



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101665331 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200910161221. 6

C03C 25/48 (2006. 01)

(22) 申请日 2001. 04. 05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

09/544, 209 2000. 04. 07 US

W0 98/50317 A1, 1998. 11. 12,

W0 99/57733 A1, 1999. 11. 11, 全文.

W0 98/47954 A1, 1998. 10. 29, 全文.

(62) 分案原申请数据

01810714. 1 2001. 04. 05

审查员 陈胜尧

(73) 专利权人 DSM IP 财产有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 T·E·比肖普 P·E·斯诺维特

(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 11258

代理人 李剑 南霆

(51) Int. Cl.

C03C 25/24 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 3 页

(54) 发明名称

涂布的光学纤维和辐射可固化的树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及涂布的光学纤维和辐射可固化的树脂组合物。所述涂布的光学纤维具有施加至其上的单一的保护涂层或内部和外部底涂层的组合,以及任选地具有随后施加至其上的彩色涂层,其中内部底涂层或至少一部分单一涂层由辐射可固化的涂布组合物制得,当以满足朗伯比尔定而选择的厚度的毛细薄膜施加,并利用中压汞灯进行固化时,在暴露至约 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,所述组合物的百分反应的双键不饱和度至少约 54%,或者,外部底涂层由辐射可固化的涂布组合物制得,当以满足朗伯比尔定而选择的厚度的毛细薄膜施加,并利用中压汞灯进行固化时,在暴露至约 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,所述组合物的百分反应的双键不饱和度至少约 56%。所述辐射可固化的组合物包含至少两种游离基光引发剂的光引发剂包装并具有相对高的固化速度。

1. 一种包含玻璃光学纤维的、涂布的光学纤维,所述纤维带有施加至其上的单一保护层或内部和外部底涂层的组合,以及任选地带有随后施加至其上的彩色涂层,其中,所述内部底涂层或至少一部分单一涂层由辐射可固化的组合物制得,所述组合物包括:

(A) 低聚物,

(B) 活性稀释剂,

(C) 在甲醇中具有全部吸收光谱的至少两种游离基光引发剂组成的光引发剂组合,所述至少两种游离基光引发剂组成的光引发剂组合在甲醇中具有的全部吸收光谱是每个单独光引发剂吸收光谱之和,其中所述全部吸收光谱在 280nm 即 λ_1 至 320nm 即 λ_2 的范围内,具有至少为 $5251\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的摩尔消光系数 ϵ 的最小值 $\epsilon_{\min}$,或者,其中所述全部吸收光谱在 280nm 即 λ_1 至 320nm 即 λ_2 的范围内,具有至少为 $9801\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的摩尔消光系数 ϵ 的平均值 ϵ_{av} ,

并且,当以满足朗伯-比尔定律为准而选择厚度的毛细薄膜施加并利用 100W 中压汞灯进行固化时,组合物的百分比反应的双键不饱和度在暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后至少为 54%,或者其中外部底涂层由辐射可固化的组合物制得,当以满足朗伯-比尔定律为准而选择厚度的毛细薄膜施加并利用 100W 中压汞灯进行固化时,所述组合物的百分比反应的双键不饱和度在暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后至少为 56%。

2. 根据权利要求 1 的涂布的光学纤维,其中内部底涂层或单一涂层中的至少一种由辐射可固化的组合物制备,当以所述毛细薄膜进行施用并用 100W 中压汞灯进行固化时,在暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后所述组合物的百分比反应的丙烯酸酯不饱和度至少为 56%。

3. 根据权利要求 1 的涂布的光学纤维,其中,当以所述毛细薄膜进行施用和固化时,在暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,涂层组合物至少之一的百分比反应的双键不饱和度至少为 60%。

4. 根据权利要求 3 的涂布的光学纤维,其中,当以所述毛细薄膜进行施用和固化时,在暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,涂层组合物至少之一的百分比反应的双键不饱和度至少为 66%。

5. 根据权利要求 1 的涂布的光学纤维,其中,当以所述毛细薄膜进行施用并固化时,在暴露至 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,内部底涂层组合物或至少一部分单一涂层组合物的百分比反应的双键不饱和度至少为 26%,或者,当以所述毛细薄膜进行施用并固化时,在暴露至 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,外部底涂层组合物的百分比反应的双键不饱和度至少为 49%。

6. 根据权利要求 1 的涂布的光学纤维,其中在暴露至 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,当以所述毛细薄膜进行施用并固化时,内部底涂层组合物或至少一部分单一涂层组合物的百分比反应的双键不饱和度至少为 30%,或者,当以所述毛细薄膜进行施用并固化时,外部底涂层组合物的百分比反应的双键不饱和度至少为 52%。

7. 根据权利要求 6 的涂布的光学纤维,其中在暴露至 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,当以所述毛细薄膜进行施用并固化时,内部底涂层组合物或至少一部分单一涂层组合物的百分比反应的双键不饱和度至少为 40%,或者,当以所述毛细薄膜进行施用并固化时,外部底涂层组合物的百分比反应的双键不饱和度至少为 54%。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的涂布的光学纤维,其中,毛细薄膜的厚度在 0.01 和 150 微米之间。

9. 根据权利要求 8 的涂布的光学纤维,其中,毛细薄膜的厚度在 10 和 100 微米之间。
10. 根据权利要求 8 的涂布的光学纤维,其中,毛细薄膜的厚度在 40-50 微米之间。
11. 根据权利要求 1 的涂布的光学纤维,该组合物包含至少两种光引发剂。
12. 根据权利要求 11 的涂布的光学纤维,其中光引发剂是游离基型光引发剂。
13. 根据权利要求 1-7 中任一项的涂布的光学纤维,其中,当由在玻璃板上以 500 微米厚的层施加并在 $0.2\text{m}^3/\text{min}$ 氮气氛 N_2 下以 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 剂量进行固化的辐射可固化的组合物制备时,并且当具有随后施加并固化于其上的外部底涂层时,固化的内部底涂层在低强度荧光下老化 8 周之后的颜色改变 ΔE 低于 30。
14. 根据权利要求 13 的涂布的光学纤维,其中,固化的内部底涂层在低强度荧光下老化 8 周之后的颜色改变 ΔE 低于 20。
15. 根据权利要求 1-7 中任一项的涂布的光学纤维,其中,当由在玻璃板上以 500 微米厚的层施加并在 $0.2\text{m}^3/\text{min}$ 氮气氛 N_2 下以 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 剂量进行固化的辐射可固化的组合物制备时,外部底涂层在低强度荧光下老化 8 周之后的颜色改变 ΔE 于约 20。
16. 根据权利要求 15 的涂布的光学纤维,其中,在 125°C 老化 8 周之后,外部底涂层的颜色改变 ΔE 低于 75。
17. 根据权利要求 15 的涂布的光学纤维,其中,在低强度荧光下老化 8 周之后,固化的外部底涂层的颜色改变 ΔE 低于 10。
18. 根据权利要求 1 的涂布的光学纤维,其中,在 280nm 即 λ_1 至 320nm 即 λ_2 的范围内,光引发剂 (C) 在甲醇中的全部吸收光谱具有至少 $600\text{lmo}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的摩尔消光系数 ϵ 的最小值 $\epsilon_{\min}$ 或者至少 $1200\text{lmo}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的摩尔消光系数 ϵ 的平均值 ϵ_{av} 。
19. 根据权利要求 1 的涂布的光学纤维,其中,光引发剂组合的全部吸收光谱在 280 和 320nm 之间显示出峰或峰肩。
20. 根据权利要求 18 的涂布的光学纤维,其中,光引发剂组合的全部吸收光谱在 280 和 320nm 之间显示出峰或峰肩。

涂布的光学纤维和辐射可固化的树脂组合物

[0001] 本申请是申请号为 01810714.1 (PCT/NL01/00278) 的发明专利申请的分案申请, 原申请的申请日为 2001 年 4 月 5 日, 发明名称为“涂布的光学纤维和辐射可固化的树脂组合物”。

发明领域

[0002] 本发明涉及包含固化涂层的涂布的光学纤维, 所述涂层是在不使固化涂层的泛黄特性变差的情况下由具有改善固化速度的辐射可固化的组合物制得。特别是, 本发明的辐射可固化组合物是能够配制用于广泛用途的液体可固化的组合物, 例如涂料和 / 或粘合剂。特别是, 这些可固化组合物提供相对快速固化速度, 这将在许多应用中如在光学纤维的生产中提供优点。在光学纤维的情况下, 生产速度使之能够理想地使用底涂层 (也称之为内部底涂层)、第二涂层 (也称之为外部底涂层)、基质材料、集束材料 (所述材料可为透明或着色的) 和 / 或能够迅速固化的油墨。此外, 本发明还涉及辐射可固化的组合物, 涉及固化的涂层以及提高辐射可固化组合物固化速度的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 在光学纤维的生产中, 树脂涂层在玻璃纤维拉伸之后立即施加, 以便保护并强化玻璃纤维。通常, 施用两个涂层, 即直接涂布至玻璃表面上的柔性树脂 (低模量和低 Tg) 的柔软底涂层和提供至所述底涂层上的刚性树脂 (较高模量和较高 Tg) 的第二涂层。经常的做法是, 对于标识用途, 纤维将用油墨进行另外的涂布, 所述油墨是包含着色剂 (如颜料和 / 或染料) 的可固化的树脂, 或者所述第二涂层可以是着色的第二涂层 (即包含着色剂)。

[0005] 可将若干经涂布的 (以及任选地涂有油墨的) 光学纤维捆在一起以形成所谓的光学纤维带, 例如将四根或八根涂布的 (以及任选地涂有油墨的) 光学纤维排列在一平面上并利用粘合剂进行固定, 以便生产出具有矩形截面的带结构。用于粘结若干光学纤维以生产光学纤维带结构的所述粘合剂材料被称为带基质材料。此外, 用于另外粘结若干光学纤维带以生产多芯光学纤维带的材料被称为集束材料。

[0006] 对于用作光学纤维涂布材料的可固化树脂 (用于保护或标识用途), 目前所需的最为重要的特性之一是: 具有能够在目前使用的增加的光学纤维拉伸速度下使用的足够高的固化速度, 同时仍能完全固化。此外, 还能够在不损害固化涂层化学和机械性能的情况下, 获得所述提高的固化速度。目前, 在生产光学纤维和光学纤维组件时, 能够操纵多快生产线的限制之一是涂层和 / 或粘合剂的固化速度。因此, 希望开发具有更快固化速度的涂层和 / 或粘合剂。

[0007] 除具有高固化速度外, 所述涂层优选还应当满足许多其它的需求, 特别是, 在长时间以及同时宽温度范围内显示出很低的物理改变; 具有可接受的耐热和耐光性 (并因此显示出可接受的老化性能如低的泛黄程度)、耐水解性、耐油性、以及耐化学剂性如耐酸和耐碱性; 仅吸收相当少量的湿气和水分; 几乎不产生对光学纤维有副作用的氢气; 等等。

[0008] 在暴露至辐射如紫外辐射中时固化的树脂在工业上是有利的, 由于其快速固化, 使涂布的纤维能够高速生产出。在许多这些辐射可固化的树脂组合物中, 使用具有活性端

基（如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团，在此称之为（甲基）丙烯酸酯官能团）和聚合物主链的氨基甲酸乙酯低聚物。通常，这些组合物还可以包含活性稀释剂、光引发剂、和任选地包含合适的添加剂。

