

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 6/02 (2006.01)

C03C 25/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710186904.8

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100573205C

[22] 申请日 2002.4.24

[21] 申请号 200710186904.8

分案原申请号 02829019.4

[73] 专利权人 普雷斯曼电缆及系统能源有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 G·S·罗巴 L·特鲁兹

S·福利亚尼 M·阿里蒙迪

S·J·内格尔伍特

J·A·范埃克伦

A·G·M·阿贝尔

G·D·J·赫斯

D·P·W·阿尔克马

[56] 参考文献

CN1047394A 1990.11.28

EP1070682A 2001.1.24

EP0311186A1 1989.4.12

审查员 何理

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

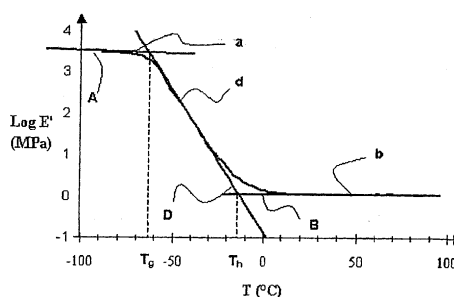
权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 8 页

[54] 发明名称

能够控制微曲引起的衰减损失的光纤

[57] 摘要

一种能够控制由其传输的信号上由微曲引起的衰减损失的光纤，该光纤包括：a) 内部玻璃部分；b) 第一聚合材料的第一涂层，该第一涂层涂覆所述玻璃部分；和 c) 第二聚合材料的第二涂层，该第二涂层涂覆所述第一涂层，其中所述第一聚合材料的硬化温度低于 -10°C ，平衡拉伸模量低于 1.5MPa ，其中所述第一涂层的厚度是 $18-28\mu\text{m}$ ，和所述第二涂层的厚度是 $10-20\mu\text{m}$ 。



1、一种光纤，其包括：

a) 内部玻璃部分；

b) 第一聚合材料的第一涂层，该第一涂层涂覆所述玻璃部分；和

c) 第二聚合材料的第二涂层，该第二涂层涂覆所述第一涂层，其中所述第一聚合材料的硬化温度低于 -10°C ，平衡拉伸模量低于 1.3MPa ，其中所述第一涂层的厚度是 $18-28\mu\text{m}$ ，和所述第二涂层的厚度是 $10-20\mu\text{m}$ 。

2、根据权利要求1的光纤，其中所述第一涂层的厚度是 $22-23\mu\text{m}$ 。

3、根据权利要求1或2的光纤，其中所述第二涂层的厚度是 $15\mu\text{m}$ 。

4、根据权利要求1的光纤，其中所述第一聚合材料的平衡拉伸模量不低于 0.5MPa 。

5、根据权利要求1的光纤，其中所述第一聚合材料的硬化温度低于 -12°C 。

6、根据权利要求1的光纤，其中所述第一聚合材料的玻璃化转化温度不高于 -30°C 。

7、根据权利要求6的光纤，其中所述玻璃化转化温度不高于 -40°C 。

8、根据权利要求6的光纤，其中所述玻璃化转化温度不高于 -50°C 。

9、根据权利要求1的光纤，其中所述第一聚合材料具有下述性质：

(d) 硬化温度 T_h 为 -10°C 至 -20°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 5.0MPa ；或

(e) 硬化温度 T_h 为 -20°C 至 -30°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 20.0MPa ；或

(f) 硬化温度 T_h 低于 -30°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 70.0MPa 。

10、根据权利要求1的光纤，其中所述第一聚合材料具有下述性质：

(a) 硬化温度 T_h 为 -10°C 至 -20°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 4.0MPa ；或

(b) 硬化温度 T_h 为 -20°C 至 -30°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于

15.0MPa; 或

(c) 硬化温度 T_h 低于 -30°C , 在所述 T_h 下测定的模量低于 50.0MPa。

11、根据权利要求 1 的光纤, 其中所述第二聚合材料在 25°C 的模量 E' 是 1000MPa 至 2000MPa。

12、根据权利要求 1 的光纤, 其中所述第二聚合材料的玻璃化转化温度高于 30°C 。

13、根据权利要求 12 的光纤, 其中所述玻璃化转化温度高于 40°C 。

14、根据权利要求 12 的光纤, 其中所述玻璃化转化温度高于 50°C 。

15、根据权利要求 1 的光纤, 其中所述第一聚合材料是通过固化辐射固化性组合物得到的, 所述辐射固化性组合物包括辐射固化性低聚物, 所述辐射固化性低聚物包括衍生自聚丙二醇和二聚体酸基聚酯多元醇的骨架。

能够控制微曲引起的衰减损失的光纤

本申请为分案申请，其母案申请的申请号为 02829019.4，申请日为 2002 年 4 月 24 日，发明名称为“用于在光纤中控制微曲引起的衰减损失的方法”。

技术领域

本发明涉及一种能够控制由其传输的信号上由微曲引起的衰减损失的光纤。

背景技术

光纤通常由玻璃部分(其直径一般约为 120-130 μm)组成，传输的光信号被限定在该玻璃部分内，该玻璃部分一般由外涂层保护，所述外涂层一般是聚合材料。这种保护涂层一般包括第一涂层和至少一个第二涂层，第一涂层直接涂在玻璃表面上，也就是“主涂层”，第二涂层也就是“辅涂层”，涂覆所述第一涂层。在本领域中，主涂层和辅涂层的结合有时候也称为“主涂层系统”，因为这两层一般都是在光纤拉伸生产过程中涂布的，这与可以随后涂布的“辅涂层”相反。在这种情况下，与光纤的玻璃部分接触的涂层称为“内主涂层”，而光纤外表面上的涂层称为“外主涂层”。在本发明的说明书和权利要求书中，这两个涂层分别称为主涂层和辅涂层，二者的结合称为“涂层系统”。

主涂层的厚度一般是约 25 μm 至约 35 μm ，而辅涂层的厚度一般是约 10 μm 至约 30 μm 。

这些聚合物涂层可以用包括低聚物和单体的组合物得到，所述低聚物和单体一般是在合适的光引发剂存在下通过 UV 辐射进行交联。上述两个涂层最主要的差别是各自材料的机械性能的不同。事实上，形成主涂层的材料是较软的材料，室温下的弹性模量较低，形成辅涂层的材料较硬，在室温下具有较高的弹性模量值。选择涂层系统，为玻璃光纤提供环境保护，特别是抵抗公知的微曲现象，微曲现象能够引起光纤的信

号传输性能衰减,因此是不可取的。另外,设计涂层系统时,使其具有所需的耐受物理处理力如将光纤铺入电缆时遇到的处理力的性能。

如此构成的光纤的总直径通常约为 $250\text{ }\mu\text{m}$ 。但对于特殊领域,总直径还可以更小;在这种情况下,一般使用厚度减小的涂层。

另外,当同一外壳内放置多个光纤时,因为操作员必须能够确认不同的光纤,所以可以方便地用不同的辨别色涂染不同的光纤。一般来说,用第三个通常称为“油墨”的彩色聚合物层包覆辅涂层的方法对光纤进行色彩辨别,彩色聚合物层的厚度一般是约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $10\text{ }\mu\text{m}$,也可以在辅涂层组合物中直接加入彩色颜料。

在表征主辅涂层性能的参数中,常用交联材料的弹性模量和玻璃化转化温度定义涂层的机械性能。当谈及弹性模量时,应当清楚的是,在专利文献中,有时候指的是“剪切”模量(或者说用剪切力测定的模量),在其它一些情况下则指的是“拉伸”模量(或者说用张力测定的模量)。可以用 DMA(动态机械分析)确定所述弹性模量, DMA 是一种热分析技术,用于测定材料在周期应力下变形时的性能。对于聚合材料来说,这两种模量的比通常是 1:3,即聚合材料的拉伸模量一般约为剪切模量的三倍(例如参见 Mechanical Properties and Testing of Polymers, 第 183-186 页; G.M. Swallowe 编辑)。

涂层系统的例子例如公开在 US4962992 中。该专利记载:软的主涂层更易于抵抗侧向载荷,从而能够抵抗微曲。该专利教导:约 70-200psi (0.48-1.38MPa) 的平衡剪切模量是可以接受的,该模量优选是 70-150psi (0.48-1.03MPa)。这些值对应的拉伸模量 E' 分别是 1.4-4.13MPa 和 1.4-3.1MPa。正如该专利所公开的那样,太低的平衡模量会引起光纤在主涂层内挠曲和涂层系统的分层。该专利还建议:主涂层材料的玻璃化转化温度 (T_g) 应当不超过 -40°C , T_g 定义为用应力/应变测量法测定的温度,在该温度下,材料的模量从材料在较低温度玻璃态下的较高值转化为材料在较高温度弹性状态(或橡胶态)下在转化区域中的较低值。

但申请人注意到:尽管主涂层具有较低的 T_g 值(本领域一般都要求

这样),但在比 T_g 高得多的温度下,一般是远高于 0°C 的温度下,涂层材料的模量开始增加。因此,低 T_g 值只是暗示所述涂层在较低温度下从其橡胶态转化为其玻璃态,但无法得知模量如何随温度降低而变化的信息。事实上,主涂层模量随温度降低而过度增加时,会对光纤的光学性能产生负面影响,特别是在低温下,从而会由于微曲而造成传输信号发生不希望的衰减。

当将光纤插入光缆结构中,一般是插入通常为管状的聚合保护鞘内时,该问题更为严重。只要光纤与所述外壳鞘表面接触,一般都会发生微曲。例如因为一般用作保护鞘的聚合材料的热膨胀系数比玻璃的热膨胀系数大得多,所以在温度降低时,聚合鞘比光纤的收缩率更大。这将引起光纤与管的内壁接触,可能因此而产生局部压力,这将引起微曲现象。

因此,正如申请人观察到的那样,控制光纤微曲,特别是当插入光缆结构时很重要的是涂层材料从其橡胶态(软)开始转化为其玻璃态(硬)时的温度,该温度在下面的说明书和权利要求书中被称为材料的“硬化温度”或 T_h 。申请人还发现:使用平衡模量较低的主涂层以及使用具有特定厚度范围的主涂层和第二涂层可以进一步控制光纤的微曲。具体来说,通过选择在所述 T_h 下仍然具有较低模量的固化组合物能够得到特别有利的效果,从而避免模量随温度的进一步下降而过度增加。

在本发明的说明书和权利要求书中,术语“模量”表示用张力进行的 DMA 试验测定的聚合材料的模量,这将在本发明说明书的试验部分的试验方法部分详述。

在本发明的说明书和权利要求书中,术语“硬化温度”表示材料的模量有明显增加时(随温度的下降)的转化温度,这表示明显开始从较软的弹性材料(橡胶状材料)转化为较硬的脆性材料(玻璃状材料)。 T_h 的数学确定将在下面说明书中详述。

根据本发明,申请人发现:通过适当控制低温下模量的增加可以降低由于涂覆光纤上的微曲造成的衰减损失,特别是在低应用温度下。具体来说,申请人发现:通过使用具有低硬化温度的聚合材料用于主涂层

