

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 18/67

C09D175/16 C08F290/06

C03C 25/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98802380.6

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246874A

[22]申请日 1998.6.30 [21]申请号 98802380.6

[30]优先权

[32]1997.12.12 [33]US[31]08/989,618

[86]国际申请 PCT/US98/11676 1998.6.30

[87]国际公布 WO99/31161 英 1999.6.24

[85]进入国家阶段日期 1999.8.9

[71]申请人 伯顿化学股份有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 P·J·舒斯塔克 D·A·威尔逊

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 经涂覆的光导纤维

[57]摘要

经涂覆的光导纤维包含玻璃光导纤维和由可辐射固化的液体涂料组合物制成的辐射固化涂层。液体涂料组合物包含至少一种脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物,至少一种选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物和光引发剂。在一个实例中,该组合物还包含能减小辐射固化涂层的摩擦系数的硅氧烷相容性试剂,它对液体涂料组合物或固化涂层的其它物理性能没有不利影响,尤其是对液体涂料组合物光学透明度没有不利影响。在另一个实例中,该液体涂料组合物还包含至少一种硅氧烷相容性试剂和至少一种能减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物,同时保持了液体涂料组合物和固化涂层的附加优良的物理性能,尤其是光学透明度。该液体涂料组合物在500nm处的紫外吸光度比蒸馏水小约0.04。

专利文献出版社出版

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种经涂覆的光导纤维, 它包含玻璃光导纤维和在该纤维上的辐射固化涂层, 其中该涂层是由一种可辐射固化的液体涂料组合物制成的, 所述组合物包含至少一种脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 至少一种选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 光引发剂和至少一种减小辐射固化涂层摩擦系数的硅氧烷相容性试剂, 其中该液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04。
2. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物包含约 30 重量%-约 90 重量%的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 约 5 重量%-约 60 重量%选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 约 1 重量%-约 10 重量%的光引发剂和约 0.1 重量%-约 10 重量%的硅氧烷相容性试剂。
3. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物包含约 40 重量%-约 80 重量%的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 约 5 重量%-约 50 重量%选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 约 1 重量%-约 5 重量%的光引发剂和约 0.1 重量%-约 5 重量%的硅氧烷相容性试剂。
4. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的至少一种丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物包含二丙烯酸己二醇酯或二甲基丙烯酸己二醇酯。
5. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的至少一种丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物包含二丙烯酸己二醇酯和丙烯酸异冰片酯的混合物。
6. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的组合物中的光引发剂包含羟基环己基苯基酮。
7. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的光引发剂包含酰基氧化膦化合物。
8. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物



物中的硅氧烷相容性试剂包含一官能团。

9. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的硅氧烷相容性试剂包含一反应性基团。

10. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的硅氧烷相容性试剂包含一丙烯酸酯基团。

11. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的硅氧烷相容性试剂包含聚酯改性的聚二甲基硅氧烷。

12. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.02。

13. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中涂层是一外部次级涂层, 它涂覆在位于玻璃光导纤维上的初级涂层上。

14. 如权利要求 1 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物还包含在每个分子中含两个以上丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的附加的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物。

15. 如权利要求 14 所述的经涂覆的光导纤维, 其中附加的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物包含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、其烷氧基化衍生物、甘油烷氧基三丙烯酸酯、三羟乙基异氰脲酸酯三丙烯酸酯或它们的混合物。

16. 一种经涂覆的光导纤维, 它包含玻璃光导纤维和在该纤维上的辐射固化涂层, 其中该涂层是由一种可辐射固化的液体涂料组合物制成的, 所述组合物包含至少一种脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 至少一种选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 光引发剂, 至少一种减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物和至少一种硅氧烷相容性试剂, 其中该液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04。

17. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物包含约 30 重量%-约 90 重量%的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 约 5 重量%-约 60 重量%选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 约 1 重量%-约 10 重量%的光引发剂, 约 0.01 重量%-约 5 重量%减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物和约 0.1 重量%-约 5 重量%的硅氧烷相容性试剂。



18. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物包含约 40 重量 %-约 80 重量 % 的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 约 5 重量 %-约 50 重量 % 选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 约 1 重量 %-约 5 重量 % 的光引发剂, 约 0.1 重量 %-约 1 重量 % 减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物和约 0.25 重量 %-约 1 重量 % 的硅氧烷相容性试剂。

19. 如权利要求 17 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物包含约 0.1 重量 %-约 1 重量 % 的官能化硅氧烷化合物和约 0.25 重量 %-约 1 重量 % 的硅氧烷相容性试剂。

20. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的至少一种丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物包含二丙烯酸己二醇酯或二甲基丙烯酸己二醇酯。

21. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的至少一种丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物包含二丙烯酸己二醇酯和丙烯酸异冰片酯的混合物。

22. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的光引发剂包含羟基环己基苯基酮。

23. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的光引发剂包含酰基氧化膦化合物。

24. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的硅氧烷相容性试剂包含一官能团。

25. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的硅氧烷相容性试剂包含一反应性基团。

26. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的硅氧烷相容性试剂包含一丙烯酸酯基团。

27. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物中的硅氧烷相容性试剂包含聚酯改性的聚二甲基硅氧烷。

28. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物选自丙烯酸酯化的硅氧烷、甲基丙烯酸酯化的硅氧烷、巯基官能硅氧烷、乙烯基硅氧烷和它们的混合物。

29. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中减小辐射固化涂层的摩擦



系数的官能化硅氧烷化合物包含丙烯酸酯化的硅氧烷。

30. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.02。

5 31. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中该涂层是一外部次级涂层, 它涂覆在粘合到玻璃光导纤维上的初级涂层上。

32. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中可辐射固化的液体涂料组合物还包含在每个分子中含两个以上丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的附加的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物。

10 33. 如权利要求 16 所述的经涂覆的光导纤维, 其中附加的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物包含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、其烷氧基化衍生物、甘油烷氧基三丙烯酸酯、三羟乙基异氰脲酸酯三丙烯酸酯或它们的混合物。

15 34. 一种制备辐射固化涂层的可辐射固化的液体涂料组合物, 它包含至少一种脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 至少一种选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 光引发剂和至少一种减小辐射固化涂层的摩擦系数的硅氧烷相容性试剂, 其中该液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04。

20 35. 一种制备辐射固化涂层的可辐射固化的液体涂料组合物, 它包含至少一种脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物, 至少一种选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 光引发剂, 至少一种减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物和至少一种硅氧烷相容性试剂, 其中该液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04。



说明书

经涂覆的光导纤维

5 本发明的领域

本发明涉及经涂覆的光导纤维，其中该涂层是由可辐射固化的液体涂料组合物制成的。更具体地说本发明涉及含有辐射固化的涂层的光导纤维，所述辐射固化的涂层兼具优良的物理性能，包括降低的摩擦系数和良好的光学透明度。

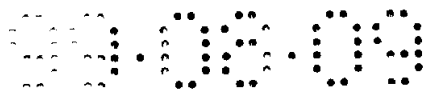
10 本发明的背景

牢固并且很少有内在缺陷的光导纤维适用于光的传播。然而，光导纤维暴露在包括灰尘和湿气等环境条件下时极易发生破裂，即使是小的裂缝都会显著地降低纤维的强度，使纤维发脆并在微弱外力的作用下容易断裂。因此，常规上业已制得了含有至少一层树脂涂层的光导纤维，所述树脂涂层较好的是在制备光导纤维后立刻施加，从而保护纤维免于暴露在会产生不利后果的条件下。

15 通常在光导纤维上涂有至少两层树脂涂层，即一层初级或缓冲的内涂层和一层次级外涂层。一般来说，直接将初级内涂层施加到玻璃纤维上，固化时它就形成一种柔软的橡胶状材料，该材料起垫子的作用并通过减少由于弯曲、捆绑或卷绕纤维时所产生的应力来保护纤维。否则这种应力可能会诱发纤维的微弯曲并使通过纤维的光线发生不希望的衰减。一般将次级外涂层直接施加在初级涂层上，固化时它就形成一层硬而坚固的外层，该外层保护玻璃纤维免受磨损、湿气和其它会损害玻璃纤维的影响。Shustack 的美国专利 5,146,531 和 5,352,712 披露了含初级层和次级涂层的光导纤维以及只含次级外涂层的光导纤维。

25 为了提供适合在各种条件下使用的经涂覆的光导纤维，施涂到玻璃纤维上的涂层必须兼具某些所需的物理性能。例如，初级涂层在热和水解老化的过程中必须对玻璃纤维保持适当的粘合性，但为了粘接的目的它仍然是可剥离的。初级涂层的模量必须低至能缓冲并保护纤维，尤其是在经涂覆的纤维在其使用期内所可能经受的宽温度范围内。初级涂层也应具有较高的折射率和高防潮性。

30 次级涂层应具有硬的保护层以便在加工和使用过程中保护玻璃纤维。因此次级涂层应具有高的玻璃化转变温度(即至少约为 50 °C)和高的模量(即至少约为 40,000 psi，更好地至少约为 70,000 psi)。与初级层一样，次级涂层也应具有高的防潮性、高的折射率和良好的光学透明度。