[0009] 由 WO 98/00351 已知，使用两种除去氢的游离基光引发剂和一种 α -分裂、均裂的游离基光引发剂的混合物，特别是 1.5wt% 二苯酮、0.5wt% 含敏化剂二乙胺的苯偶酰和 0.7wt% Irgacure 651 的混合物。

[0010] 光引发剂包装品可从市场得到，例如 Esacure KTO 46（由二苯酮衍生物、氧化膦型光引发剂和低聚 α -羟基苯乙酮组成）和 Esacure KIP100F，它是 70% 低聚 α -羟基苯乙酮和 30% 二甲基羟基苯乙酮的混合物。

[0011] 然而，就与最终固化涂层的机械和老化性能相结合的固化速度而言，至今已知的辐射可固化组合物，以及包括含不同含量光引发剂的组合物，尚不能提供令人满意的性能。此外，利用大量光引发剂常常会产生一些缺点，如相对大量的可提取物，固化涂层的过时返黄，以及其它不希望的性能。

[0012] 因此，本发明的目的是提供一种包含固化涂层的涂布的光学纤维，所述固化涂层由在不影响涂层机械性能和老化性能的情况下显示出快速固化速度的液体可固化树脂组合物制得。特别是，希望包含具有相对低返黄的固化涂层的涂布的光学纤维。本发明的另一目的是提供一种具有改进固化速度的辐射可固化的组合物以及提高辐射可固化组合物固化速度的方法。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供一种涂布的光学纤维，所述纤维包含具有施于其上的单一的保护涂层或内部底涂层和外部底涂层的组合以及随后任选地施加至其上的彩色涂层的玻璃光学纤维，其中内部底涂层或单一涂层的至少一部分由辐射可固化的组合物制得，当施加并用 100W 中压汞灯固化成毛细薄膜时，在暴露至约 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后，其具有至少约 54% 的百分比反应的双键不饱和度（% RDU），优选的是，反应的丙烯酸酯百分不饱和度（% RAU）为至少 54%；或者其中外部底涂层由辐射可固化的组合物制得，当利用 100W 中压汞灯固化成毛细薄膜时，在暴露至约 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后，其具有至少约 56% 的百分比反应的双键不饱和度（% RDU），优选的是，反应的丙烯酸酯百分不饱和度（% RAU）为至少 56%。

[0015] 根据本发明，所述涂层至少之一由辐射可固化的组合物制得，当利用 100W 中压汞灯固化成毛细薄膜时，在暴露至约 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后，其具有至少约 56% 的反应的丙烯酸酯百分不饱和度。

[0016] 另外，本发明提供一种辐射可固化的组合物，包含：

[0017] (A) 低聚物，

[0018] (B) 活性稀释剂，和

[0019] (C) 在甲醇中具有全部吸收光谱的至少两种游离基光引发剂的光引发剂组合，所述光谱是每个单独光引发剂吸收光谱的总和，其中所述全部吸收光谱在 $280\text{nm}(\lambda_1)$ 和 $320\text{nm}(\lambda_2)$ 范围内，具有至少约 $600\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的摩尔消光系数 ϵ 的最小值。

[0020] 另外，本发明还提供一种辐射可固化的组合物，包含：

[0021] (A) 低聚物，

[0022] (B) 活性稀释剂，和

[0023] (C) 至少三种游离基光引发剂,其中,

[0024] (i) 至少一种光引发剂在乙腈中具有的吸收光谱,其在 240 和 360nm 范围内具有的两个最大值的差值 $\Delta \lambda_{1ij} = (\lambda_{\max})_{1j} - (\lambda_{\max})_{1i}$ 至少约为 15nm。

[0025] (ii) 考虑至少两种光引发剂 (1 和 2),在 280nm 和 320nm 范围内,光引发剂 1 在乙腈中吸收光谱的吸收最大值 $(\lambda_{\max})_1$ 和光引发剂 2 在乙腈中吸收光谱的吸收最大值 $(\lambda_{\max})_2$ 的差值 $\Delta \lambda_{\max(12)} = (\lambda_{\max})_2 - (\lambda_{\max})_1$ 至少约为 5nm。

[0026] 另外,本发明提供一种用于玻璃光学纤维的、辐射可固化的涂料组合物,包含:

[0027] (A) 低聚物,

[0028] (B) 活性稀释剂,和

[0029] (C) 至少四种不同的光引发剂 (C1)、(C2)、(C3) 和 (C4)。

[0030] 令人惊奇的是,本发明的涂布的光学纤维甚至在极高线速度下生产时 also 具有良好的性能,而其它涂布的光学纤维却具有较差的质量。特别是,通过选择各种光引发剂的组合和用量,根据本发明的辐射可固化的组合物克服了现有技术的所有缺点,所述选择方法的标准是:在不明显损害机械性能和返黄性能(包括起始返黄和老化时的返黄)的情况下,能够获得改善的固化速度。

[0031] 将所述组合物施加至基体上并固化。本发明的该组合物优选设计用作彩色或非彩色的光学纤维的单一保护涂层、底(内部底)涂层、第二(外部底)涂层或相应的光学纤维保护材料、如基质材料或集束材料。这样的光学纤维涂层其自身具有一组独特的性能需求,这使之区别于常规的应用。

[0032] 最后,本发明提供一种固化的涂层和提高辐射可固化的组合物固化速度的方法。

[0033] 附图简述

[0034] 图 1 示出了消光系数对波长的曲线图。

[0035] 图 2 示出了 % 反应的丙烯酸酯不饱和度对曝光时间的曲线图。

[0036] 图 3 示出了基线工艺表示法。

[0037] 本发明详细说明

[0038] 获得本发明改善的涂布的光学纤维的关键要素是利用具有改善固化速度的、本发明的辐射可固化的组合物。因此,本说明部分还将涉及辐射可固化的涂布组合物。可使用低聚物、活性稀释剂、和其它配料如脱模添加剂、着色剂、和其它常规的添加剂的掺混物,以使性能适应给定用途的设计要求。

[0039] 本发明的主要特征在于:能够在长时间和/或在不同老化条件下不造成对返黄明显更敏感的情况下,配制显示出改善的固化速度的组合物。优选的是,在满足或改善纤维光学涂层要求的返黄属性的同时,获得改善的固化速度。尽管不希望被任何特定的理论所束缚,但据信,在一实施方案中,所述情况是由低聚物、单体(活性稀释剂)、光引发剂、和稳定剂独特的组合和最优化所造成的。本发明者在广泛配制实验之后,首先发现:改善的低聚物/单体/光引发剂组合将形成具有改善固化速度的、本发明的辐射可固化的涂布组合物。

[0040] 在本发明的一个优选实施方案中,据信,本发明的改进之处是由相对少量的、具有不同吸收光谱的不同光引发剂的存在所造成的。引发剂的不同吸收特性可能改善入射光的总吸收。然而,给出最大性能的光引发剂的准确比例必须通过对各种应用的试验测量值来确定。本发明者在广泛试验之后首先发现,本发明改进的光引发剂组合形成了具有改善固

化速度的辐射可固化的涂布组合物。

[0041] 对于本发明的内部底涂层组合物,优选的是:以一定方式选择低聚物和单体组合并改善光引发剂组合,以便取得要求的相对高的固化速度。

[0042] 下面将更具体地描述本发明的涂布的光学纤维和辐射可固化的组合物。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,涂布的光学纤维包含玻璃光学纤维,所述玻璃光学纤维带有施加至其上的单一保护涂层或内部和外部底涂层的复合和任选地带有随后施加至其上的彩色涂层,其中所述涂层至少之一由辐射可固化的组合物制得,当用 100W 中压汞灯固化成毛细薄膜时,在暴露至约 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,其具有至少约 56% 的百分比反应的双键不饱和度 (% RDU),优选的是,反应的丙烯酸酯百分不饱和度 (% RAU) 为至少 56%。对于本发明的丙烯酸酯基涂料,我们还使用术语 % RAU,用于复盖反应的不饱和键的总百分数。如果除丙烯酸酯不饱和度以外不存在其它不饱和度的话,则反映的是 % RAU。如果组合物中存在其它不饱和度,如乙烯基醚不饱和度,那么,给出的 % RAU 复盖了总的反应的百分不饱和度,两者均来自作为乙烯基醚源的丙烯酸酯。令人惊奇的是,本发明的辐射可固化的组合物,在仅施加很少量的 UV- 剂量之后,取得了高的 % RAU。

[0044] 为了测定 % RAU,以液体的形式,将辐射可固化的组合物施加至 FTIR (傅里叶变换红外) 仪中的两个晶体板之间 (在此称为毛细薄膜)。这意味着,不存在来自空气中氧的明显的表面抑制,但少量溶解氧可能仍存在于试样中。辐射可固化的组合物的毛细薄膜具有厚度“1”,该厚度的选择以满足朗伯-比尔定律为准,参见式 (1),这意味着,所述组合物的 (丙烯酸酯) 不饱和度的净吸光率 A 应当低于 1.2,优选在 1.0-1.2A 的范围内。

[0045] $\log_{10} I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot l = A$ (1)

[0046] I_0 和 I 分别是入射光和透射光的强度, l 是以厘米计吸收液的通道长度,而 c 是浓度 (摩尔 / 升)。 $\log I_0/I$ 被称为吸光度或光学密度。因此,取决于丙烯酸酯键“c”的浓度和组合物的“ ϵ ”,毛细薄膜可具有不同的厚度。毛细薄膜的厚度优选在约 0.01 和 150 微米之间,更优选在约 10 和约 100 微米之间,更为优选的是在约 20 和 75 微米之间,特别优选在约 30 和约 60 微米之间,最为优选的是在约 40 和约 50 微米之间。在以实时 -FTIR 对被称之为百分未反应的丙烯酸酯不饱和度的“丙烯酸酯峰”下的面或面积进行测量的同时,利用 100W 中压汞灯使辐射可固化的组合物的毛细薄膜进行 UV 固化。对于“丙烯酸酯峰”,选择在一定波长的在实时 FTIR 内的峰,除丙烯酸酯不饱和度吸收以外,该峰没有任何辅加的干扰吸收,当没有在 810cm^{-1} 显示出强吸光率的其它化合物存在时,优选的是在 810cm^{-1} 处的峰。当利用 100W 中压汞灯时,将涂布区域的能量调节至约 22mW。峰表面随时间或以施加固化剂量为函数的减少,将指示固化速度。该方法在“测试方法”一章中进行了更为详细的描述。

[0047] 合适的组合物包括:在暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,其反应的丙烯酸酯百分不饱和度至少约 56%、优选至少约 57%、更优选至少约 58%、特别优选至少约 60%、最优选至少约 66% 的那些组合物。通常,在暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,反应的丙烯酸酯百分不饱和度为约 95% 或更低。然而,约 90% 或更低的 % RAU 也是可以接受的。

[0048] 优选的外部底涂层组合物包括:在暴露至 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,其反应的丙烯酸酯百分不饱和度至少约 49%、优选至少约 52%、更优选至少约 54%、特别优选至少约 56%、最优选至少约 62% 的那些组合物。通常,在暴露至 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,反应的丙烯酸酯百分

不饱和度约为 95%或更低。然而,约 85%或更低的% RAU 也是可以接受的。

[0049] 优选的内部底涂层组合物包括:在暴露至 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,其反应的丙烯酸酯百分不饱和度至少约 26%、优选至少约 30%、更优选至少约 40%、特别优选至少约 42%、最优选至少约 55%的那些组合物。通常,在暴露至 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量之后,反应的丙烯酸酯百分不饱和度约为 95%或更低。然而,约 85%或更低的% RAU 也是可以接受的。