以及使用具有特定厚度范围的主涂层和第二涂层可以降低所述微曲损失。申请人还发现：通过选择具有较低平衡模量的涂层组合物，可以在整个操作温度范围内进一步控制所述衰减损失。

发明内容

本发明的第一个方面涉及一种光纤，其包括：a) 内部玻璃部分 101；b) 第一聚合材料的第一涂层 102，该第一涂层涂覆所述玻璃部分 101；和 c) 第二聚合材料的第二涂层 103，该第二涂层涂覆所述第一涂层 102，其中所述第一聚合材料的硬化温度低于 -10°C ，平衡拉伸模量低于 1.5MPa ，其中所述第一涂层 102 的厚度是 $18\text{--}28\mu\text{m}$ ，和所述第二涂层 103 的厚度是 $10\text{--}20\mu\text{m}$ 。

所述第一聚合材料的平衡模量优选低于 1.4MPa ，更优选低于 1.3MPa 。

根据一个优选实施方案，形成所述主涂层的聚合材料具有下述性质：

(a) 硬化温度(T_h)为 -10°C 至约 -20°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 5.0MPa ；或

(b) 硬化温度(T_h)为 -20°C 至约 -30°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 20.0MPa ；或

(c) 硬化温度(T_h)低于约 -30°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 70.0MPa 。

形成所述涂层的所述材料优选具有下述性质：

(a) 硬化温度(T_h)为 -10°C 至约 -20°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 4.0MPa ；或

(b) 硬化温度(T_h)为 -20°C 至约 -30°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 15.0MPa ；或

(c) 硬化温度(T_h)低于约 -30°C ，在所述 T_h 下测定的模量低于 50.0MPa 。

根据一个优选实施方案，材料的玻璃化转化温度不高于约 -30°C ，更优选不高于 -40°C ，甚至更优选不高于 -50°C 。

优选地，所述第一聚合物是通过固化辐射固化性组合物得到的，所述辐射固化性组合物包括辐射固化性低聚物，而所述辐射固化性低聚物包括衍生自聚丙二醇和二聚体酸基聚酯多元醇的骨架。

当本发明的光纤为标准单模光纤并在该光纤上用可膨胀转鼓微曲试验法测试微曲灵敏度时，在 -30°C 下 1550nm 处的微曲灵敏度优选低于 1.5 (dB/km) (g/mm)，更优选低于 1.2 (dB/km) (g/mm)，甚至更优选低于 1.0 (dB/km) (g/mm)，最优选低于 0.8 (dB/km) (g/mm)。

本申请中用术语“标准单模光纤”表示具有阶跃式折射率分布即单段分布的光纤，其折射率的单误差是 0.2%-0.4%，芯半径约为 4.0-4.5 μm ，MAC 值约为 7.8-8.6。

附图说明

图 1 示出光纤的示意性截面图；

图 2 示出本发明的聚合材料的示例性 DMA 曲线；

图 3 示出对应于图 2 中 DMA 曲线的一阶导数的曲线；

图 4a-4c 示出本发明的三种主涂层材料的试验性 DMA 曲线；

图 5 示出现有技术的主涂层材料的试验性 DMA 曲线；

图 6 示出用于生产光纤的拉伸塔的示例性实施方案。

图 7-9 示出光缆的不同例子。

具体实施方式

如上所述，本发明光纤包括在所述玻璃部分上的主涂层，该主涂层由具有较低硬化温度和较低平衡模量的聚合物材料制成。

为了更好地解释硬化温度的意义，现在参看图 2 所示的曲线。该曲线一般是用 DMA (动态机械分析) 得到的，它表示聚合材料的模量随温度的变化关系。如该曲线所示，聚合物材料在低温下具有较高的模量值(玻璃态，曲线的“a”部分)，该值在聚合物处于较高温度的橡胶态时非常低(曲线的“b”部分，平衡模量)。曲线的倾斜部分“d”表示材料从玻璃态向橡胶态转化。这种在玻璃态和橡胶态之间的转化在本领域被称为材料的“玻璃化转化”，一般与特定的温度(T_g ，玻璃化转化温度)相关。从该曲线可以清楚地看出：这种在玻璃态和橡胶态之间的转化是在较宽

的温度范围内发生的。很明显,出于实际的原因,已经开发出测定各种聚合物的特定 T_g 的方法。其中的一个方法(例如参见 P.Haines, "Thermal Methods of Analysis", 第 133 页, Blackie Academic and professionals 编辑)是在本发明的说明书和权利要求书中所指出的 T_g 值的测定方法,该方法包括测定两条直线的交点。确定第一条直线(在图 2 中标注为 "A")的方法是在玻璃态的平坦区域中(曲线的 "a" 部分)内插 DMA 曲线的点。实际上,对于主涂层组合物来说,插值是通过在 -60°C 至 -80°C 的区域中的点进行计算得到的。将第二条直线(在图 2 中标注为 "D")确定为在该曲线的倾斜部分 "d" 中 DMA 曲线拐点的切线。拐点及切线在该拐点处的斜率可以用常规方法如图 3 所示用 DMA 曲线的一阶导数确定。根据图 3 所示的曲线,该曲线最小值的横坐标就是图 2 中 DMA 曲线上拐点的横坐标,而其纵坐标就是切线在该拐点处的斜度(斜率)。

实际上,每一个试验点的导数都是先计算再用本领域已知的方法确定内插导数点的曲线。为了避免不必要的计算,只有那些落在最小值附近的较窄温度范围内的点才考虑用于回归。根据试验点的分布情况,该范围可以在 40°C (最小值附近约 $\pm 20^{\circ}\text{C}$) 和 60°C (最小值附近约 $\pm 20^{\circ}\text{C}$) 之间变化。一般来说,六项式曲线足以得到与试验点的导数拟合的曲线。

如图 2 所示,如此测定的玻璃化转化温度约为 -62°C 。

与 T_g 类似,也可以用上述方法测定聚合材料的硬化温度 (T_h)。如图 2 所示,如此测定的 T_h 是直线 "B" 和上面定义的直线 "D" 的交点。确定直线 "B" 的方法是在材料的橡胶态的平坦区域中即平衡模量处(曲线的 "b" 部分)内插 DMA 曲线的点。实际上,对于主涂层组合物来说,插入线是通过在 20°C 至 40°C 的区域中的点进行计算得到的。

如图 2 所示,用上述方法计算的 T_h 约为 -13°C 。

申请人观察到:当形成光纤主涂层的固化材料的 T_h 低于约 -10°C , 优选低于 -12°C 且平衡模量低于 1.5MPa , 优选低于 1.4MPa , 更优选低于 1.3MPa 时,光纤的光学性能得以改善,特别是在整个操作温度范围内降低了其微曲灵敏度,特别是低应用温度如低于 0°C 的微曲灵敏度。实际

上,在用作本发明光纤上的主涂层的固化聚合材料时,将这两个参数结合引起模量随温度下降而平稳增加,从而能够将微曲现象控制到操作温度的下限,一般是 -30°C 。

但为了不对光纤的其它性能产生负面影响,例如不影响涂层材料与光纤玻璃部分的粘结性,所述模量优选应当不低于约 0.5MPa ,更优选不低于约 0.8MPa 。

申请人还发现:当形成光纤主涂层的固化材料的 T_h 低于约 -10°C 且在该温度下的模量低于 0.5MPa ,优选低于 0.4MPa 时,所述对微曲现象的控制能够进一步得到改善。

当固化聚合材料的 T_h 低于 -20°C 且在该温度下的模量低于 20MPa ,优选低于 15MPa 时,或者当固化聚合材料的 T_h 低于 -30°C 且在该温度下的模量低于 70MPa ,优选低于 50MPa 时,同样也能够使对微曲现象的控制得到类似改善。

另外,用作本发明光纤上的主涂层的固化聚合材料的玻璃化转化温度优选不高于约 -30°C ,更优选不高于 -40°C ,甚至更优选不高于 -50°C 。

所有上述参数,即模量、 T_h 和 T_g 都可以用下述方法测定:用本申请说明书的试验部分所示的方法对聚合材料进行DMA张力试验,并且根据上述程序评价该材料的各个DMA曲线。

只要微曲灵敏度是光纤设计的一个主要限制,当将本发明的涂层材料应用于光纤设计中时,就特别有利。特别是当温度低于 0°C 如低至 -30°C 的温度时,这特别有利。对降低微曲灵敏度方面的改善使光纤设计者有更大的充裕度,可以以几种不同方式使用。

例如更大的充裕度可以提高用微曲灵敏度表示的光纤生产和用光纤上的应力表示的光缆生产的公差,在由于微曲增加损耗方面没有有害影响。

替代性或附加性地,设计对微曲的灵敏度提高的特殊光纤能够抵消这种更大的充裕度,如下文所述。可以影响光纤微曲灵敏度的一些光学参数是有效面积和折射率分布(或 α -分布)。这些参数对于本领域普通技术人员来说是公知的。例如可以参见W001/49624,其中描述了这些参数

及还与不同种类的光纤相关的其它参数。

图1所示的光纤包括内部玻璃部分101、第一聚合涂层102和第二聚合涂层103，第一聚合涂层也就是主涂层，涂覆所述玻璃部分，第二聚合涂层也就是辅涂层，涂覆所述第一聚合涂层。

已经发现：有利地应用本发明的第一个例子是利用具有非常大有效面积光纤使用上述主涂层材料，其在1550nm处的有效面积大于 $90\mu\text{m}^2$ （与标准单模光纤的约 $80\mu\text{m}^2$ 的有效面积相比）。

有效面积大于 $90\mu\text{m}^2$ 的光纤目前在市场上有售，例如Corning的商品Vascade™ L1000或OFS的UltraWave™ SLA或Sumitomo的Z-plus Fiber™。

这些光纤在1550nm处的有效面积优选大于约 $100\mu\text{m}^2$ ，更优选大于约 $110\mu\text{m}^2$ ，甚至更优选大于 $120\mu\text{m}^2$ 。

一般来说，这些光纤的零色散波长在约1270nm至1330nm之间，在1550nm处有正色散斜率。在1550nm处的衰减优选低于0.200dB/km，更优选低于0.190dB/km。通常使用的折射率分布是阶跃式分布，即单段分布。光纤切割点在约1250nm至约1650nm之间，优选在约1350nm至约1550nm之间。

在设计有效面积大于 $90\mu\text{m}^2$ 的光纤时，一个主要限制是存在有微曲灵敏度极限值，大于该值时，光纤在光缆中的损耗增加。实际上，微曲引起的衰减损失随有效面积值的增加而增加。因此可以认为：这类光纤特别有利于控制这些衰减损失。

有利地应用本发明的另一个例子是将上述主涂层材料与所谓的“色散位移”光纤组合，“色散位移”光纤的特征是在1550nm处的有效面积大于 $60\mu\text{m}^2$ ，零色散波长从1300nm带开始移动。

