂层分离开来。在基体材料的分离部分施加作用力，使其余的基体材料从油墨涂层剥离开。如果
10 其余的基体材料清洁地从油墨涂层上分开，油墨涂层没有受到损伤并且基体材料不分裂开，那么油墨涂层就通过了中跨距接近试验。

表面能

采用拉姆-哈特接触角测定仪通过停滴法进行接触角测定。用水
15 作为测试液体。采用装有不锈钢针头的 Gilmont 微量注射器将液滴 ($4\sim 8\mu\text{l}$) 置于样品表面上。一分钟之后测定接触角。在液滴两侧进行接触角测定，以保证对称性。每个样品的接触角，均在两种不同薄膜上进行测定。在每种薄膜上进行 5 次测定。对于每个样品来说，总计使用 10 个液滴。平均所得结果，并计算标准偏差。在每种情况下，
20 均测定前进接触角。

测定薄膜的空气/油墨界面接触角。“顶”是空气/油墨涂层界面，而“底”是 mylar/油墨涂层界面。空气/油墨界面表示，通常将基体材料施加到油墨涂层上的表面。

样品油墨薄膜是采用 3 mil 伯德刮涂器将透明油墨基料刮涂到
25 Mylar 上制备的。刮涂膜采用 D 灯以 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 在氮气氛围中进行固化。每个样品的顶和底均被固化。从 Mylar 剥离部分薄膜，置于显微镜滑板上进行测定。

基体薄膜以相同方法进行制备，只是其以 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 仅顶面被固化。