[0050] 在另一优选的实施方案中,本发明的涂布的光学纤维包含:除相对高固化速度以外还显示出良好的随时间的返黄性能的至少一固化的内部底涂层或至少一固化的外部底涂层。

[0051] 具有相对少量返黄的优选的内部底涂层是由辐射可固化的组合物制得的那些底涂层,当以 500 微米厚的层施加至玻璃板上并在 $0.2\text{m}^3/\text{min}$ 的 N_2 气氛下以 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 进行固化时以及当具有随后施加并固化在其上的外部底涂层时,所述内部底涂层在低强度荧光下老化 8 周之后显示出低于约 30 的颜色改变 ΔE 。更优选的是,在低强度荧光下老化 8 周之后颜色改变 ΔE 约为 20 或更低,特别优选的是,约 15 或更低,最优选的是约 10 或更低。

[0052] 用于进行上述返黄测试的试样制备(如“测试方法”一章中所述,将 500 微米厚的层施加至玻璃板上)不同于用于测量% RAU 的试样制备(例如毛细薄膜)。

[0053] 具有相对少量返黄的优选的外部底涂层是由辐射可固化的组合物制得的那些底涂层,当以 500 微米厚的层施加至玻璃板上并在 $0.2\text{m}^3/\text{min}$ 的 N_2 气氛下以 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 进行固化时,所述外部底涂层在低强度荧光下老化 8 周之后显示出低于约 20 的颜色改变 ΔE 。更优选的是,在低强度荧光下老化 8 周之后颜色改变 ΔE 约为 17 或更低,特别优选的是,约 15 或更低,最优选的是约 10 或更低。

[0054] 根据另一返黄测试,具有相对少量返黄的本发明优选的外部底涂层是由辐射可固化的组合物制得的那些,当以 500 微米厚的层施加至玻璃板上并在 $0.2\text{m}^3/\text{min}$ 的 N_2 气氛下以 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 进行固化时,所述外部底涂层在约 125°C 下老化 8 周之后显示出低于约 75 的颜色改变 ΔE 。更优选的是,低于约 73,特别优选的是,低于约 70。

[0055] 在本发明的另一实施方案中,通过使用特定的光引发剂组合,特别是具有改善固化速度的辐射可固化的组合物,获得了良好的结果,所述组合物包含:

[0056] (A) 低聚物,

[0057] (B) 活性稀释剂,和

[0058] (C) 在甲醇中具有全部吸收光谱的至少两种游离基光引发剂的光引发剂组合,所述光谱是每个单独光引发剂吸收光谱的总和,其中所述全部吸收光谱在 $280\text{nm}(\lambda_1)$ 和 $320\text{nm}(\lambda_2)$ 范围内,具有至少约 $525\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的摩尔消光系数 ϵ 的最小值。优选的是,摩尔消光系数的最小值至少为约 $600\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,更优选的是至少约 $900\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,最优选的是至少约 $1000\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。优选的是, ϵ 最小值低于约 $50,000\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,更优选的是低于约 $20,000\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

[0059] 此外,在本发明可固化组合物中使用的光引发剂混合物(Ci)的总吸收光谱也具有所述摩尔消光系数平均值这样的特征。优选的是,在甲醇中,所述光引发剂(Ci)的总吸收光谱的特征在于:在 $280\text{nm}(\lambda_1)$ 和 $320\text{nm}(\lambda_2)$ 的范围内, ϵ 的平均值至少约为 $980\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。更优选的是, ϵ 的平均值至少约 $1200\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,特别优选至少约 $1600\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,并且最优选至少约 $2200\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。所述总吸收光谱的 ϵ 平均值优选低于

约 $600000\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 更优选低于约 $300000\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。当光引发剂组合的摩尔消光系数太高时, 能够固化较薄的薄膜。

[0060] 优选的是, 光引发剂组合的总吸收光谱在 280 和 320nm 之间的范围内显示出峰或峰肩。这可参见图 1, 该图示出了实施例 1 和 2 以及对比试验 A 的辐射可固化组合物中使用的光引发剂组合在甲醇中的吸收光谱。

[0061] 在本发明另一实施方案中, 具有最佳固化速度的辐射可固化组合物包含:

[0062] (A) 低聚物,

[0063] (B) 活性稀释剂, 和

[0064] (C) 至少三种游离基光引发剂, 其中,

[0065] (i) 至少一种光引发剂在乙腈中具有的吸收光谱, 其在 240 和 360nm 范围内具有的两个最大值的差值 $\Delta \lambda_{\max(1ij)} = (\lambda_{\max})_{1j} - (\lambda_{\max})_{1i}$ 至少约为 15nm, 并且其中

[0066] (ii) 考虑至少两种光引发剂 (1 和 2), 在 280nm 和 320nm 范围内, 第一光引发剂 1 在乙腈中吸收光谱的吸收最大值 $(\lambda_{\max})_1$ 和第二光引发剂 2 在乙腈中吸收光谱的吸收最大值 $(\lambda_{\max})_2$ 的差值 $\Delta \lambda_{\max(12)} = (\lambda_{\max})_2 - (\lambda_{\max})_1$ 至少约为 5nm。

[0067] 应当理解的是, $\lambda_{\max}$ 是其中曲线的切线与横轴平行的曲线上的一点。

[0068] 优选的是差值 $\Delta \lambda_{\max(1ij)}$ 至少约为 17nm, 更优选至少约 18nm, 特别优选至少约 20nm, 而最优选至少约 22nm。优选的是, $\Delta \lambda_{\max(12)}$ 至少约 6nm, 更优选至少约 8nm, 特别优选至少约 9nm, 而最优选至少约 10nm。

[0069] 在本发明另外的实施方案中, 用于光学玻璃纤维的辐射可固化的涂布组合物包含:

[0070] (A) 低聚物,

[0071] (B) 活性稀释剂, 和

[0072] (C) 至少四种不同的光引发剂 (C1)、(C2)、(C3) 和 (C4)。

[0073] 本发明的辐射可固化的组合物优选基本上不含溶剂。这意味着, 该组合物在储存和 / 或施用时含低于 5wt%、优选低于 2wt% 在聚合反应中不参与反应的有机溶剂。这些溶剂在固化之前、期间或之后必须或应当蒸发掉。在特别优选的实施方案中, 非活性溶剂的含量低于约 0.5wt%。

[0074] 辐射可固化的组合物优选含有大于 90% 重量的游离基可固化的组分。

[0075] 辐射可固化的组合物包含辐射可固化的低聚物和辐射可固化的稀释剂。每一种组分可以是单官能或多官能的, 多官能指的是 2 个或更多个官能。通常, 辐射可固化组分的官能度为 12 或更低。其中至少一个组分优选的官能度平均值为 1.8-4。

[0076] 在本说明书中使用的术语稀释剂和低聚物, 分别用来表示具有相应较低和较高粘度的化合物。低聚物的分子量通常约为 400 或更高, 并且平均官能度约为 1.2 或更高, 优选平均官能度约为 1.8-4。

[0077] 活性稀释剂的粘度低于低聚物的粘度。在利用高粘度低聚物的情况下, 稀释剂的分子量可高达约 700。

[0078] (A) 低聚物

[0079] 通常, 光学纤维涂布材料包含: 作为低聚物的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 所述低聚物包含丙烯酸酯基团、氨基甲酸乙酯基团和主链。所述主链由己和二异氰酸酯和羟烷

基丙烯酸酯反应的多元醇衍生得到。然而,也可以使用不含氨基甲酸乙酯的烯属不饱和的低聚物。

[0080] 合适多元醇的例子是:聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、丙烯酸多元醇、和其它多元醇。这些多元醇可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。对于这些多元醇结构单元的聚合方式没有特别的限制。无规聚合、嵌段聚合、或接枝聚合中的任一种都可以。

[0081] 作为聚醚多元醇例子给出的有:聚乙二醇、聚丙二醇、聚丙二醇-乙二醇共聚物、聚四亚甲基二醇、聚六亚甲基二醇、聚七亚甲基二醇、聚十亚甲基二醇、和由两个或多个离子可聚合型环状化合物的开环共聚得到的聚醚二醇。在此作为离子可聚合型环状化合物的例子给出的有:环醚如环氧乙烷、异环氧丁烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、二噁烷、三噁烷、四噁烷、环氧己烷、氧化苯乙烯、表氯醇、一氧化异戊二烯、乙烯基环氧杂丁烷、乙烯基四氢呋喃、乙烯基环氧己烷、苯基缩水甘油基醚、丁基缩水甘油基醚、苯甲酸缩水甘油酯。两种或多种离子可聚合的环状化合物相结合的具体例子包括:用于生产二元共聚物的混合物,如四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃,四氢呋喃和 3-甲基四氢呋喃,和四氢呋喃和环氧乙烷;用于生产三元共聚物的混合物,如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和环氧乙烷的混合物,四氢呋喃、氧化丁-1-烯和环氧乙烷的混合物,等等。这些离子可聚合的环状化合物的开环共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。

[0082] 包括在这些聚醚多元醇中的有以如下商标从市场上得到的产品,例如,PTMG1000, PTMG2000(由 Mitsubishi Chemical Corp. 制造), PEG#1000(由 Nippon Oil and Fats Co., Ltd 制造), PTG100(SN), PTG2000(SN), PTG3000, PTGL1000, PTGL2000(由 Hodogaya Chemical Co., Ltd. 制造), PEG400, PEG600, PEG1000, PEG1500, PEG2000, PEG4000, PEG6000(由 Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 制造)和 Pluronic(BASF)。

[0083] 由多元醇和多元酸反应得到的聚酯二醇是作为聚酯多元醇的例子而给出的。作为多元醇的例子,可给出的是:乙二醇、聚乙二醇、四亚甲基二醇、聚四亚甲基二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等。作为多元酸的例子,可给出的是:邻苯二甲酸、二聚酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、富马酸、己二酸、癸二酸等等。

[0084] 这些聚酯多元醇可以如下商标从市场上得到:如 MPD/IPA500, MPD/IPA1000, MPD/IPA2000, MPD/TPA500, MPD/TPA1000, MPD/TPA2000, Kurapol A-1010, A-2010, PNA-2000, PNOA-1010 和 PNOA-2010(由 Kuraray Co., Ltd. 制造)。

[0085] 作为聚碳酸酯多元醇的例子,可以给出的是:聚四氢呋喃的聚碳酸酯、聚(碳酸己二醇酯)、聚(碳酸壬二醇酯)、聚(碳酸 3-甲基-1,5-五亚甲酯),等等。

[0086] 作为这些聚碳酸酯多元醇的市售产品,可以给出的是:DN-980, DN981(由 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd. 制造), Priplast 3196, 3190, 2033(由 Unichema 制造), PNOC-2000, PNOC-1000(由 Kuraray Co., Ltd. 制造), PLACCEL CD220, CD210, CD208, CD205(由 Daicel Chemical Industries, Ltd. 制造), PC-THF-CD(由 BASF 制造),等等。

[0087] 通过 ϵ -己内酯和二醇化合物反应得到的聚己内酯二醇是作为熔点为 0°C 或更高的聚己内酯多元醇的例子给出的。在此作为二醇化合物的例子给出的是:乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、四亚甲基二醇、聚四亚甲基二醇、1,2-聚丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,

4- 环己烷二甲醇、1,4- 丁二醇等等。

[0088] 这些聚己内酯多元醇的市售产品包括:PLACCEL240,230,230ST,220,220ST,220NP1,212,210,220N,210N,L230AL,L220AL,L220PL,L220PM,L212AL(所有这些均由 Daicel Chemical Industries,Ltd. 制造),Rauccarb 107(Enichem),等等。