有效面积大于 $60\mu\text{m}^2$ 的色散位移光纤目前在市场上有售，例如Pirelli的商品Freelight™或Alcatel的TetraLight™或Corning的Submarine LEAF®。

在1550nm处的有效面积大于约 $60\mu\text{m}^2$ ，优选大于 $70\mu\text{m}^2$ ，更优选大于约 $80\mu\text{m}^2$ 。

一般来说,这些光纤的零色散波长在约 1350nm 至 1650nm 之间,在 1550nm 处有正色散斜率。零色散波长优选在约 1350nm 至 1520nm 之间。在 1550nm 处的衰减一般低于 0.210dB/km,优选低于 0.200dB/km。

因为较复杂的折射率分布(与标准单模光纤的传统阶跃分布相比),所以这些光纤更易于由于微曲引起衰减损失,因此,可以从本发明的光纤获益。

有利地应用这种新材料的另一个例子是将这种新涂层材料与色散补偿光纤(DCF)组合。

色散补偿光纤目前在市场上有售,例如 Corning 的商品 Vascade™ S1000 或 OFS 的 UltraWave™ IDF 或 OFS 的色散补偿模件。

色散补偿光纤适用于补偿沿具有正色散的光线集聚的色散。它们可以分成两类:一类用于在小模件中集中补偿,另一类是以光缆形式分配补偿。

色散补偿光纤的特征是在 1550nm 处的色散率低于-20ps/nm/km,优选低于-30ps/nm/km。

在本领域中,色散相对于波长的一阶导数称为色散斜率。同时也为了补偿传输线的斜率,DCF 的色散斜率优选是负值。

第一类 DCF 的特征是在 1550nm 处的色散率低于-80ps/nm/km,优选低于-100ps/nm/km,更优选低于-120ps/nm/km。

第二类 DCF 的特征是在 1550nm 处的色散率低于-20ps/nm/km,优选低于-40ps/nm/km,更优选低于-60ps/nm/km。

在 1550nm 处的有效面积大于约 $15\mu\text{m}^2$,优选大于约 $20\mu\text{m}^2$,更优选大于 $25\mu\text{m}^2$ 。

优选用于 DCF 光纤的折射率分布包括内核和覆层,其中内核还包括与覆层相比具有正折射率差值的中心段、具有负折射率差值的第一环形段和具有正折射率差值的第二环形段。

因为 DCF 的微曲灵敏度一般随色散值的增加而增加,所以可以认为:实际上光纤设计者可以通过降低 DCF 的色散率而采用降低的微曲灵敏度,同时使光纤的其余性能基本保持不变。特别是对于给定的切割点、

有效面积、色散率与斜率的比，光纤设计者可以降低 1550nm 处的色散率，同时还保持可以接受的微曲性能。

有利地应用本发明的另一个例子是使用多模光纤。

多模光纤目前在市场上有售，例如 Corning 的商品 Infinicor[®]或 Alcatel 的 GLight[™]。

已经发现发现：将多模光纤应用在局域网和一般小于 1km 的短距离网线中时很有利。内核直径一般是 50 μm 和 65 μm 。

多模光纤强烈地受到微曲现象的影响，这是因为在光纤的不同传播模式之间存在模式耦合。当置于光缆中时，本发明的光纤对由于微曲引起的损失的耐受性增加。

在通讯领域中，节省空间正成为一个主要议题。例如在分配网络环境中，在使用各种预先存在的管道的限制条件下，为了连接大量用户，使用更多光纤数目的光缆或尺寸减小的光缆将非常有利。有利地减小光纤直径进而减小光缆直径的另一个例子是架空电缆。在该领域中，必须降低电缆的总重量及其风阻力。

但应当注意的是，虽然努力降低光纤的总体尺寸和重量，但重要的是要保证与现有光纤完全相容。因此，优选的解决办法是使光纤的玻璃部分的直径为 125 μm (即与传统光纤类似)，涂布上总体厚度减小的涂层，例如其外部总直径小于或等于 210 μm 。

参考图 1，主涂层 102 的厚度是约 18 μm -28 μm ，优选约 22-23 μm ，辅涂层 103 的厚度是约 10 μm 至约 20 μm ，优选约 15 μm 。

因为保护性聚合物层的厚度减小，所以这种光纤更易于受到侧压的影响，更易由于微曲使其衰减。通过使用本发明的主涂层材料，在保护层减小的情况下，光纤也具有可以接受的微曲损失。

本发明的光纤可以降低置于光缆结构中、特别是聚合缓冲管内的光纤中由于微曲引起的衰减损失。实际上，光纤一般放在缓冲管中，其长度比管的长度长，这是为了在拖拉光缆如在安装过程中避免光纤上的机械应力。根据缓冲管的尺寸和其中置放的光纤数量，超出的长度可以在约 0.1‰和 1‰之间变化。特别是当光纤置放在所谓的“中心松管”中

时,该超出长度一般约为 1%,以补偿缓冲管的纵向拉伸。但在一个缓冲管内需要大量光纤的特殊安装(如局域网)中,该超出长度减小,例如 0.5%或更小,以避免光纤与管内壁可能发生的接触。对于在中心强度元件周围绞合多个缓冲管(一般是 S-Z 型)的所谓“多芯松管”来说,光纤的超出长度通常更小,如 0.1%-0.5%,因为使用这种结构时,当光缆进行纵向拉伸时,光纤不易于承受机械应力。

但无论在何种情况下,在温度下降时,都会产生衰减损失,因为在温度下降时缓冲管的收缩率高于玻璃纤维的收缩率。在这种情况下,缓冲管内过度曲折的光纤会使光纤与缓冲管的内壁接触,从而造成微曲。另外,特别是在“多芯松管”结构中或在缓冲管内置放多根光纤的情况下(即约 50%或更大的缓冲管内截面被光纤占据),可能会使纤维压向管壁,例如由于安装管内光缆的长久弯曲所致。同样在这种情况下,该接触会引起微曲。类似地,置放在所谓“沟槽内核”结构内的沟槽中的光纤(如光纤带形式)可能因为温度下降而压向外护套,也可能因为施加在光缆上的机械应力而压向沟槽底部。

可以有利地使用该光纤的光缆结构的例子示于图 7、8 和 9 中。

图 7 所示的光缆在其径向最内部具有增强部件 701,增强部件 701 一般是用玻璃纤维增强塑料制成,其上涂布有聚合材料如聚烯烃层 702,如聚乙烯或乙烯-丙烯共聚物层。光缆具有一个或多个可以用聚烯烃材料(如:聚乙烯或乙烯-丙烯共聚物)制成的管状聚合部件 703(“缓冲管”),这些管包括多个嵌在填料 705 中的光纤 704,填料 705 一般是润滑脂类(例如公开在 US6278824 中的润滑脂类)。

例如光纤可以是单模光纤、多模光纤、色散位移(DS)光纤、非零分散(NZD)光纤或有效面积很大的光纤等,这取决于光缆的应用要求。

光缆中的管状部件 703 的数目(可以在几个叠置的层上排列)及其大小取决于光缆需要的容量和光缆的使用条件。例如排列在一个或多个层中的六个、八个或更多个管状部件(例如最多为 48 个管)布置在中心部件周围。

管状部件 703 布置在中心部件周围的螺旋层中,该层可以是连续螺

放线,也可以是将管(S-Z)交错绞合得到的开放螺旋线。在光纤数目少于光纤满数的情况下,为了使螺旋结构保持对称性,可以根据需要用一或多个棒取代一个或多个管。还可以用前面所述能够放置光纤的管状部件取代中心部件。

还可以用填充组合物将各个缓冲管之间的空隙 706 填满,例如前面所述那些填充组合物,优选是粘度更高的组合物。

在生产过程中,为了使绞合的管牢固地保持在其螺旋结构中,一般用聚合线或胶带(图中未示出)如聚酯或聚丙烯线将其捆在一起。

为了有效放置空隙间的阻水填料,还可以任选地将聚合胶带(图中未示出)叠置缠绕在绞合的缓冲管周围。这种聚合胶带如聚酯(如 Mylar[®])的厚度约为 25-50 μm ,螺旋缠绕在绞合的缓冲管周围,重叠部分约 3mm。

可以在整个结构周围缠绕阻水(或水膨胀性)胶带 707。这些阻水胶带一般包括聚合物基胶带,在其表面上化学或热固定有粉末形式的超吸收性膨胀材料(如聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯)。

然后用增强层 708 缠绕绞合管,增强层 708 例如用芳族聚酰胺线(Kevlar[®])或玻璃丝制成,任选地包含两个沿光缆纵向放置的护套切割线 709。然后在光缆结构周围放置外聚合层。在外护套 710 和增强层之间可以任选地放置金属带(图中未示出),金属带优选是起皱的金属带。

图 8 所示的光缆在其径向最内部具有增强部件 801,在增强部件 801 上挤压聚合沟槽芯 802。在该芯的外表面上纵向形成沟槽 803,这些沟槽作为连续螺旋线延伸,或者以 S-Z 的形状沿该芯的整个外表面延伸。沟槽 803 中填充有如上所述填料 804,带状的光纤 805 嵌在其中。然后用密封带 806 如前面所述缠绕有阻水胶带 807 的聚酯将沟槽芯 802 包装起来。在包装的沟槽芯周围设置聚合套 808,例如聚氨酯或聚烯烃材料的聚合套。可以在该聚合护套 808 周围设置增强层 809,增强层 809 例如用芳族聚酰胺线(Kevlar[®])或玻璃丝制成,任选地包含两个沿光缆纵向放置的护套切割线(图中未示出)。然后在光缆结构周围放置外聚合层。在外护套 810 和增强层之间可以任选地放置金属带 811,金属带优选是起皱的金属带。

图9示出光纤电缆的截面图,其包括中心聚合管901(例如是聚烯烃材料),该管中放置着多根光纤902,如上所述,光纤902松散地布置在填料903中。一组光纤如12根光纤可以组成一个子单元,用拉伸模量低的聚合材料(例如聚氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯聚合物、聚乙烯或聚丙烯)薄层将其包封后形成子模件904。为了有利于分辨纤维,可以将聚合护套染色。

存在的光学部件904的数目(也可以排列在几个层上)及其大小取决于光缆的容量和光缆的使用条件。例如具有一个光学部件904的光缆和具有排列在一个或多个层中的六个、八个或更多个光学部件(例如最多为48个管)的光缆都是可以的。

光学部件以连续或开放螺旋线(S-Z)的模式绕光缆轴排列在内管901中。

在缓冲管901周围,如上所述阻水胶带905可以缠绕成螺旋层。可以在阻水胶带周围设置增强层906,然后在光缆结构周围设置外层聚乙烯护套907。

沿光缆纵向布置的一个或多个增强部件908插入在该外管状护套907中的一定厚度处。在如图9所示的一个优选实施方案中,存在两个增强部件908,这两个增强部件908有利地在同一直径上相对设置。增强部件也可以在轴向位置上交错或附加性地设置在内管901的内部。