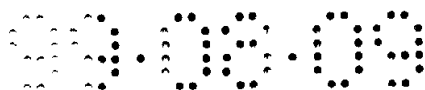
用于光导纤维的各种初级层和次级层在已有技术中是已知的。尽管内初级层可以省略，但实际上所有的光导纤维都需要硬的保护性的次级外涂层。当光导纤维经拉伸制得时，它们一般用初级层和次级层进行涂覆或只用次级层涂覆，然后立刻受到辐射，一般是用紫外(UV)辐射，从而固化组合物。接着将涂覆过的纤维绕在卷筒上，供贮藏运输和使用。该卷绕的纤维往往会经历温度周期变化的条件，即从热到冷，或从冷到热，这会使通过纤维的光线发生衰减，因而损失了信号。在随这种温度周期变化而发生膨胀的过程中也会看到相邻纤维之间的擦损(snagging)。这种在相邻纤维之间的擦损也会使通过纤维的光线发生衰减。认为由于卷绕纤维的温度周期变化所致的衰减损失可能是光导纤维次级涂层的表面特征引起的，尤其是次级涂层的摩擦系数没有达到充分低以至于纤维相互之间不能容易地滑移所引起的。

用于减小固化树脂组合物的摩擦系数的各种常规添加剂是可以买得到的。然而，一般来说在光导纤维的次级涂层组合物中加入常规的减小摩擦系数的试剂会明显并且不利地影响组合物的一种或多种性能，如光学透明度、模量等，从而使该组合物不适合用作光导纤维的次级层。具体地说，常规的减小摩擦系数的试剂如硅氧烷丙烯酸酯材料与通常用作次级层组合物的基底树脂(base resin)的脂族氨基甲酸乙酯低聚物有一定程度的不相容性。由于这种不相容性，组合物显示出不同程度的混浊度、不透明性和/或着色性、表面混浊、模量下降等。因此，难以获得这样一种含有次级涂层的光导纤维，所述次级涂层兼具所需的物理性能和降低的摩擦系数，以使卷绕纤维能经得起温度周期变化而不会明显衰减或损失信号。

本发明的概述

因此，本发明的一个目的是提供克服已有技术中诸多缺点的光导纤维。更具体地说，本发明的一个目的是提供包含一层或多层兼具优良物理性能的辐射固化涂层的光导纤维。本发明的一个更明确的目的是提供包含辐射固化涂层的光导纤维，所述辐射固化涂层具有下降的摩擦系数，同时又保持良好的其它物理性能，尤其是同时保持良好的涂层光学透明度。本发明的另一个目的是提供经涂覆的光导纤维，它在卷绕时能经得起温度周期变化的条件而不会产生表面缺陷或导致信号过度衰减的损失。

由本发明经涂覆的光导纤维提供这些和另外目的。具体地说，本发明的光导纤维包含由可辐射固化的液体涂料组合物制成的辐射固化涂层。可辐射固化的组合物包含基底树脂，该基底树脂是由至少一种脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物



(aliphatic urethane acrylate oligomer), 至少一种选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、其烷氧基化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物, 和光引发剂制得的。在一个实例中, 可辐射固化的液体可固化组合物还包含至少一种硅氧烷相容性试剂, 它能减小辐射固化涂层的摩擦系数而又不会对涂层的物理性能有明显不利的影响。具体地说该涂层显示出良好的光学透明度, 其中该液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04。在另一个实例中, 可辐射固化的液体涂料组合物还包含至少一种能减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物和至少一种硅氧烷相容性试剂, 其中该涂层显示出良好的光学透明度, 具体地说该液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04, 并且对涂层的物理性能没有明显不利的影响。这样, 本发明光导纤维中所用的涂层也显示出兼具良好的耐磨性, 尤其是高模量和良好的防潮性。本发明的光导纤维可以常规的方式进行卷绕, 当经历温度周期变化时, 它能保持充分的信号传输, 不会明显衰减或损失信号或使相邻纤维发生擦损或磨损。