[0089] 作为其它多醇亚乙基二醇的例子,可以给出的是:1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、聚氧乙烯双酚 A 醚、聚氧丙烯双酚 A 醚、聚氧乙烯双酚 F 醚、聚氧丙烯双酚 F 醚,等等。

[0090] 作为这些其它的多元醇,优选分子中具有氧化烯结构的那些多元醇,特别是聚醚多元醇。具体地说,特别优选的是,含聚四亚甲基二醇的多元醇和氧化丁烯与氧化乙烯的共聚物多醇。

[0091] 由所述羟值的这些多元醇导出的减低的数均分子量通常为约 50 至约 15,000,优选为约 1,000 至约 8000。

[0092] 作为用于低聚物的多异氰酸酯的例子给出的有:2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、1,3- 二甲苯二异氰酸酯、1,4- 二甲苯二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、3,3'- 二甲基-4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'- 二甲基苯二异氰酸酯、4,4'- 二苯二异氰酸酯、1,6- 己烷二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4- 环己基异氰酸酯),2,2,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯,二(2- 异氰酸根-乙基)富马酸酯、6- 异丙基-1,3- 苯基二异氰酸酯、4- 二苯基丙烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等等。这些多异氰酸酯化合物可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。优选的多异氰酸酯是异氟尔酮二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯和 2,6- 甲苯二异氰酸酯。

[0093] 在低聚物中使用的含羟基的(甲基)丙烯酸酯的例子包括:由(甲基)丙烯酸和环氧化物衍生得到的(甲基)丙烯酸酯和包含氧化烯的(甲基)丙烯酸酯,更准确地说,包括(甲基)丙烯酸 2- 羟基乙酯、丙烯酸 2- 羟基丙酯和(甲基)丙烯酸 2- 羟基-3- 氧苯基酯。丙烯酸酯官能团优于甲基丙烯酸酯。

[0094] 用于制备氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的多元醇、多异氰酸酯、和含羟基(甲基)丙烯酸酯比率的确定,以每一当量包含在二醇中的羟基基团,使用约 1.1 至约 3 当量包含在多异氰酸酯中的异氰酸酯基团和约 0.1 至约 1.5 当量包括在含羟基(甲基)丙烯酸酯中的羟基为准。

[0095] 在这些三个组分的反应中,氨基甲酸乙酯化催化剂如萘酸铜、萘酸钴、萘酸锌、二月桂酸二正丁基锡、三乙胺、和三乙二胺-2- 甲基三乙胺的用量通常为反应剂总重量的约 0.01 至约 1%。所述反应在约 10 至约 90℃ 的温度下进行,优选在约 30- 约 80℃ 下进行。

[0096] 在本发明组合物中使用的氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的数均分子量,优选在约 1200 至约 20000 的范围内,更优选在约 2200 至约 10000 的范围内。如果所述氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的数均分子量低于约 100,那么该树脂组合物往往趋于固化;另一方面,如果所述数均分子量大于约 20000,组合物的粘度将升高,使组合物的处理变得困难。对于内部底涂层,特别优选的是数均分子量在约 2200 和约 5500 之间的低聚物。

[0097] 以树脂组合物的总重量计,氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的用量为约 10%至约

90%，优选为约 20%至约 80%。当该组合物用作光学纤维的涂布材料时，约 20 至约 80 重量%的用量是特别优选的，以便保证优异的涂布性能，以及固化涂层优异的柔性和长期可靠性。

[0098] 能够使用的其它低聚物包括：聚酯（甲基）丙烯酸酯、环氧（甲基）丙烯酸酯、聚酰胺（甲基）丙烯酸酯、具有（甲基）丙烯酰氧基团的硅氧烷聚合物、由（甲基）丙烯酸反应得到的活性聚合物和甲基丙烯酸缩水甘油酯和其它可聚合单体的共聚物，等等。特别优选的是：双酚 A 基丙烯酸酯低聚物，如烷氧基化双酚-A-二丙烯酸酯和二缩水甘油基-双酚-A-二丙烯酸酯。

[0099] 除上述组分以外，还可以将其它可固化的低聚物或聚合物添加至本发明的液体可固化的树脂组合物中，其添加量以不对所述液体可固化的树脂组合物产生副作用为准。

[0100] 优选的低聚物是聚醚基丙烯酸酯低聚物、聚碳酸酯丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、醇酸树脂丙烯酸酯低聚物和丙烯酸酯化丙烯酸低聚物。更优选的是其含氨基甲酸乙酯的低聚物。更为优选的是：使用上述多元醇掺混物的聚醚氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物和氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物，特别优选的是脂族聚醚氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物。术语“脂族”指的是：使用的脂族多异氰酸酯完全为脂族。然而，不含氨基甲酸乙酯的丙烯酸酯低聚物如不含氨基甲酸乙酯的丙烯酸酯化丙烯酸低聚物、不含氨基甲酸乙酯的聚酯丙烯酸酯低聚物和不含氨基甲酸乙酯的醇酸树脂丙烯酸酯低聚物也是优选的。

[0101] (B) 活性稀释剂

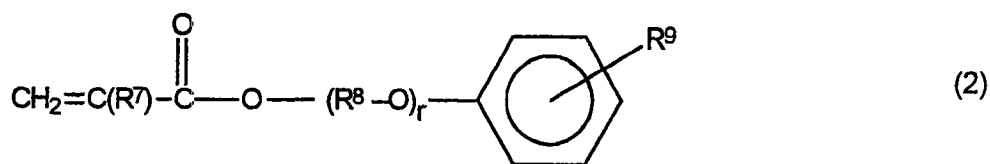
[0102] 在此将合适的活性稀释剂列举如下。

[0103] 可聚合的乙烯基单体如分子中包含一个可聚合乙烯基的可聚合的单官能乙烯基单体和分子中包含两个或多个可聚合乙烯基的可聚合的多官能乙烯基单体，可以添加至本发明的液体可固化的树脂组合物中。

[0104] 作为可聚合单官能乙烯基单体的具体例子给出的是乙烯基单体，如 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、乙烯基咪唑、和乙烯基吡啶；含脂环结构的（甲基）丙烯酸酯，如（甲基）丙烯酸异冰片酯、（甲基）丙烯酸冰片酯、（甲基）丙烯酸三环癸酯、（甲基）丙烯酸二环戊酯、（甲基）丙烯酸二环戊烯酯、和（甲基）丙烯酸环己酯；（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸 4- 丁基环己酯、丙烯酰吗啉、（甲基）丙烯酸 2- 羟乙酯、（甲基）丙烯酸 2- 羟丙酯、（甲基）丙烯酸 2- 羟丁酯、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸异丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸异戊酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸庚酯、（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸 2- 乙基己酯、（甲基）丙烯酸壬酯、（甲基）丙烯酸癸酯、（甲基）丙烯酸异癸酯、（甲基）丙烯酸十一烷酯、（甲基）丙烯酸十二烷酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯、（甲基）丙烯酸异硬脂酯、（甲基）丙烯酸四氢糠酯、（甲基）丙烯酸丁氧基乙酯、（甲基）丙烯酸乙氧基二甘醇酯、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯、聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇单（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸甲氧基乙二醇酯、（甲基）丙烯酸乙氧基乙酯、（甲基）丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸甲氧基丙二醇酯、二丙酮（甲基）丙烯酰胺、异丁氧基甲基（甲基）丙烯酰胺、N,N- 二甲基（甲基）丙烯酰胺、叔辛基（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酸二甲氨基乙酯、（甲基）丙烯

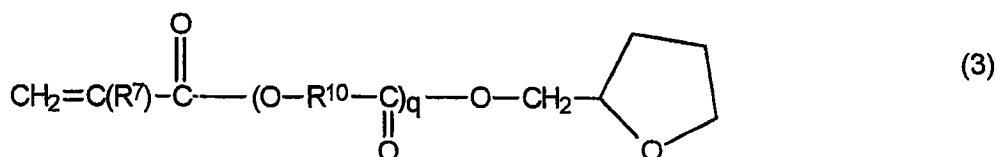
酸二乙氨基乙酯、7-氨基-3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、羟丁基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、鲸蜡基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、由下式(2)至(4)表示的丙烯酸酯单体,

[0105]



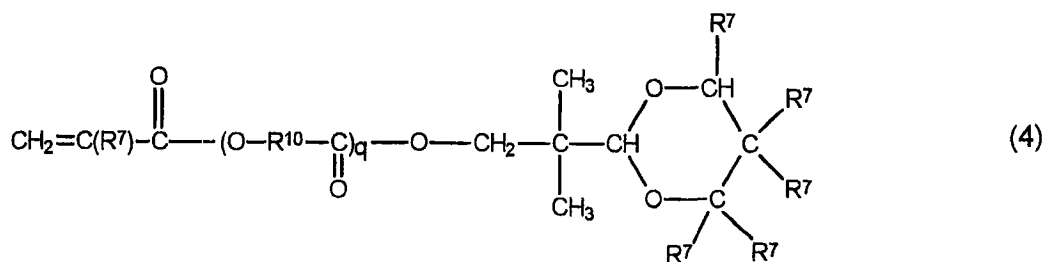
[0106] 式中 R^7 为氢原子或甲基, R^8 为具有 2-6、优选 2-4 个碳原子的亚烷基基团, R^9 为氢原子或含 1-12 个碳原子的有机基团或芳族环, r 为 0 至 12 的整数, 优选为 1-8 的整数。

[0107]



[0108] 式中 R^7 如上定义, R^{10} 为具有 2-8、优选 2-5 个碳原子的亚烷基基团、 q 为 1-8、优选 1-4 的整数。

[0109]



[0110] 式中 R^7 , R^{10} 和 q 如上定义。

[0111] 作为可聚合单官能乙烯基单体市售产品的例子, 可给出的是: Aronix M102, M110, M111, M113, M117 (由 Toagosei Co., Ltd. 制造), LA, IBXA, Viscoat#190, #192, #2000 (由 Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd. 制造), Light Acrylate EC-A, PO-A, NP-4EA, NP-8EA, M-600A, HOA-MPL (由 Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 制造), KAYARADTC110S, R629, R664 (由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造), 等等。

[0112] 作为可聚合多官能乙烯基单体的例子可以给出的是下列丙烯酸酯化合物: 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷三氧乙基酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、二(羟甲基)三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 所述二醇是环氧乙烷或环氧丙烷与双酚 A 的加成化合物、二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 所述二醇是环氧乙烷或环氧丙烷与氢化双酚 A 的加成化合物、(甲基)丙烯酸酯与双酚 A 的二缩水甘油醚加成得到的环氧(甲基)丙烯酸酯、聚氧化烯双酚 A 的二丙烯酸酯、和三甘醇二乙烯基醚。

[0113] 可聚合的多官能乙烯基单体的市售产品的例子包括: Yupimer UVSA1002,

SA2007(由 Mitsubishi Chemical Corp. 制造), Viscoat#195, #230, #215, #260, #335HP, #295, #300, #700(由 Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd. 制造), Light Acrylate 4EG-A, 9EG-A, NP-A, DCP-A, BP-4EA, BP-4PA, PE-3A, PE-4A, DPE-6A(由 Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 制造), KAYARAD R-604, DPCA-20、-30、-60、-120, HX-620, D-310, D-330(由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造), Aronix M-208, M-210, M-215, M-220, M-240, M-305, M-309, M-315, M-325(由 Toagosei Co., Ltd. 制造), 等等。