这些部件优选完全浸没在所述护套中,优选由高强度材料的增强棒组成,其大小一般是0.5-2.5mm。该增强部件可以用复合材料制成,如玻璃树脂或增强碳纤维树脂或芳族聚酰胺线(Kevlar®),也可以用金属材料如钢等制成。

也可以省去管901,这样的话,一个管状聚合护套907就具有外保护护套和内管这两种功能。

在本发明的光纤中,适用于形成用作主涂层的组合物的辐射固化性载体系统含有一种或多种辐射固化性低聚物或单体(活性稀释剂),辐射固化性低聚物或单体具有至少一种在进行光化辐射时能够聚合的官能团。合适的辐射固化性低聚物或单体在本领域内是公知的。使用的辐射

固化性官能团一般是烯式不饱和键，该不饱和键优选能够通过自由基聚合的方式进行聚合。优选至少约 80mol%，更优选至少约 90mol%，最优选基本上所有存在于低聚物上的辐射固化性官能团都是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。为了简化，本发明说明书中使用的术语“丙烯酸酯”都包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能团。

本发明的主涂层是用辐射固化性涂覆组合物制成的，所述辐射固化性组合物包括辐射固化性低聚物，所述辐射固化性低聚物包括衍生自聚丙二醇和二聚体酸基聚酯多元醇的骨架。低聚物优选是包括所述骨架的脲烷丙烯酸酯低聚物，更优选是全脂肪基脲烷丙烯酸酯低聚物。该低聚物例如公开在 W001/05724 中。该低聚物可以用本领域公知的方法制备。脲烷丙烯酸酯低聚物优选通过下述物质反应而制备：

(A1) 聚丙二醇，和

(A2) 二聚体酸基聚酯多元醇，

(B) 聚异氰酸酯，和

(C) 含羟基的(甲基)丙烯酸酯。

下面给出通过使这些化合物反应生产脲烷丙烯酸酯的方法的例子：

(i) 所述二醇(A1 和 A2)、聚异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯一起反应；或

(ii) 所述二醇和聚异氰酸酯反应，所得到的产品和含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应；或

(iii) 聚异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应，所得到的产品和所述二醇反应；或

(iv) 聚异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应，所得到的产品和所述二醇反应；然后再与含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应。

应当理解的是，用于本发明的聚丙二醇(A1)指的是其组成中包括多个聚丙二醇部分的聚丙二醇。该聚丙二醇的数均分子量优选是 1000-13000，更优选 1500-8000，甚至更优选 2000-6000，最优选 2500-4500。根据一个优选实施方案，该聚丙二醇的不饱和量(指整个组成的不饱和度 meq/g)低于 0.01meq/g，更优选 0.0001-0.009meq/g。

聚丙二醇包括 1,2-聚丙二醇、1,3-聚丙二醇及其混合物,优选 1,2-聚丙二醇。合适的聚丙二醇可以商购,例如以商标 Voranol P1010、P2001 和 P3000 (Dow 供应)、Lupranol 1000 和 1100 (Elastogran 供应)、ACCLAIM 2200、3201、4200、6300、8200 和 Desmophen 1111 BD、1112 BD、2061 BD、2062 BD (均由 Bayer 生产) 等商购。这些脲烷化合物可以用适用于该目的的任何反应技术形成。

应当理解的是,用于本发明的二聚体酸基聚酯多元醇(A2)指的是羟基封端的聚酯多元醇,它是将酸组分和羟基组分聚合形成的,在其结构中还具有二聚体酸残基,其中所述二聚体酸残基衍生自用作至少部分酸组分的二聚体酸和/或用作至少部分羟基组分的二聚体酸的二元醇衍生物。

二聚体酸(及其酯)是公知的可以商购的一类二羧酸(或酯)。它们的制备方法通常是:将通常为 13-22 个碳原子的不饱和长链脂族单羧酸或其酯(如烷基酯)二聚。本领域普通技术人员认为二聚可以通过任何可能的机理进行,包括狄尔斯-阿德耳(Diels-Alder)、自由基和阳碳离子机理。二聚体酸材料通常含有 26-44 个碳原子。具体的例子包括衍生自 C-18 和 C-22 不饱和单羧酸(或酯)的二聚体酸(或酯),它们分别生成 C-36 和 C-44 二聚体酸(或酯)。特别公知的是衍生自 C-18 不饱和酸的二聚体酸,C-18 不饱和酸包括诸如亚油酸和亚麻酸的酸(生成 C-36 二聚体酸)。

二聚体酸产品通常还含有一部分三聚体酸(例如当使用 C-18 原料酸时的 C-54 酸),可能还有更高的低聚物和少量单体酸。几种不同等级的二聚体酸可以商购,它们的不同之处主要是一元酸和三聚体酸馏分的含量及不饱和度。

原始形成的二聚体酸(或酯)产品通常是不饱和的,这可能由于提供交联或降解位而对氧化稳定性有害,并因此会引起涂层膜的物理性能随时间而变化。因此优选(但不是必须)使用已经通过加氢处理除去绝大部分未反应双键的二聚体酸产品。

在本申请中,术语“二聚体酸”是一个统称,包括在聚酯合成中可

以作为酸组分的二酸材料自身或其成酯衍生物(如低级烷基酯),并且包括(如果有)任何三聚体或单体。

二聚体酸基聚酯多元醇的数均分子量优选是 1000-13000,更优选 1500-8000,甚至更优选 2000-6000,最优选 2500-4000。

EP0539030B1 给出了这些二聚体酸基聚酯多元醇的例子,此处引入这些多元醇作为参考。作为商购产品,可以给出 Priplast 3190、3191、3192、3195、3196、3197、3198、1838、2033(均由 Uniqema 生产)等。

在低聚物中,聚丙二醇和二聚体酸基聚酯多元醇的比可以是 1:5-5:1,优选 1:4-4:1,更优选 1:2-2:1,甚至更优选聚丙二醇和二聚体酸基聚酯多元醇以等摩尔比存在。

作为聚异氰酸酯(B)的例子,可以给出 2,4-亚甲基二异氰酸酯、2,6-亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、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'-二甲基亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基二(4-环己基异氰酸酯)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、双(2-异氰酸酯基乙基)反丁烯二酸酯、6-异丙基-1,3-二异氰酸苯酯、4-二苯基丙烷二异氰酸酯、氯化二苯基甲烷二异氰酸酯、氯化亚二甲苯基二异氰酸酯、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、赖氨酸异氰酸酯等。这些聚异氰酸酯化合物可以单独使用,也可以两种或多种结合使用。优选的异氰酸酯是亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基二(4-环己基异氰酸酯)。最优选全脂族基聚异氰酸酯化合物,如异佛尔酮二异氰酸酯和亚甲基二(4-环己基异氰酸酯)。

含羟基的丙烯酸酯(C)的例子包括衍生自(甲基)丙烯酸和环氧的(甲基)丙烯酸酯和包括烯化氧的(甲基)丙烯酸酯,更具体地说,包括 2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基丙烯酸酯和 2-羟基-3-氧苯基(甲基)丙烯酸酯。丙烯酸酯官能团优于(甲基)丙烯酸酯。

用于制备脲烷丙烯酸酯的多元醇(A)[该多元醇(A)包括(A1)和

(12)]、聚异氰酸酯(B)和含羟基的丙烯酸酯(C)的比确定为:对于包括在多元醇中的1当量羟基来说,有1.1-3当量的包括在聚异氰酸酯中的异氰酸酯基和0.1-1.5当量的包括在含羟基的(甲基)丙烯酸酯中的羟基。

用在本发明组合物中的脲烷(甲基)丙烯酸酯低聚物的数均分子量优选是1200-20000,更优选2200-10000。如果脲烷(甲基)丙烯酸酯的数均分子量小于100,则树脂组合物将固化;相反,如果数均分子量大于20000,则组合物的粘度增高,组合物难以处理。

脲烷(甲基)丙烯酸酯低聚物的用量优选是树脂组合物总量的10-90wt%,更优选20-80wt%,甚至更优选30-70wt%,最优选40-70wt%。当该组合物用作光纤的涂层材料时,为了保证固化涂层优异的涂布性能、优异的弹性和长期可靠性,其用量特别优选20-80wt%。

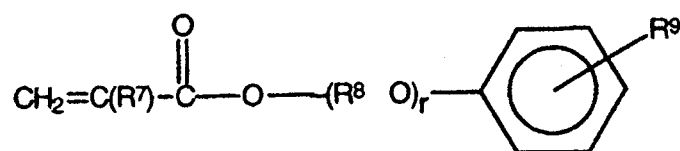
在本发明中使用的辐射固化性组合物还可以含有一种或多种活性稀释剂(B),用于调节粘度。活性稀释剂可以是具有至少一个在暴露于光化辐射时能够聚合的官能团的单体。该官能团可以与用在辐射固化性低聚物的官能团的性质相同。每一种活性稀释剂的官能团优选都能够与存在于其它辐射固化性稀释剂或低聚物上的辐射固化性官能团共聚。使用的活性稀释剂可以是单和/或多官能的,优选是(甲基)丙烯酸酯官能性的。

合适的辐射固化性主涂层组合物包括约1wt%至约80wt%的至少一种辐射固化性稀释剂。以涂层组合物的总重量计,辐射固化性稀释剂的含量优选是约10wt%至约60wt%,更优选约20wt%至约55wt%,甚至更优选约25wt%至约40wt%。

一般来说,每一种活性稀释剂的分子量低于约550,粘度低于约500mPa.s。

例如活性稀释剂可以是具有丙烯酸酯或乙烯基醚官能团和C₄-C₂₀烷基或聚醚部分的单体或单体混合物。丙烯酸酯官能化单官能稀释剂的例子是含脂环结构的丙烯酸酯,如丙烯酸异冰片酯、丙烯酸冰片酯、丙烯酸二环戊酯、丙烯酸环己酯等、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、

丙烯酸 2-羟丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十一酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸异硬脂基酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二甘醇丙烯酸酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯氧基乙酯、聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲氧基乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基丙二醇丙烯酸酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、7-氨基-3,7-二甲基辛基丙烯酸酯、下式(1)所示的丙烯酸酯单体,



其中 R^7 是氢原子或甲基, R^8 是具有 2-6, 优选 2-4 个碳原子的亚烷基, R^9 是氢原子或含 1-12 个碳原子的有机基团或芳香环, r 是 0-12 的整数, 优选是 1-8 的整数。

其中为了得到具有合适的低硬化温度和在该温度下具有合适的低模量的固化聚合材料, 优选长脂族链取代的单丙烯酸酯, 如丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸月桂酯等, 更优选烷氧基化的烷基酚丙烯酸酯, 如乙氧基化和丙氧基化的壬基酚丙烯酸酯。

非丙烯酸酯的功能单体稀释剂的例子有 N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶等。

这些 N-乙烯基单体的存在量优选是约 1wt% 至约 20wt%, 更优选低于约 10wt%, 甚至更优选 2-7wt%。

根据一个优选实施方案, 在本发明中用作主涂层的聚合材料是用包括至少一种单官能活性稀释剂(具有丙烯酸酯或乙烯基醚官能团)的辐射固化性组合物制成的, 该单官能稀释剂的存在量是 10-50wt%, 优选 20-40wt%, 更优选 25-38wt%。单丙烯酸酯官能性的活性稀释剂的存在