[0114] 以树脂组合物总重量计, 这些可聚合的乙烯基单体的用量为约 10-70%, 优选从约 15-60%。如果用量低于约 10% 重量, 组合物的粘度将高至损害涂布性能。如果用量超过约 70% 重量, 不仅会导致增加固化收缩, 而且将导致固化产品不足的韧性。

[0115] 优选的活性稀释剂是烷氧基化烷基取代的苯酚丙烯酸酯, 如乙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯, 乙烯基单体如乙烯基己内酰胺、丙烯酸异癸酯、和烷氧基化双酚 A 二丙烯酸酯如乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯。

[0116] (C) 光引发剂

[0117] 当通过照射使本发明的液体可固化的树脂组合物固化时, 使用光致聚合引发剂。

[0118] 在本发明优选的实施方案中, 光引发剂 (Ci) 是游离基光引发剂。

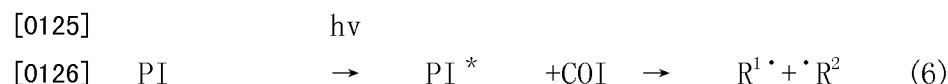
[0119] 根据形成起始基团的过程, 将游离基光引发剂通常分成两类。在照射时进行单分子键分裂的化合物称为第 I 类或均裂光引发剂, 如式 (5) 所示:



[0122] 光引发剂 激活的 PI 游离基

[0123] 取决于官能团的性质以及其相对于羰基在分子中的位置, 裂解可在邻近羰基的键进行 (α -分裂)、在 β -位置的键进行 (β -分裂)、或在特别弱键 (如 C-S 键或 O-O 键) 的情况下在另外的远离位置进行。显然, 光引发剂分子中最为重要的裂解是: 在烷基芳基酮中羰基和烷基残基之间碳-碳键的 α -分裂, 该分裂称为 Norrish I 型反应。

[0124] 如果激活态光引发剂与第二个分子 (共引发剂 COI) 相互作用以在两分子反应中产生游离基的话, 如式 (6) 所示, 该引发体系称为第 II 类光引发剂。通常, 第 II 类光引发剂的两个主要反应途径是通过激活引发剂的夺氢或光诱导的电子转移, 然后进行裂解。两分子夺氢是二芳基酮典型的反应。光诱导的电子转移是不局限于某些类型化合物的更为通常的过程。



[0127] 光引发剂 激活的 PI 游离基

[0128] 合适的第 I 类均裂游离基光引发剂的例子是: 安息香衍生物, 羟甲基安息香和 4-苯甲酰基-1,3-二氧戊环衍生物、苯并酮缩醇 (benzaketals)、 α , α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、酰基氧化膦、二酰基氧化膦、酰基硫化膦、卤化苯乙酮衍生物、等等。合适的第 I 类光引发剂的市售例子是: Irgacure 651 (联苯酰二甲基酮缩醇或 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮, Ciba-Geigy), Irgacure 184 (作为活性组分的 1-羟基-环己基-苯基酮, Ciba-Geigy), Darocur 1173 (作为活性组分的 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮, Ciba-Geigy), Irgacure 907 (2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗

啉丙-1-酮,Ciba-Geigy),Irgacure 369(作为活性组分的2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁-1-酮,Ciba-Geigy),Esacure KIP150(聚{2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙-1-酮},FratelliLamberti),Esacure KIP 100F(聚{2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙-1-酮}和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物,FratelliLamberti),Esacure KT0 46(聚{2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙-1-酮},2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和甲基苯乙酮衍生物的混合物,Fratelli Lambert),酰基氧化膦如Lucirin TP0(2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦,BASF),Irgacure 819(二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦,Ciba-Geigy),Irgacure 1700(二(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25:75%混合物,Ciba-Geigy),等等。另外也可以使用第I类光引发剂的混合物。对于彩色(例如颜料化的)体系,氧化膦型光引发剂和Irgacure 907是优选的。

[0129] 合适的第II类(夺氢)光引发剂的例子是:芳族酮,如二苯酮、咕吨酮、二苯酮的衍生物(例如氯代二苯酮)、二苯酮和二苯酮衍生物的混合物(例如,Photocure 81,4-甲基-二苯酮和二苯酮的50/50混合物)、米蚩酮、乙基米蚩酮、硫代咕吨酮和其它咕吨酮衍生物如Quantacure ITX(异丙基硫代咕吨酮)、苯偶酰、蒽醌(例如2-乙基蒽醌)、香豆素等等。另外也可以使用这些光引发剂的化学衍生物和混合物。

[0130] 第II类光引发剂通常与胺增效剂一起使用。优选的是,所述胺增效剂选自单体叔胺化合物、低聚物(聚合物)叔胺化合物、可聚合的氨基丙烯酸酯化合物、聚合的氨基丙烯酸酯化合物及其混合物。

[0131] 胺增效剂可以包括:叔胺化合物如链烷醇-二烷基胺(例如乙醇-二乙胺)、烷基二链烷醇胺(例如甲基二乙醇胺)、三链烷醇胺(例如三乙醇胺)和烯属不饱和的胺官能化合物,包括胺官能聚合物、可共聚的胺丙烯酸酯、等等。另外,所述烯属不饱和的胺化合物也可以包括:二烷氨基烷基(甲基)丙烯酸酯(例如二乙基氨基乙基丙烯酸酯)或N-吗啉代烷基(甲基)丙烯酸酯(例如N-吗啉代乙基丙烯酸酯)。

[0132] 优选的是,相对于涂布组合物的总重量,光引发剂的总量在约0.10%和约20.0%之间。更优选的是,所述总量至少约为0.5%重量,特别优选的是,至少约1.0%重量,最优选的是至少约2.0%重量。此外,所述总量优选低于约15.0%重量,更优选低于约10.0%,特别优选低于约6.0%。

[0133] 优选的是,光引发剂(Ci)的每一种,其单独的含量至少约为0.03%重量,更优选至少约0.05%重量,特别优选至少约0.1%重量,最优选至少约0.15%重量。另外,每种光引发剂(Ci)的含量优选约为10.0%重量或更少,更优选约5.0%重量或更少,特别优选约4.0%重量或更少,最优选约2.5%重量或更少。

[0134] 单独的光引发剂(Ci)的用量与光引发剂(C)的总量之比Ci:C优选约为50%或更低,更优选约45%或更低,特别优选约40%或更低,最优选约30%或更低。Ci:C的比率优选至少约2%,更优选至少约5%,特别优选至少约10%。

[0135] 优选的是,至少两种化合物(Ci)是均裂的游离基光引发剂,优选至少三种、更优选至少四种、特别优选所有化合物(Ci)均为均裂的游离基光引发剂。此外,优选的是,至少两种化合物(Ci)是 α -分裂的均裂游离基光引发剂,更优选至少三种,特别优选至少四种

且最优选所有化合物 (Ci) 均是 α -分裂型的。

[0136] 在本发明的一个优选实施方案中,至少一种光引发剂包含:磷、硫或氮原子。更为优选的是,光引发剂组合至少包含:含磷原子的光引发剂和含硫原子的光引发剂的组合。

[0137] 在本发明另一优选实施方案中,没有任何光引发剂 (Ci) 是低聚光引发剂,更优选的是,本发明的辐射可固化的组合物不含低聚光引发剂。

[0138] 在本发明另一优选实施方案中,至少一种化合物 (Ci) 是低聚或聚合的光引发剂。除显示出改善的固化速度以外,包含至少一种聚合光引发剂 (Ci) 的所述涂布组合物,在固化时另外还显示出从另一复盖层改善的脱模性能,所述复盖层如基体或集束材料或施用至主题组合物表面的任何其它材料。

[0139] 低聚光引发剂包括:在照射曝光时产生游离基的多个辐射吸收基团。优选的是,所述低聚物包括 3 个或更多个、优选 5-100 个辐射吸收基团并且其分子量至少为 800g/mol。具体地说,低聚光引发剂可包括芳基,优选包括芳基酮基团。

[0140] 合适的低聚光引发剂具有由 2 个或多个单体单元,优选 3-50 个单体单元构成的主链。低聚物的单体单元可包括多种单体的任一种,它们包括苯乙烯,优选包括 α -甲基苯乙烯。低聚物主链可以包括任何合适的聚合物单元,包括聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚烯烃、聚硅氧烷和/或聚丙烯酸酯单元。特别是,低聚光引发剂可包括:含苯基羟烷基酮基团、优选含苯基 α -羟烷基酮基团的低聚物。例如,低聚光引发剂可包括 2-羟基-2-甲基-1-苯基(4-(1-甲基乙烯基)苯基)-1-丙酮以及 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的低聚物。低聚光引发剂可包括得自 Sartomer 公司的 Esacure KIP 100F。

[0141] (D) 添加剂

[0142] 可将胺化合物添加至本发明的液体可固化的树脂组合物中,以阻止引起光学纤维传输损耗的氢气的产生。作为可用于本发明的胺的例子,可给出的是二烯丙基胺、二异丙基胺、二乙胺、二乙基己胺等等。

[0143] 除上述组分以外,如果需要,可在本发明的液体可固化的树脂组合物中使用各种添加剂,如抗氧剂、UV 吸收剂、光稳定剂、硅烷偶联剂、涂层表面改善剂、热聚合引发剂、流平剂、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、和湿润性改进剂。抗氧剂的例子包括:Irganox 1010,1035,1076,1222(由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 制造),Antigene P,3C,FR,Sumilizer GA-80(由 Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd. 制造)等等;UV 吸收剂的例子包括:Tinuvin P,234,320,326,327,328,329,213(由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 制造),Seesorb 102,103,110,501,202,712,704(由 Sypro Chemical Co., Ltd. 制造)等等;光稳定剂的例子包括:Tinuvin 292,144,622LD(由 Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 制造),Sanol LS770(由 Sankyo Co., Ltd. 制造),Sumisorb TM-061(由 Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd. 制造)等等;硅烷偶联剂的例子包括:氨基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、和甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、和市售产品如 SH6062, SH6030(由 Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd. 制造),和 KBE903, KBE603, KBE403(由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造);涂层表面改善剂的例子包括:硅酮添加剂,如二甲基硅氧烷聚醚和市售产品如 DC-57, DC-190(由 Dow-Corning 制造),SH-28PA, SH-29PA, SH-30PA, SH-190(由 Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd. 制造),KF351, KF352, KF353, KF354(由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造),和

L-700, L-7002, L-7500, FK-024-90 (由 Nippon Unicar Co., Ltd. 制造)。

[0144] 对辐射可固化的组合物的说明也适用于彩色组合物,它们是彩色单组分的内部底涂层或外部底涂层的组合物,油墨组合物或彩色的基体或集束材料。着色剂可以是颜料或染料。所述颜料可以是适用于颜料化彩色光学纤维涂层的任何颜料。优选的是,所述颜料呈小颗粒状并能够经受 UV 照射。

[0145] 所述颜料可以是常规的或有机颜料,例如描述于 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A22 卷 (VCH Publishers (1993)), 第 154-155 页, 在此将这些内容全部引入作为参考。颜料例如可根据所述组合物是彩色的第二涂层、油墨涂层还是基体材料来进行选择。油墨涂层通常是更重颜料化的。