量优选是10-40wt%，更优选15-35wt%，最优选20-30wt%。

活性稀释剂还可以包括具有两个或多个能够聚合的官能团的稀释剂。这些单体的例子包括： C_2-C_{18} 烃二醇二丙烯酸酯、 C_4-C_{18} 烃二乙烯基醚、 C_3-C_{18} 烃三丙烯酸酯及其聚醚类似物，如1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己二醇二乙烯基醚、三甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯和三丙二醇二丙烯酸酯。

这些多官能活性稀释剂优选是(甲基)丙烯酸酯官能团，优选双官能团(组分(B1))和三官能团(组分(B2))。

优选使用烷氧基化的脂族聚丙烯酸酯，如乙氧基化己二醇二丙烯酸酯、丙氧基化的三丙烯酸缩水甘油酯或丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

二丙烯酸酯的优选例子是烷氧基化的脂族二醇二丙烯酸酯，更优选丙氧基化的脂族二醇二丙烯酸酯。三丙烯酸酯的优选例子有三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

根据一个优选实施方案，在本发明中用作光纤主涂层的聚合材料是用辐射固化性组合物制成的，所述组合物包括的多官能活性稀释剂含量是0.5-10wt%，优选1-5wt%，最优选1.5-3wt%。

不为任何特殊理论所束缚，本发明的发明人认为：其量低于约75wt%(优选低于约70wt%)的本发明的低聚物与总量至少约为15wt%(更优选至少约20wt%，甚至更优选至少约25wt%，最优选至少约30wt%)的单官能活性稀释剂的组合物在固化后，具有可以接受的低硬化温度和在该温度下的低模量。

进一步优选地，所述组合物包括至少两种单官能活性稀释剂的混合物，更优选地，其中一种所述活性稀释剂被长脂族链取代；甚至更优选地，该组合物含有两种长脂族链取代的单丙烯酸酯。所述至少一种长脂族链取代的单丙烯酸酯的存在量优选至少约为10wt%，更优选至少约为12wt%。

在本发明光纤上适用于作为主涂层的液体固化性树脂组合物可以通过辐射固化。这里的辐射包括红外线辐射、可见光辐射、紫外线辐射、

X射线辐射、电子束辐射、 α -射线辐射、 β -射线辐射、 γ -射线辐射等。
优选可见光和UV辐射。

在本发明的光纤上适用于作为主涂层的液体固化性树脂组合物优选包括光聚合引发剂。还可以根据需要加入光敏剂。光聚合引发剂的例子有1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、咕吨酮、茚酮、苯甲醛、茚、蒽醌、三苯胺、咔唑、3-甲基苯乙酮、4-氯苯酮、4,4'-二甲氧基苯酮、4,4'-二氨基苯酮、米蚩酮、苯偶姻丙醚、苯偶姻乙醚、苄基甲基缩酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉基-丙-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等。

光聚合引发剂可商购产品的例子包括 IRGACURE 184、369、651、500、907、CGI1700、1750、1850、819、Darocur I116、1173 (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd 生产), Lucirin LR8728 (BASF 生产), Ubecryl P36 (UCB 生产) 等。

以用于树脂组合物的所有组分的总量计, 聚合引发剂的用量可以是0.1-10wt%, 优选0.5-7wt%。

除上述组分外, 在本发明的液体固化性树脂组合物中, 可以根据需要使用各种添加剂如抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、硅烷偶联剂、涂层表面改进剂、热聚合抑制剂、均化剂、表面活性剂、着色剂、防腐剂、增塑剂、润滑剂、溶剂、填料、防老化剂和润湿性改进剂。抗氧化剂的例子包括 Irganox1010、1035、1076、1222 (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd 生产), Antigene P、3C、FR、Sumilizer GA-80 (Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd 生产) 等; UV吸收剂的例子包括 Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213 (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd 生产), Seesorb 102、103、110、501、202、712、704 (Sypro Chemicals Co., Ltd 生产) 等; 光稳定剂的例子包括 Tinuvin 292、144、622LD (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd 生产), Sanol LS770 (Sankyo Co., Ltd

生产), Sumisorb TM-061 (Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd 生产)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基氧丙基三甲氧基硅烷和商购产品如 SH6062、SH6030 (Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd 生产) 和 KBE903、KBE603、KBE403 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd 生产)。

在本发明的光纤上, 用作主涂层的液体固化性树脂组合物的粘度通常是 200-20000cP, 优选 2000-15000cP。

在本发明的光纤上, 适用于作为主涂层的主涂层组合物在固化时, 其断裂伸长率一般大于 80%, 优选至少 110%, 更优选至少 150%, 但一般不高于 400%。

在本发明的光纤上, 适用于作为主涂层的组合物的固化速度是 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ (在可得到的最大模量为 95%时) 或更低, 优选约 $0.7\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低, 更优选约 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低, 最优选约 $0.4\text{J}/\text{cm}^2$ 或更低。

本发明的光纤包括第二层聚合材料(辅涂层), 该第二层涂覆所述主涂层。所述辅涂层的聚合材料优选也基于辐射固化性组合物。然后在上述主涂层上涂布本领域公知类型的辅涂层, 该辅涂层与主涂层的配方相容。例如如果主涂层具有丙烯酸基, 则辅涂层也优选具有丙烯酸基。

丙烯酸基辅涂层一般包括至少一种具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯端基的低聚物、至少一种丙烯酸稀释剂单体和至少一种光引发剂。

低聚物一般占组合物重量的 40-80wt%。该低聚物一般由聚氨酯丙烯酸酯组成。

聚氨酯丙烯酸酯是通过多元醇结构体、聚异氰酸酯和带有丙烯酸官能团的单体之间反应制备的。

多元醇结构体的分子量是 500-6000u. a.; 可以是纯烃、聚醚、聚酯、聚硅氧烷或其氟代型物或其结合物。优选烃和聚醚结构体及其结合物。聚醚多元醇的代表性结构例如可以是聚四氢呋喃、聚甲基四氢呋喃、聚氧化亚甲基、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷、其异构体及其混合物。烃基多元醇的代表性结构的例子有用羟基完全或部分氢化和官能化的聚丁二烯或聚异丁烯。

聚异氰酸酯可以是芳族或脂族型，如前面所述聚异氰酸酯(B)。

带有丙烯酸官能团的单体包括能够和异氰酸基反应的基团。例如该单体可以选自前面所述含羟基的丙烯酸酯(C)。

环氧丙烯酸酯是通过丙烯酸和醇的缩水甘油醚反应制备的，醇的缩水甘油醚一般是双酚 A 或双酚 F。

稀释剂单体占组合物重量的 20-50wt%，其主要作用是在辅涂层涂布温度下达到约 5Pas 的粘度。带有活性官能团优选是丙烯酸官能团的稀释剂单体具有能够和低聚物相容的结构。优选丙烯酸官能团。稀释剂单体可以含有烷基结构，如丙烯酸异冰片酯、己烷二丙烯酸酯、二环戊二烯丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或芳族如壬基苯基醚丙烯酸酯、聚乙二醇-苯基醚丙烯酸酯和双酚 A 的丙烯酸衍生物。

优选在组合物中加入光引发剂如前面所述那些光引发剂。还可以加入其它添加剂，如通过温度作用抑制聚合的抑制剂、光稳定剂、均化剂和剥离促进剂。

用于辅涂层的可交联体系的一般配方中包括约 40-70%的聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯或其混合物，约 30-50%的稀释剂单体、约 1-5%的光引发剂和约 0.5-5%的其它添加剂。

可以用作本发明辅涂层的制剂的一个例子是市售的商标为 Desolite® 3471-2-136 (DSM) 的产品。如此得到的光纤可以用在光缆中，也可以通过加入其类型为本领域公知的常用聚合物涂层中(如 Cablelite® 3287-9-53, DSM) 而以带的形式与其结合，然后用于形成光缆。

一般来说，形成辅涂层的聚合材料在 25℃ 的模量 E' 是约 1000MPa 至约 2000MPa，玻璃化转化温度(按上述方法测定)高于约 30℃，优选高于 40℃，更优选高于约 50℃。

本发明的光纤可以用常规的拉伸技术生产，例如使用诸如图 6 示意性示出的系统。

该系统一般称为“拉伸塔”，一般包括将待拉伸的玻璃光纤预制件置于其中的炉子(302)。将该预制件的底部加热到软化点后拉伸成光纤

(301)。然后将光纤冷却，优选至少冷却到 60°C ，优选在如专利申请 W099/26891 中所述类型的合适冷却管 (303) 中进行冷却，然后经过直径测定装置 (304)。该装置通过微处理器 (313) 与调节旋转速度的滑轮 (310) 连接；在光纤直径有偏差的情况下，微处理器 (313) 调节滑轮 (310) 的转速，以使光纤直径保持恒定。然后，光纤通过主涂层涂布器 (305)，主涂层涂布器 (305) 中盛有液体形式的涂层组合物，该组合物的涂布厚度约为 $25\text{ }\mu\text{m}$ – $35\text{ }\mu\text{m}$ 。然后使涂覆光纤通过 UV 炉 (或系列炉) (306)，在该炉内固化主涂层。然后使涂布有固化主涂层的光纤通过第二涂布器 (307)，在其中涂布辅涂层后在相关 UV 炉 (或系列炉) (308) 中固化。也可以根据“湿罩湿”技术主涂层固化前直接主涂层上涂布辅涂层。在这种情况下，只使用一个涂布器，这样就可以连续涂布两个涂层，例如这种类型在专利 US4474830 中有所描述。然后用一个或多个与类似用于固化单个涂层的 UV 炉将如此涂布的光纤固化。

在涂布和固化各个涂层后，为了降低该光纤的 PMD (“极化模式分散”) 值，可以任选使光纤通过一个能够赋予该光纤预定扭矩的装置，例如这类装置在国际专利申请 W099/67180 中有所描述。前面所示的置于该装置下游的滑轮 (310) 控制光纤的旋转速度。经过该提拉滑轮后，光纤通过一个能够控制光纤张力的装置 (311)，例如这类装置在专利申请 EP1112979 中有所描述，最后将光纤收集在卷轴 (312) 上。

如此生产的光纤可以用于生产光缆。所述光纤可以原样使用，也可以以包括多个通过普通涂层结合在一起的光纤的带形式使用。

实施例

下面用实施例更详细地描述本发明，这些实施例不用于限定本发明的保护范围。

涂层组合物

所制备的涂层组合物在光纤上用作主涂层。在本发明的光纤上用作主涂层的组合物在下面的表 1 中示为实施例 1、2 和 3。

表 1: 辐射固化性主涂层组合物

	实施例 1 (wt%)	实施例 2 (wt%)	实施例 3 (wt%)
低聚物 I	68.30	60.30	67.30
乙氧基化壬基酚丙烯酸酯	10.00	19.00	10.00
丙烯酸三癸酯	10.00	10.00	10.00
长脂族链取代的单丙烯酸酯	2.00	2.00	2.00
乙烯基己内酰胺	5.00	6.00	5.00
乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯	1.00	—	3.00
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)	1.00	—	—
2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦	1.40	1.40	1.40
硫代二亚乙基二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]氯化肉桂酸酯	0.30	0.30	0.30
γ -巯基丙基三甲氧基硅烷	1.00	1.00	1.00