[0146] 常用种类的合适的着色剂包括:无机白色颜料;黑色颜料;氧化铁;氧化铬绿;铁蓝和铬绿;紫色颜料;群青颜料;蓝、绿、黄、和棕色金属化合物;铬酸铅和钼酸铅;镉颜料;钛烷颜料;珠光颜料;金属颜料;单偶氮颜料,重氮颜料;重氮缩合颜料;喹吖啶酮颜料,二噁嗪紫色颜料;还原性颜料;花系颜料;硫代靛类颜料;酞菁颜料;和四氯吡啶酮;偶氮染料;蒽醌染料;咕吨染料;和吡嗪染料。另外也可使用荧光颜料。

[0147] 优选的是,所述颜料的平均粒径不大于约 1 微米。如果需要,市售颜料的粒径可通过研磨而降低。优选的是,所述颜料的含量为约 1% 至约 10% 重量、更优选为约 3% 至约 8% 重量。

[0148] 如果染料颜色足够稳定的话,也可替代颜料而使用染料。活性染料是特别优选的。合适的染料包括:多次甲基染料、二和三芳基次甲基染料、二芳基次甲基染料的氮杂类似物、氮杂 (18) 轮烯 (或天然染料)、硝基和亚硝基染料、氮杂染料、蒽醌染料和硫化染料。这些染料是本领域中熟知的。

[0149] 当用于光学纤维涂层时,所有这些添加剂可以所述添加剂的常用量添加至本发明的组合物中。

[0150] 物理特性

[0151] 本发明的液体可固化的树脂组合物的粘度通常为约 200 至约 20,000cP, 优选为约 2000 至约 15,000cP。

[0152] 本发明的辐射可固化的组合物可以配制用作单一的涂层、内部底涂层、外部底涂层、基体材料或集束材料 (所有这些材料可以是彩色的或非彩色的), 或用作油墨。特别是, 可以这样来配制本发明的辐射可固化的组合物, 以使固化之后组合物的模量低至 0.1Mpa, 和高至 2,000Mpa 或更高。具有低模量值范围例如从 0.1-10Mpa、优选从 0.1-5Mpa、更优选从 0.5 至小于 3Mpa 的那些组合物, 通常适合于光学纤维的内部底涂层。相反, 外部底涂层、油墨和基体材料用的合适的组合物, 其模量通常在 50Mpa 以上, 更准确地说, 外部底涂层的模量往往为 100 至 1000Mpa, 而对于柔软基体材料, 其模量往往在约 50Mpa 至约 200Mpa 之间, 对于硬性基体材料, 其模量在 200 至约 1500Mpa 之间。可以这样来配制本发明的辐射可固化的组合物, 以使在固化之后组合物的 T_g 在 -70°C 和 30°C 之间。所述 T_g 根据 2.5% 伸长率时 DMA 曲线中的峰值 $\tan \delta$ 而确定。

[0153] 这些材料的伸长率和拉伸强度还可根据特定用途的设计标准而最佳化。对于用作光学纤维上内部底涂层、由辐射可固化的组合物形成的固化涂层, 裂断伸长率通常大于 65%, 优选大于 80%, 更优选裂断伸长率至少为 110%, 更优选至少 150%, 但通常不大于

400%。对于用于外部底涂层、油墨和基体材料所配制的涂层，其裂断伸长率通常在6%和100%之间，优选高于10%。

[0154] 通过动态机械分析 (DMA) 确定的峰值 $\tan \delta$ 测量的玻璃化转变温度 (T_g)，可根据特定的用途而最佳化。对于用作内部底涂层而配制的组合物，玻璃化转变温度可以为 10℃ 至 -70℃ 或更低，更优选的是低于 0℃，而对于用作外部底涂层、油墨和基体材料而设计的组合物，为 10℃ 至 120℃ 或更高，更优选的是在 30℃ 以上。

[0155] 实施例

[0156] 下面给出作为本发明特定实施方案的实施例，并说明其可实施性和优点。这些实施例只是说明性的并不意味着对说明书或权利要求的限定。

[0157] 辐射可固化的涂布组合物由表 1、2、4、5 和 6 中示出的组分的混合物制备。这些组分如下所述：

[0158] 低聚物 1 是聚醚基氨基甲酸乙酯丙烯酸酯

[0159] 低聚物 2 是聚酯基氨基甲酸乙酯丙烯酸酯

[0160] 低聚物 3 是环氧丙烯酸酯低聚物

[0161] 低聚物 4 是醇酸树脂基氨基甲酸乙酯丙烯酸酯

[0162] 低聚物 5 是脂族聚醚 - 聚碳酸酯基氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物，其分子量为 4000，它是由 2- 羟乙基丙烯酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和等量的聚亚丙基二醇和 10-15% 重量聚醚 /85-90% 重量聚碳酸酯的共聚物二醇衍生得到的。

[0163] 低聚物 6 是分子量为 3000 的脂族聚醚 - 聚碳酸酯基氨基甲酸乙酯丙烯酸酯，它是由与低聚物 5 相同的组分衍生得到的。

[0164] 环状单丙烯酸酯 1 是烷氧基化环状单丙烯酸酯活性稀释剂。

[0165] 环状单丙烯酸酯 2 是环状单丙烯酸酯活性稀释剂。

[0166] Lucirin TP0 是 2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦，得自 BASF。

[0167] Irgacure 819 是二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) - 苯基 - 氧化膦，得自 Ciba-Geigy。

[0168] Irgacure 184 是得自 Ciba-Geigy 的 1- 羟基 - 环己基苯基酮。

[0169] Darocur 1173 是得自 Ciba-Geigy 的 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基丙 -1- 酮。

[0170] Irgacure 907 是得自 Ciba-Geigy 的 2- 甲基 -1-[4-(甲硫基) 苯基]-2- 吗啉代丙 -1- 酮。

[0171] Irgacure 1700 是得自 Ciba-Geigy 的二 (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 25 : 75% 的混合物。

[0172] Irganox 1035 是硫代二亚乙基二 - (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基) 氢化肉桂酸酯。

[0173] Tinuvin 622 是丁二酸二甲酯聚合物，含有 4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶乙醇。

[0174] A-189 是 1- 丙硫醇,3-(三甲氧基甲硅烷基)。

[0175] 所述测试方法如下所述。

[0176] 表 1 :外部底涂层组合物：

[0177]

	实施例 1	实施例 2	对比试验 A
--	-------	-------	--------

组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %
低聚物 1	34.8	34.8	34.17
二丙烯酸酯稀释剂	55.0	55.0	56.00
一丙烯酸酯稀释剂	6.2	6.2	6.09
光引发剂			
Lucirin TPO	0.5	1.0	1.07
Irgacure 819	0.5	0.25	—
Irgacure 184	1.0	1.0	2.14
Darocur 1173	1.0	2.0	—
Irgacure 907	0.5	0.25	—
Irganox 1035	0.5	0.5	0.53
性能			
粘度 (mPa. s)	6100	6300	6400
% RAU(4.4mJ/cm ²)	67	69	55
% RAU(2.9mJ/cm ²)	56.7	62.2	48.5
拉伸强度 (MPa)	31	35	33
伸长率 (%)	13	18	10
模量 (MPa)	810	880	850
T _{tan δ max} (°C)	75	75	77
E _o (MPa)	36	37	39
Fluoresc 返黄 ΔE	15	7.5	6.5
125℃返黄 ΔE	70	69	69
85℃返黄 ΔE	15	10	7.5
85/85 返黄 ΔE	25	25.5	24

[0178] 由表 1 可以看出,当所述组合物暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,本发明的外部底涂层组合物的 % RAU 至少对比比例 A 中列举的外部底涂层对比组合物高出 5%。优选的是,当组合物暴露至 $4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,本发明的组合物的 % RAU 至少对比比例 A 中列举的对比组合物高出 10%,更优选至少高出 15%,特别优选至少高出 22%。

[0179] 当暴露至约 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量时,本发明组合物的 % RAU 对比试验 A 中列举的对比组合物高出 5%。优选的是,当暴露至约 $2.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量时,本发明组合物的 % RAU 对比试验 A 中列举的对比组合物至少高出 10%、更优选至少高出 15%、特别优选至少高出 17%。

[0180] 表 2 :外部底涂层组合物 :

[0181]

	实施例 3	对比试验 A
组分	Wt. %	Wt. %
低聚物 1	—	34.17
低聚物 2	37.99	—
低聚物 3	28.5	—
二丙烯酸酯稀释剂	10.45	56.00
一丙烯酸酯稀释剂	10.45	6.09
乙烯基单体	4.47	—
光引发剂		
Lucirin TPO	1.90	1.07
Irgacure 819	—	—
Irgacure 184	0.95	2.14
Darocur 1173	—	—
Irgacure 907	—	—
Esacure KIP 100F	5.00	—
Irganox 1035	0.29	0.53
性能		
% RAU ($4.4\text{mJ}/\text{cm}^2$)	65.6	55

% RAU(2.9mJ/cm ²)	50.8	48.5
-------------------------------	------	------

[0182] 表 3 :光引发剂组合的 ϵ

[0183]

280-320nm	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比试验 A
ϵ 最小值	2646	1136	1055	522
ϵ 平均值	3462	1663	3173	973

[0184] 表 3 显示了 :实施例 1、2、3 和对比试验 A 的外部底涂层组合物的光引发剂组合在甲醇中的吸收光谱在 280 和 320nm 之间的最小和平均消光系数 ϵ ($1\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。

[0185] 图 1 给出了实施例 1 和 2 以及对比试验 A 的外部底涂层组合物的光引发剂组合在甲醇中的吸收光谱。对于本发明的光引发剂组合,该图 1 清楚地显示了在 280 和 320nm 之间吸收光谱中的峰或峰肩。

[0186] 图 2 示出了实施例 1、2 和 3 以及对比试验 A 的辐射可固化的组合物的 FTIR 固化性能。这些 FTIR 固化曲线给出了 % RAU(反应的丙烯酸酯转换)与 UV 光曝光时间的关系。图 2 清楚地表明 :本发明的组合物与现有技术相比(对比试验 A)能更快速地固化,特别是在很短曝光时间内能更快速地固化。这可通过与对比试验 A 相比 FTIR 曲线陡峭得多的起始斜率而显而易见。

[0187] 表 4 :外部底涂层组合物

[0188]

	实施例 4
组分	Wt. %
低聚物 1	34.80
二丙烯酸酯稀释剂	52.00
一丙烯酸酯稀释剂	6.20
乙烯基单体	3.00
光引发剂	
Lucirin TPO	1.00
Irgacure 819	0.25
Irgacure 184	1.00
Darocur 1173	2.00

Irgacure 907	0.25
Irganox 1035	0.50
性能	
粘度 (mPa. s)	5000
拉伸强度 (MPa)	29
伸长率 (%)	19.5
模量 (MPa)	820

[0189] 实施例 4 的外部底涂层组合物与对比试验 A 的外部底涂层组合物相比,固化速度将有 80%的增加。

[0190] 表 5 :外部底涂层组合物 :

[0191]

	实施例 5	实施例 6	对比试验 B
组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %
低聚物 4	69.50	68.30	69.80
乙烯基单体	5.30	5.30	5.29
二丙烯酸酯稀释剂	4.00	4.00	4.00
环状单丙烯酸酯 1	4.00	4.00	4.00
环状单丙烯酸酯 2	13.20	13.15	13.20
光引发剂			
Lucirin TPO	0.50	1.00	1.07
Irgacure 819	0.50	0.25	—
Irgacure 184	1.00	1.00	2.14
Darocur 1173	1.00	2.00	—
Irgacure 907	0.50	0.50	—
Irganox 1035	0.50	0.50	0.50