低聚物 I 是异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、丙烯酸 2-羟乙酯 (HEA)、聚丙二醇 (PPG) 和二聚体酸基聚酯多元醇的反应产品。

另外还对对比用商购主涂层 DeSolite® 3471-1-129 (表 2 中对比例 A) 进行了试验。

表 2 给出了上述每一种固化主涂层组合物的平衡模量、T_g、T_h 和在 T_h 下的模量 (详见 DMA 试验的试验方法部分和在 DMA 曲线上确定各个参数)。所述固化涂层组合物的相应 DMA 曲线分别绘制在图 4A-4C 中。

表 2: 固化主涂层组合物的参数

实施例	T _g	T _h	E'	E' (T _h)
实施例 1	-59.1	-12.2	1.1	3.5
实施例 2	-56.6	-10.8	0.7	2.0
实施例 3	-63.2	-13.3	1.1	2.7
对比例 A	-55.1	-5.6	1.9	3.6

制备光纤

用作为主涂层的实施例 1-3 或对比例 A 的主涂层组合物和商购的辅

涂层 DeSolite® 3471-2-136 一起, 根据试验方法部分所示的方法生产涂覆的标准单模光纤。

生产下面的标准单模光纤:

光纤	主涂层	MAC
SMF-1	实施例 1	8.0
SMF-1a	实施例 1	7.9
SMF-2	实施例 2	7.9
SMF-3	实施例 3	8.35
SMF-A	对比例 A	8.23

每一种光纤的 MAC 值根据试验方法部分中所示进行测定。

另外还用实施例 3 的主涂层和上述商购的辅涂层 DeSolite® 3471-2-136 生产非零色散(NZD)光纤。该光纤在下面标注为 NZD-3。将该光纤与具有类似折射率分布的商购 NZD 光纤比较, 商购 NZD 光纤在下面标注为 NZD-C。

下表示出测试的 NZD 光纤的光学参数。

光纤	MFD	λ_{co} (光缆切割点)
NZD-3	9.6	1179
NZD-C	9.55	1203

另外还用实施例 3 的主涂层和上述商购的辅涂层 DeSolite® 3471-2-136 生产多模光纤。该光纤在下面标注为 MMF-3。将该光纤与商购的多模光纤(渐变折射率多模光纤, 50/125 μm 型, 产品型号为 407, Draka Comteq)比较, 商购的多模光纤在下面标注为 MMF-B。

微曲试验

在单模光纤、NZD 光纤和多模光纤上进行微曲试验(详见试验方法部分), 结果分别示于下面的表 3、4 和 5 中。

表 3: 在 SM 光纤上的微曲试验

光纤	微曲灵敏度 (dB/Km) (g/mm)		
	-30℃	+22℃	+60℃
SMF-1	0.75	0.4	1.6
SMF-1a	0.45	0.31	1.5
SMF-2	0.4	0.2	1.3
SMF-3	0.5	0.3	1.6
SMF-A	1.6	1.4	2.6

表 4: 在 NZD 光纤上的微曲试验

光纤	微曲灵敏度 (dB/Km) (g/mm)		
	-30℃	+22℃	+60℃
NZD-3	2.6	1.9	4.6
NZD-C	14.5	2.3	4.9

表 5: 在 MM 光纤上的微曲试验

光纤	微曲灵敏度 (dB/Km) (g/mm)		
	-30℃	+22℃	+60℃
MMF-3	16.9	11.4	11.2
MMF-B	33.9	26.1	16.9

如上面的结果所示, 通过使用本发明的光纤, 无论是在低还是高操作温度下, 微曲现象在光纤上引起的衰减损失都可能减小。

试验方法和生产方法

用于机械试验的主涂层的固化(样品的制备)

在玻璃板上制备用于试验的拉伸(drawdown)材料, 在惰性气氛中用 UV 处理器固化(UV 剂量是 $1\text{J}/\text{cm}^2$, 用 EIT Uvicure 或 International Light IL 390B 辐射计测量 Fusion D 灯)。在试验前在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 5\%\text{RH}$ 的条件下将固化膜调理至少 16 小时。

从固化膜上至少切下 6 个宽 12.7mm、长 12.5cm 的试验样品。

动态机械试验

根据下述方法进行张力 DMA 试验。

用装备有下述部件的 Rheometrics Solids Analyzer (RSA-11) 对实施例 1-3 和对比试验 A 的固化涂层组合物的试验样品进行测试:

1) 装载有 Windows 操作系统和 RSI Orchestrator[®] 软件 (V. 6. 4. 1 版) 的个人电脑, 和

2) 用于低温操作的液氮控制系统。

通过在玻璃板上浇铸厚度为 0.02mm-0.4mm 的材料膜制备试验样品。用 UV 处理器固化样品膜。从固化膜的无缺陷区域中切割约 35mm (1.4 英寸) 长和约 12mm 宽的样品。对于具有粘性表面的软膜来说, 用滑石粉通过棉绒尖涂布器涂布切割的样品。

在沿长度方向的五个或更多个位置测试样品的膜厚。计算平均膜厚至 $\pm 0.001\text{mm}$ 。厚度在该长度上的变化不能超过 0.01mm。如果达不到这一条件, 则换另一个样品。在两个或更多个位置测试样品宽度, 计算其平均值至 $\pm 0.1\text{mm}$ 。

将样品的几何形状输入该仪器。将长度字段值设定为 23.2mm, 将测定的样品宽度和厚度值输入合适字段。

在进行温度扫描前, 用下述方法除去试验样品中的水份: 在氮气气氛中将试验样品加热到 80℃, 保持温度 5 分钟。使用的温度扫描程序包括将试验样品冷却至约 -60℃ 或约 -90℃, 然后以约 2℃/min 的速度升温, 直到温度达到约 100℃ 至约 120℃。使用的试验频率是 1.0 弧度/秒。在作为动态测试的 DMTA 测试中, 测定下述模量: 储存模量 E' (也称为弹性模量) 和损耗模量 E'' (也称为粘性模量)。在上面详述的条件下以 1.0 弧度/秒的频率测定的储存模量 E' 在温度范围为 10-100℃ 的 DMTA 曲线上的最小值作为该涂层的平衡模量。

相应的 DMA 曲线绘制在图 4a-4c (分别是实施例 1、2 和 3) 和 5 (对比例 A) 中。

测定玻璃化转化温度 (T_g) 和硬化温度 (T_h)

基于每一种固化主涂层材料的各 DMA 曲线, 根据前面部分所述方法测定材料的 T_g 、 T_h 和在 T_h 下的模量。

参考图 1, 用直线 A 和直线 D 的交点确定 T_g 。用下述方式在玻璃

态的平坦区域中插入 DMA 曲线的点, 以此确定直线 A。首先计算 $\log E'$ 在 -60°C 至 -80°C 区域内的中值。然后将直线 A 确定为通过该 $\log E'$ 值的水平线(平行于 X 轴)。将直线 D 确定为在该曲线的倾斜部分 “d” 中 DMA 曲线拐点的切线。拐点及切线在该拐点处的斜率可以用 DMA 曲线的一阶导数确定; 导数曲线最小值的横坐标就是 DMA 曲线上拐点的横坐标, 纵坐标就是切线在该拐点处的斜率(斜率)。确定导数曲线的方法是: 计算 DMA 曲线上每一个试验点的导数, 然后在计算的最小导数点附近 $+20/-40^{\circ}\text{C}$ 范围内用 6 项式曲线拟合这些点。

类似地也将 T_h 确定为直线 B 和直线 D 的交点(参见图 1)。直线 D 的确定方法与前面一样, 而直线 B 的确定方法是: 用下述方式在橡胶态的平坦区域中插入 DMA 曲线的点。首先计算 $\log E'$ 在 20°C 至 40°C 区域内的中值。然后将直线 B 确定为通过该 $\log E'$ 中值的水平线(平行于 X 轴)。

生产光纤

本发明试验部分中使用的所有光纤都是根据标准拉伸技术生产的, 将第一(主)涂层组合物涂布在拉制的光纤上, 将所述涂层组合物固化, 然后涂布辅涂层, 并将其固化。以约 20m/s 的速度拉伸光纤, 涂层的固化度至少是 90%。固化度是用 MICRO-FTIR 技术测定的: 测定最终交联树脂中反应的丙烯酸酯结构相对于起始光固化性组合物的百分比(例如该技术描述在 W098/50317 中)。

微曲试验

微曲对光纤的影响用“可膨胀转鼓法”测定, 可膨胀转鼓法例如描述在 G.Grasso 和 F.Meli “Microbending losses of cabled single-mode fibers”, ECOC'88, pp. 526-ff 中, 也可以用 IEC 标准 62221 (Optical fibers-Measurement methods-Microbending sensitivity-Method A, Expandable drum; 2001 年 10 月) 进行测定。试验方法是: 在涂覆有粗料 (3M Imperial[®] PSA-grade $40\mu\text{m}$) 的直径为 300mm 的可膨胀金属线轴上用 55g 的张力缠绕 100m 长的光纤。

线轴与个人电脑连接, 用该电脑控制:

-线轴的膨胀率(用光纤长度的变化率表示); 和

-光纤的传输损失。

然后使线轴逐步膨胀，同时监测光纤传输损失和光纤应力。

通过下述公式由光纤延伸率计算光纤上的压力：

$$p = \frac{EA\varepsilon}{R}$$

其中 E 是玻璃的弹性模量，A 是涂覆光纤的面积，R 是线轴半径。

对于每一种光纤来说，用下述公式确定 MAC：

$$MAC = \frac{MFD}{\lambda_{co}}$$

其中 1550nm 处的 MFD(根据 Petermann 定义的模态字段直径)和 λ_{co} (λ 光纤切割段-2m 长)是根据标准 ITUT G650 测定的。