性能			
% RAU (4.4mJ/cm ²)	57.4	58.9	50.4
% RAU (2.9mJ/cm ²)	43.0	44.0	33.0

[0192] 表 6 : 内部底涂层组合物 :

[0193]

	实施例 7	实施例 8	对比试验 C
组分	Wt. %	Wt. %	Wt. %
低聚物 5	—	—	50.0
低聚物 6	47.88	49.98	—
乙烯基己内酰胺	—	5.0	—
丙烯酸异癸酯	—	—	12.5
乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯	—	—	0.1
乙氧基化 (n = 4) 壬基 苯酚丙烯酸酯	46.02	38.92	31.0
光引发剂			
Irgacure 1700	3.0	3.0	3.0
Irgacure 184	2.0	2.0	2.0
A-189 粘附促进剂	0.9	0.9	0.9
Irganox 1035	0.25	0.25	0.5
Tinuvin 622	0.10	0.10	—
性能			
粘度 (mPa. s)	5100	3100	5100
% RAU (4.4mJ/cm ²)	67.0	82.1	52.2
% RAU (2.9mJ/cm ²)	60	42	25

拉伸强度 (MPa)	0.5	0.6	0.5
伸长率 (%)	99	95	80
模量 (MPa)	1.1	1.2	1.2
8 周后在荧光下的 ΔE	6.0	8.5	33.0

[0194] 测试步骤

[0195] 固化速度 FTIR 测试 (% RAU)

[0196] 紫外固化涂层的相对固化速率可利用 FTIR 透射工艺来确定。该方法适用于：当暴露至紫外光中时通过损失双键而固化的涂料体系。

[0197] 设备

[0198] 使用傅里叶变换红外 (FTIR) 分光光度计、Nicolet 60SX 或相当的仪器。仪器的参数是：TGS 检测器，对于每个光谱，共同施加 4cm^{-1} 分辨率和十次扫描。

[0199] 红外分光术是目前熟知的并且可使用任何红外分光计以获得红外光谱。

[0200] 使用汞 UV 灯 (100W, Oriel Corp. #6281) 或等同物。能够产生可控辐射短脉冲的另外的 UV 灯体系，可以是替代物。

[0201] 试样制备

[0202] 将聚四氟乙烯垫片置于清洁 NaCl 透射窗的表面上。利用一次性玻璃吸移管的顶端，将完全混合涂料的少量液滴置于 NaCl 盘的中央。小心地将第二 NaCl 盘置于涂料液滴的顶上，以致使涂料均匀分布至垫片的边缘并且在涂层中不存在气泡。

[0203] 仪器设置 / 标准化：

[0204] 打开 UV 灯，然后打开 FTIR。利用在 IR 光速通道中没有试样而收集背景光谱。

[0205] 分析试样的步骤：

[0206] 对于涂料体系的第一次分析，按照标准步骤进行，以保证涂层厚度对于任一涂布体系均是恒定的。辐射可固化的组合物以液体的形式施加至 FTIR 仪器的两个晶体板之间（在此称之为毛细薄膜）。

[0207] 对毛细薄膜的厚度进行选择，以满足朗伯 - 比尔定律为准，参见式 (1)，这意味着，其净吸光率 A 应当低于 1.2，优选在 1.0-1.2A 的范围内。对于根据本发明的涂料，使用 50 微米的垫片以取得恒定的厚度。因此，测量从峰最小值至峰最大值的不饱和带的净吸光率。峰最大值应当在 1.0-1.2A 的范围内。该净吸光率将取决于峰最小值。对于基于丙烯酸酯化学剂的涂料，对没有另外干扰吸收的在一定波长处在实时 FTIR 中的峰进行选择。对于绝大多数丙烯酸酯基涂料，使用在 810cm^{-1} 的丙烯酸酯不饱和带和在最小值接近 795cm^{-1} 的基线。重复该步骤三次，并作为净吸光率，取这三个吸光率值的平均值。对于所述特定涂料体系的所有将来的分析，将该平均值用作目标吸光率。由于不饱和度含量的差异，因此对于每种体系，该值可能不同。然后通过将可拆卸的单元的固定螺钉拧紧，直至不饱和带的净吸光率在上述平均值的 $\pm 0.05A$ 之内，而调节涂层厚度。一个接一个地收集光谱，直至净吸光率值稳定为止（涂料可能要化几分钟的时间达到平衡）。

[0208] 通过在 0.05 和 5 秒之间改变曝光时间，而获得未固化液体试样的红外光谱和固化

试样的红外光谱。曝光时间可根据涂料体系而改变,例如快速固化涂料体系要求更短的曝光时间。测量用于未固化液体试样的丙烯酸不饱和吸光率的净峰值面积。对于绝大多数丙烯酸酯基涂料,应当使用约 810cm^{-1} 处的吸光率。然而,如果包含在 810cm^{-1} 处或接近该处将强吸收的硅氧烷或其它组分,那么可使用另一丙烯酸酯吸收峰。业已发现,在 1410cm^{-1} 和 1635cm^{-1} 处的吸光率是令人满意的。净峰面积可利用熟知的基线工艺进行测量,其中基线是相对于峰的每一侧上吸光率最小值画的切线。在基线以上和在峰以下的面积即净峰区域。图 3 给出了基线工艺的图解,并示出了怎样确定不饱和带下的净面积。

[0209] 然后确定参考面积。参考吸光率的强度不应随液体试样的固化而改变。许多配方的吸光率在能够用作参考吸光率的约 780 至约 750cm^{-1} 的范围内。测量参考吸光率的净峰面积。就每个曝光时间,一式三份地对试样和参考试样进行测量。

[0210] 计算

[0211] 就未固化液体试样,利用下式 (7) 确定丙烯酸酯吸光率与参考吸光率的比率:

[0212]
$$R_L = A_{AL}/A_{RL} \quad (7)$$

[0213] 式中 A_{AL} 是丙烯酸酯吸光率的净峰面积 (在丙烯酸酯带下),

[0214] A_{RL} 是参考吸光率的净峰面积,而

[0215] R_L 是液体试样的面积比。

[0216] 就固化的液体试样,利用下式 (8) 确定丙烯酸酯吸光率与参考吸光率的比率:

[0217]
$$R_C = A_{AC}/A_{RC} \quad (8)$$

[0218] 式中 A_{AC} 是丙烯酸酯吸光率的净峰面积,

[0219] A_{RC} 是参考吸光率的净峰面积,而

[0220] R_C 是固化试样的面积比。

[0221] 利用下式 (9) 确定以反应的丙烯酸酯百分不饱和度 (% RAU) 表示的固化度:

[0222]
$$\% \text{ RAU} = [(R_L - R_C) \times 100\%] / R_L \quad (9)$$

[0223] 如果涂布组合物中存在其它活性不饱和度,如在低聚物或活性稀释剂中的乙烯基醚不饱和度,例如当存在乙烯基己内酰胺或乙烯基吡咯烷酮时,要测量的是总的百分反应的双键不饱和度 (% RDU)。

[0224] 对于本发明,所使用的术语 % RAU 也与 % RDU 有关。

[0225] 对于试样和参考试样,对于每次曝光均一式三份地进行分析,以确定平均 % RAU。然后,就试样和参考试样,将曝光时间与 % RAU 进行作图。

[0226] 用来获得曝光时间对 % RAU 作图的数据的精确度在图内将改变。在曲线不陡时进行曝光时,平均值的 $\pm 2\%$ (绝对值) 是可以接受的。在曲线很陡时进行曝光时,平均值的 $\pm 7\%$ (绝对值) 是可以接受的。

[0227] 返黄测试:

[0228] 通过如下出版物中披露的常规方法而测量固化薄膜的颜色老化性能 (ΔE),所述出版物是由 D. M. Szum 在 Radtech Europe' 93 Conference Proceedings (在 1993 年 5 月 2-6 日召开的 the Radtech Europe Conference 上介绍的论文) 上披露的题目为 "A Measurement of the Contribution of UV Cured Coatings and Ink Binders Towards Color Change of UV Cured Inks" 的文章,在此将其全部内容引入作为参考。该出版物披露了在三层试样上进行的各种测量,而本发明的试样是单层的。因此测量涉及数学处理,

FMC-2。

[0229] 利用约 2×2 英寸的薄膜试样进行返黄测量。由 Macbeth Color

[0230] Eye 7000-A 获得颜色测量数据。校正比色计并设定下列参数：

[0231] 光源 :D65

[0232] 色差 :CIEIab

[0233] 方式 :反射比

[0234] 测量面积 :大面积观察 (Large Area View)

[0235] 反射组分 :包含 (SCI)

[0236] UV 滤色片 :包含

[0237] 观察角 :10 度

[0238] 背景 :白色校正标准

[0239] 随时间的 ΔE

[0240] i) 在低强度荧光下

[0241] 评估内部底涂层的 ΔE ：

[0242] ΔE 值提供了主题组合物的颜色多么稳定的指示。 ΔE 低强度荧光测试使用三个试样的平均值，所有的均在玻璃上测量的，所述试样通过使 500 微米厚的本发明的辐射可固化的组合物在 0.2m³/min 的氮气氛下以 1.0J/cm² 的剂量在玻璃上进行固化而制得的（不是在 % RAU 测试中的“毛细薄膜”），所述组合物按照内部底涂层进行配制。然后，在相同的条件下，在该内部底涂层上固化 75 微米厚的、对比试验 A 的标准外部底涂层。在距试样约 3 米、六八英尺长的 60 瓦 Phillips Econ-0-Watt 荧光灯泡下，在非温控室中进行低强度荧光老化。

[0243] 利用如上设置的参数，在 Mac Beth Color Eye 7000-A 上测量每周的 ΔE 值（颜料改变程度）。

[0244] 表 1 和表 3 中给出的 ΔE 值是储存 8 周之后在低强度荧光下测得的值。

[0245] 评估外部底涂层的 ΔE ：

[0246] 利用与用于内部底涂层的上述相同的测试条件，所不同的是，试样是通过使 500 微米厚的本发明的辐射可固化的组合物在 0.2m³/min 的氮气氛下以 1.0J/cm² 的剂量在玻璃上进行固化而制得的，所述组合物按照外部底涂层进行配制。

[0247] ii) 在 125℃下：

[0248] 在 125℃将试样储存 8 周后测量 ΔE 值。试样的制备和测试条件与 i) 中所述的相同。

[0249] iii) 在 85℃下：

[0250] 在 85℃将试样储存 8 周后测量 ΔE 值。试样的制备和测试条件与 i) 中所述的相同。

[0251] iv) 在 85% RH 和 85℃下：

[0252] 在 85%相对湿度和 85℃下将试样储存 8 周后测量 ΔE 值。试样的制备和测试条件与 i) 中所述的相同。

[0253] 吸收光谱

[0254] UV 分光光度计是 Perkin-Elmer Lambda 9。以在甲醇中不同浓度的溶液，对光引

发剂试样进行操纵。试样 1 的浓度为 1.51×10^{-4} ，试样 2 的浓度为 3.33×10^{-4} ，试样 3 的浓度为 1.41×10^{-4} ，对比试验 A 的浓度为 3.24×10^{-4} 。在 1.0cm 的石英室 (quartz cells) 中，在参考光束中，利用甲醇对所有试样进行操纵。扫描速度为 120nm/min 并且缝宽为 5 微米。以吸光率对波长 λ 给出吸收光谱，并且由吸光率 A 衍生得到的吸收光谱是摩尔消光系数 ϵ 与波长 λ 的光谱。