λ 光缆切割点(对于 NZD 光纤)是根据 ITUT G650 测定的。

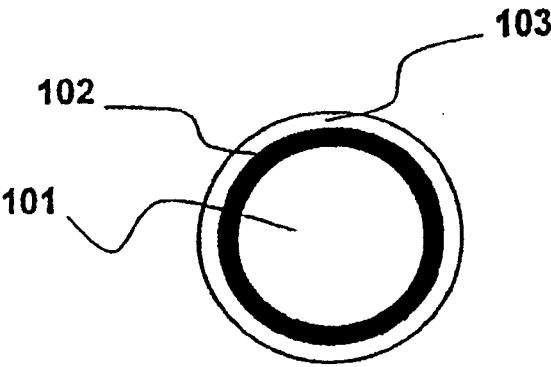


图1

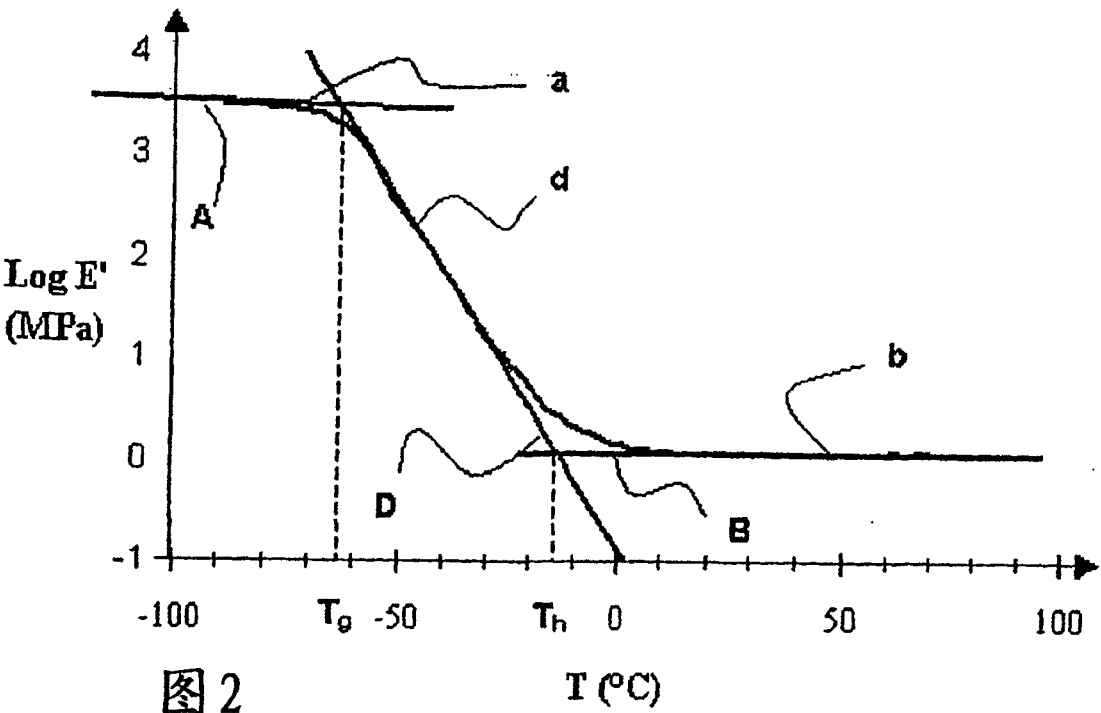


图 2

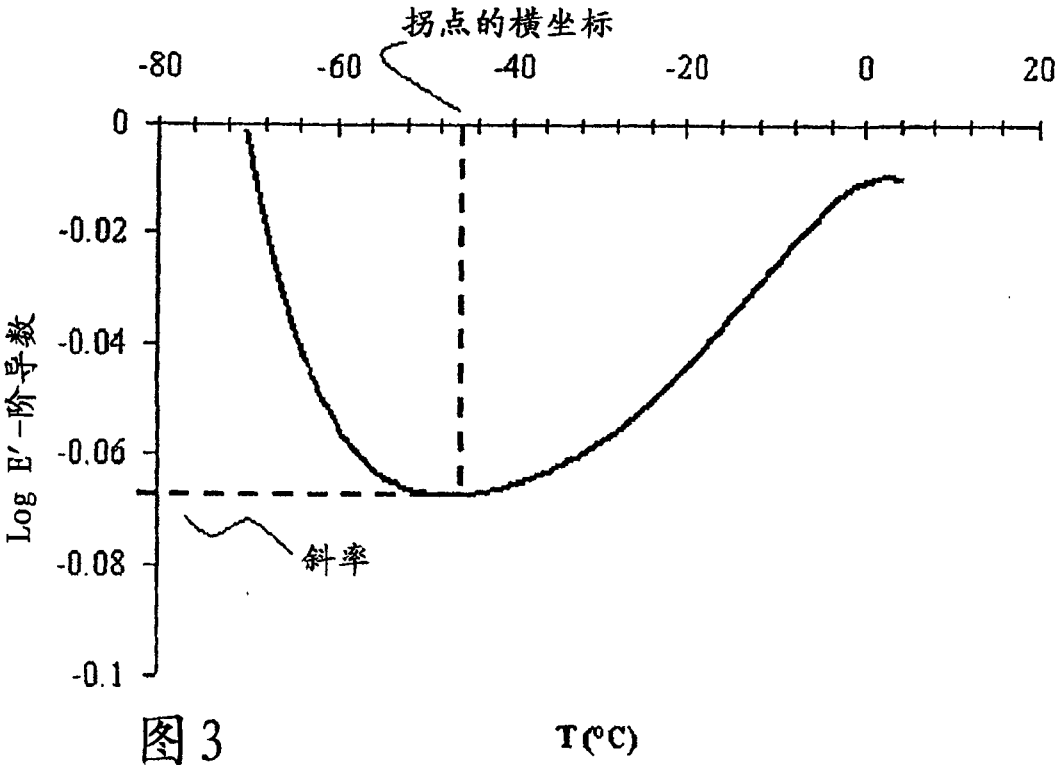


图 3

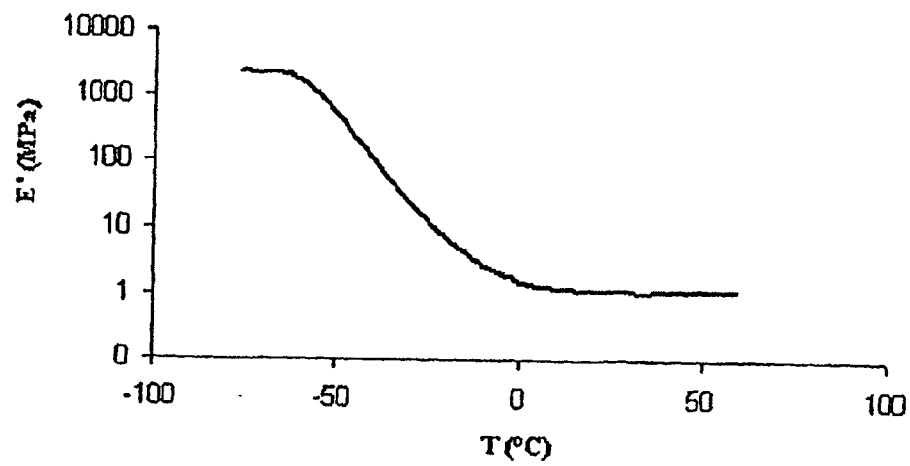


图 4a

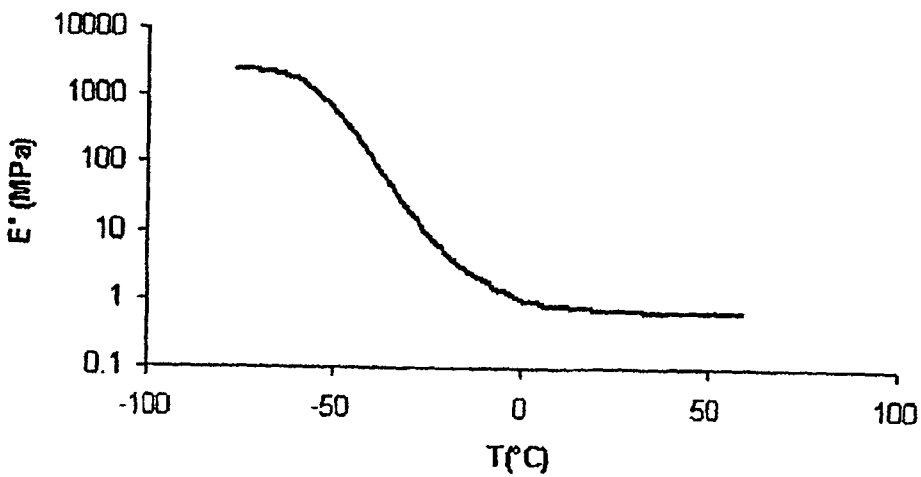


图 4b