[0255] 摩尔消光系数 ϵ 是各种化合物的特征并且对于一定波长的化合物是恒定值。消光系数由在甲醇中光引发剂包装一定波长的吸收光谱的吸光率计算得到。所述消光系数由朗伯 - 比尔定律计算得到。朗伯 - 比尔定律指出：吸收的入射光部分与光源的强度无关。比尔定律还指出：吸收与吸收分子的数量成正比。由这些定律，余下的变量给出了由式 (10) 表示的朗伯 - 比尔定律：

$$[0256] \quad \log_{10} I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (10)$$

[0257] I_0 和 I 分别是入射光和透射光的强度， l 是以厘米计吸收液的通道长度，而 c 是浓度（摩尔 / 升）， $\log_{10} I_0/I$ 被称为吸光率或光学密度。

[0258] 在整个说明中，吸收光谱和特性由 ϵ 、 $\lambda_{\max}$ 和吸光率来确定。波长 $\lambda_{\max}$ 确定吸光率达到最大值时的波长。

[0259] 图 1 给出了实施例 1 和 2 以及对比试验 A 的光引发剂包装在甲醇中的吸收光谱。特别是，相对波长对消光系数（由上述吸光率计算得到）进行作图。该消光系数与试样的浓度无关。

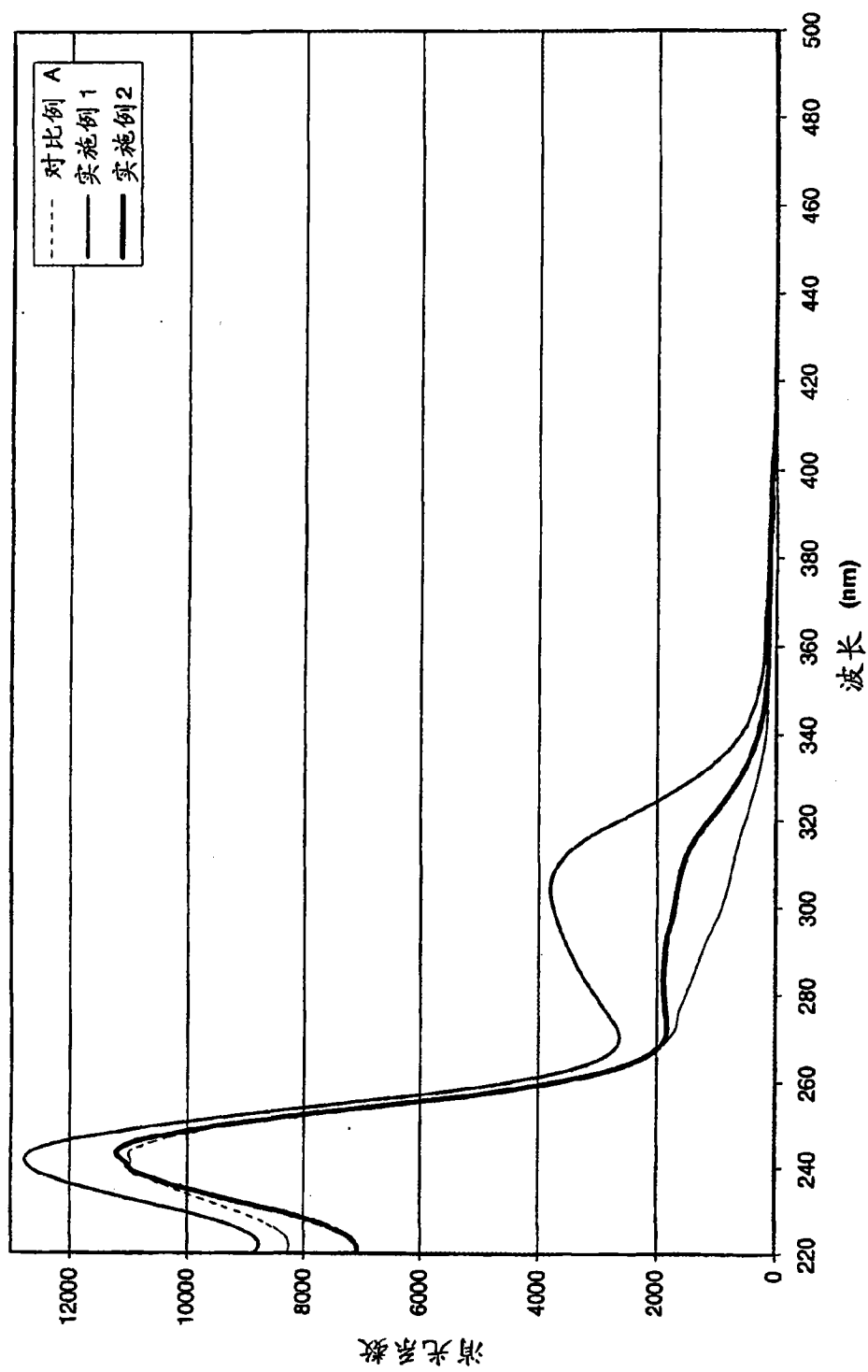


图 1

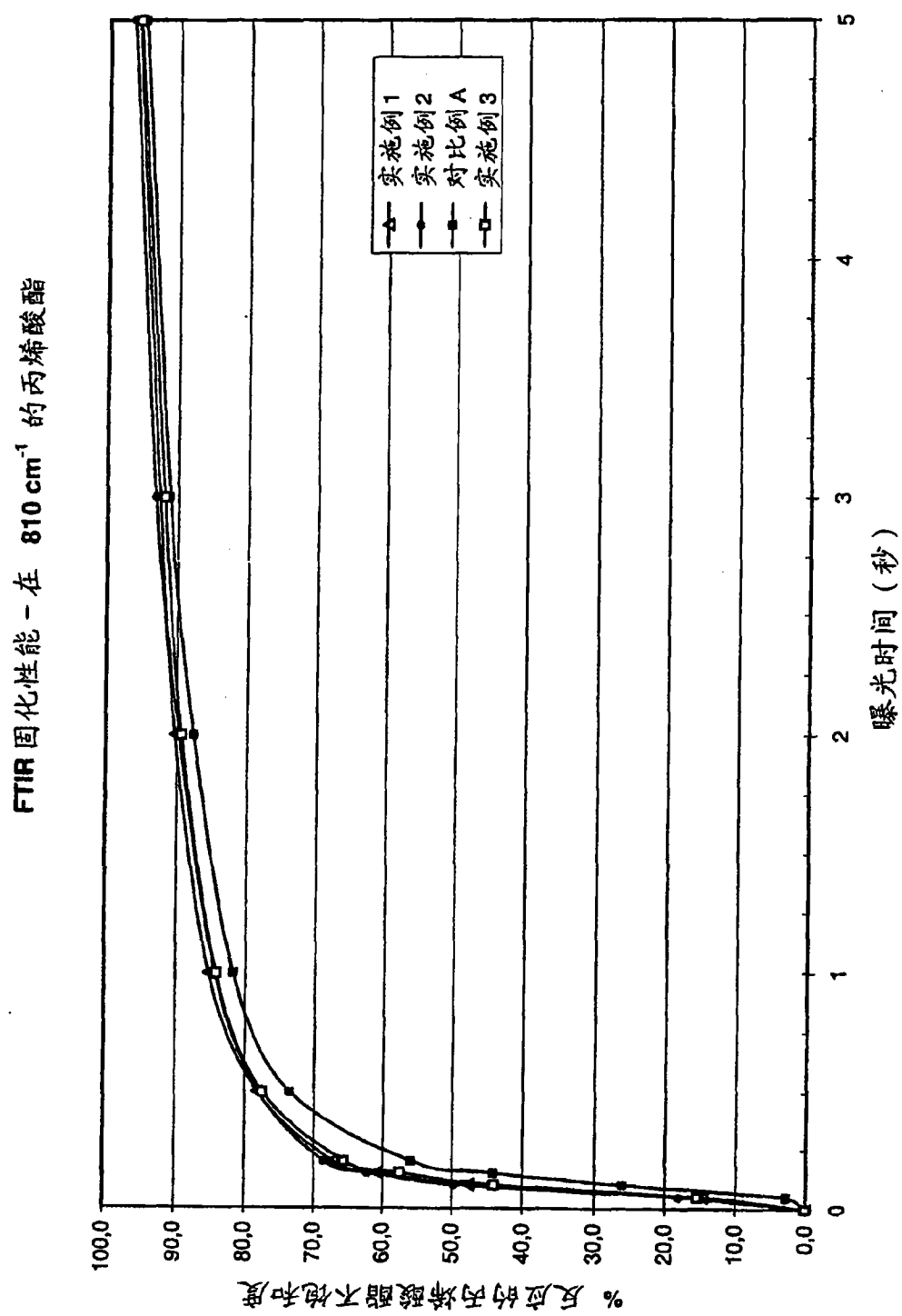


图 2

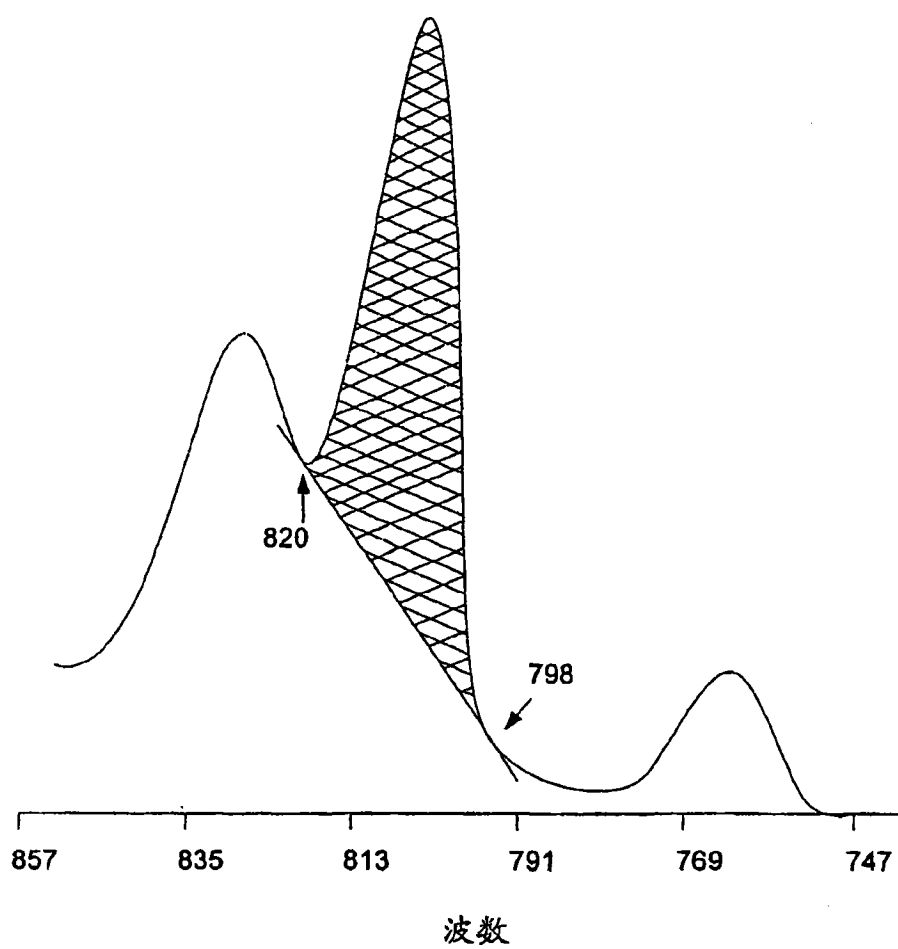


图 3