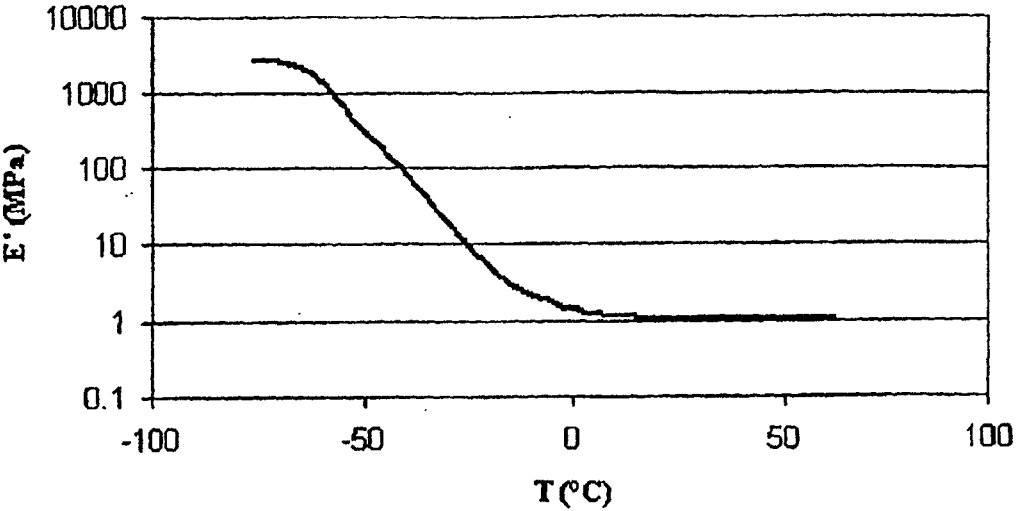


图 4c

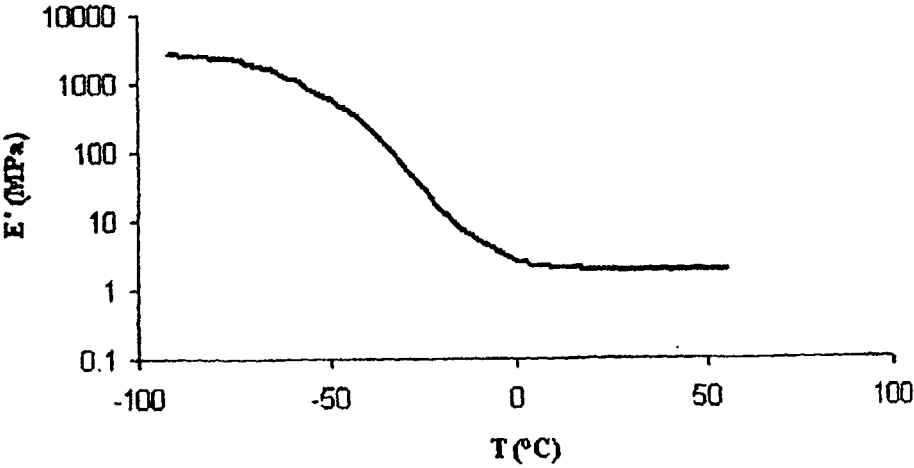


图 5

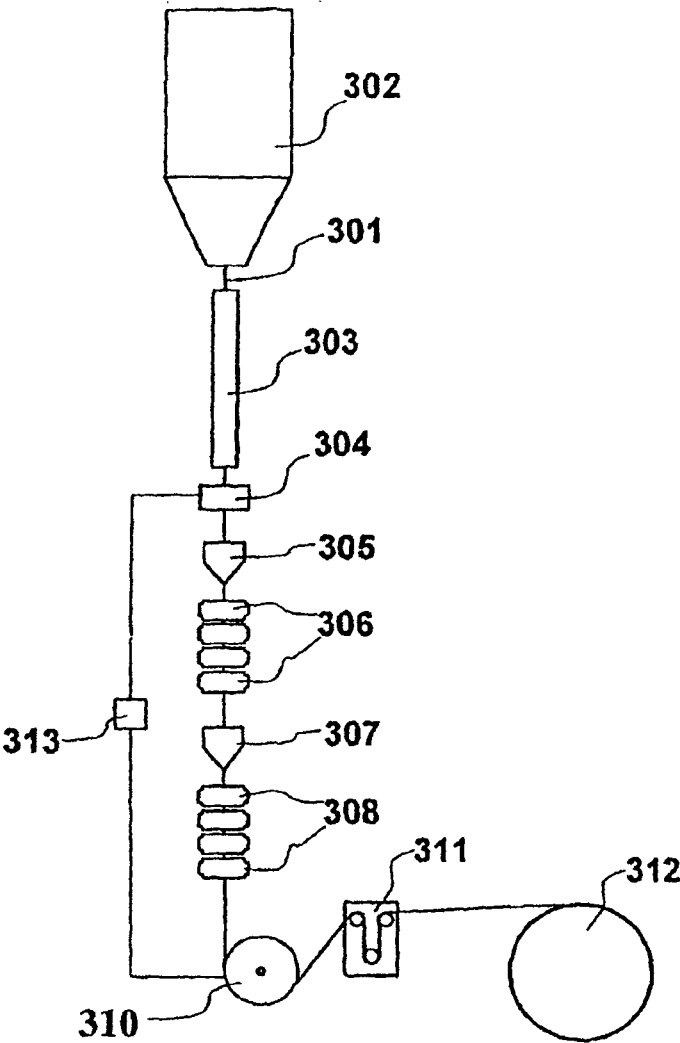


图6

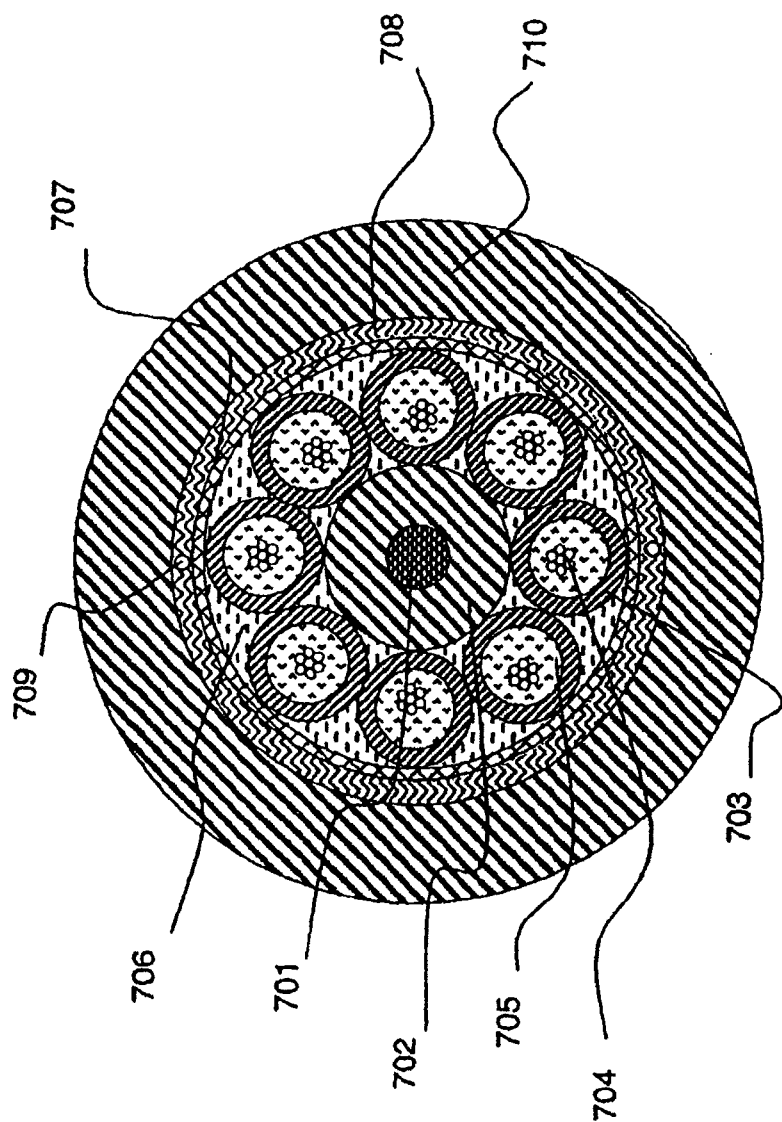


图7

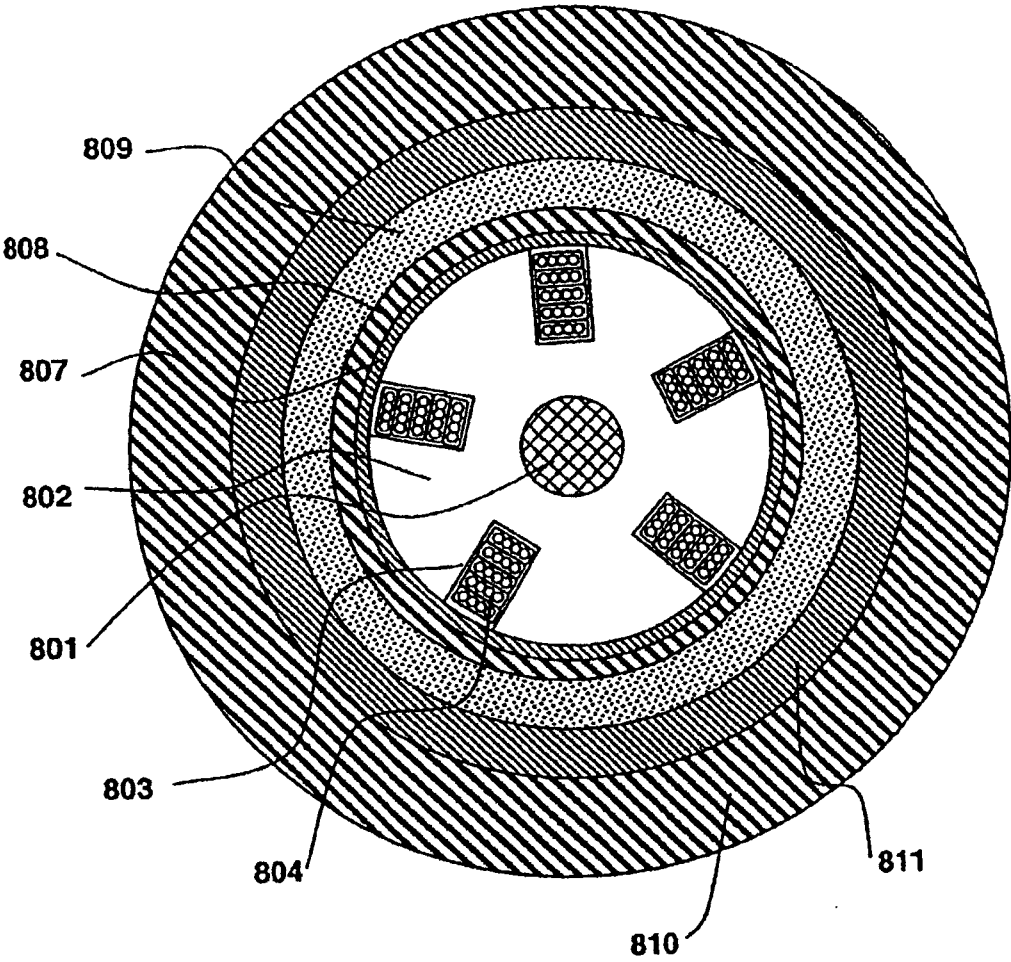


图 8

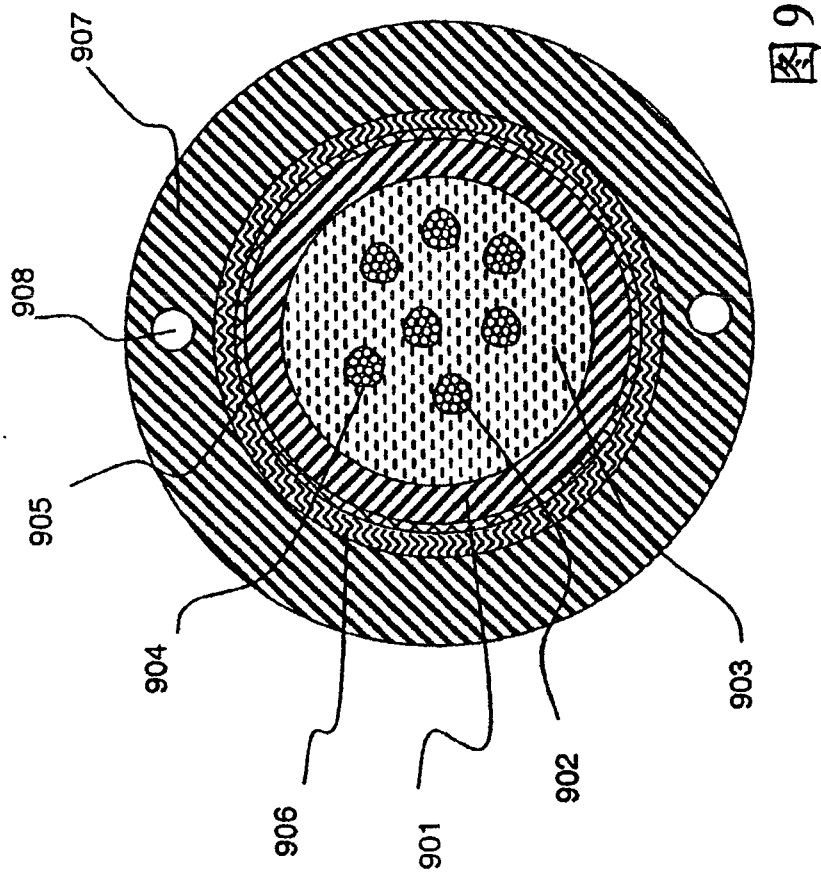


图9