15 由本发明的光导纤维提供的这些和附加的目的和优点将用下述详细描述更完整地显现出来。

详细描述

20 本发明经涂覆的光导纤维包含玻璃涂覆的纤维和在该纤维上的辐射固化涂层。玻璃光导纤维可为已有技术中已知的任何种类。例如, 玻璃纤维可以包含玻璃芯和玻璃包覆层(glass cladding layer)。芯可以包含掺入锗或亚磷的氧化物或其它杂质的二氧化硅, 而包覆层可以包含纯净或掺杂的硅酸盐, 例如氟硅酸盐。在另一个实例中, 玻璃纤维可以包含聚合物包覆的二氧化硅玻璃芯。已有技术中已知并且适用于此实例的聚合物包覆层的例子包括有机硅氧烷如聚二甲基硅氧烷、氟化丙烯酸类聚合物等。这些类型的玻璃光导纤维在已有技术中是众所周知的, 它们适用于本发明。

30 在玻璃光导纤维上涂覆至少一层本发明的辐射固化涂层。正如下面将详细描述的, 可以将本发明的辐射固化涂层直接施涂到玻璃光导纤维上, 或者可以将辐射固化涂层施涂到已粘合在玻璃光导纤维上的初级涂层上。较好的是本发明的辐射固化涂层是本发明经涂覆的光导纤维的外层, 更好的是将其施涂到粘合在玻璃纤维上的初级涂层上。

在本发明经涂覆的光导纤维中所包含的辐射固化涂层是用可辐射固化的液



体涂料组合物制成的。该组合物合适地是可紫外(UV)固化的，尽管对于本领域的普通技术人员来说也可用其它辐射与适当的光引发剂结合起来使用。可辐射固化的组合物包含基底树脂，该基底树脂是由至少一种脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物和至少一种选自一供选择组的另外的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物制成的。各种脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物在已有技术中是已知的，它们适合用作本发明可辐射固化组合物中的基底树脂。大部分市销氨基甲酸乙酯丙烯酸酯类的主链具有聚醚或聚酯的特征。聚酯改性的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物宜在本发明的组合物中使用，因为这种低聚物通常在氧化性上是更为稳定的。因此，当使用聚醚改性的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物时，通常较好的是

5 将它们与一种或多种抗氧化剂和/或热稳定剂结合起来使用。一般来说，脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯组分为涂层提供优良的耐磨性，这可以从其较好至少约为 50 °C 的高玻璃化转变温度和较好至少约为 40,000 psi 的高模量得到证实。

10

制备本发明辐射固化涂层的可辐射固化组合物的基底树脂还包含至少一种选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、二丙烯酸链烷二醇酯、二甲基丙烯酸链烷二醇酯、它们的烷氧化衍生物和它们的混合物的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物。通常，二丙烯酸二醇酯或二甲基丙烯酸二醇酯中的链烷部分可以为任何合适的长度并且可以是饱和或不饱和的。在一个较好的实例中，此组分的链烷部分包含 C₆-C₁₆ 饱和的链烷部分。在另一个较好的实例中，基底树脂中的这个组分只包含二丙烯酸己二醇酯，或包含二丙烯酸己二醇酯和另外的组分如丙烯酸异冰片酯。基底树脂中的这个组分为液体涂料组合物提供充分低的粘度，这样就容易施涂该组合物，从而在玻璃纤维上形成连续的保护涂层。另外，这个组分为基底树脂组合物和所得的固化涂层提供良好的防潮性。

15

20

基底树脂还可以任选地包含一种或多种在每个分子中含两个以上丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的附加的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物。这些较高官能度的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体在已有技术中是众所周知的，它们包括，但不局限于三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、其烷氧化衍生物、甘油烷氧基三丙烯酸酯、三羟乙基异氰脲酸酯三丙烯酸酯和它们的混合物。当包含这些附加的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物时，其用量达液体涂料组合物重量的约 50 重量 %。

25

可辐射固化的液体涂料组合物的基底树脂包含脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物和上述丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物，它们的用量为使液体涂料组合物和辐射固化涂层的物理性能达到最佳。在一个较好的实例中，以液体涂料

30



组合物的重量为基准计，液体涂料组合物包含约 30 重量 % - 约 90 重量 % 的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物和约 5 重量 % - 约 60 重量 % 的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物。更好的是，以液体涂料组合物的重量为基准计，可辐射固化的液体涂料组合物包含约 40 重量 % - 约 80 重量 % 的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物和约 5 重量 % - 约 50 重量 % 的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物。再好的是，以可辐射固化的液体涂料组合物的重量为基准计，可辐射固化的液体涂料组合物包含约 50 重量 % - 约 80 重量 % 的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物和约 5 重量 % - 约 40 重量 % 的丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物。

在制备辐射固化涂层的可辐射固化的液体涂料组合物中也可以包含光引发剂。当将组合物施涂到玻璃光导纤维并暴露在辐射下时，光引发剂和低聚物为可辐射固化的组合物提供良好的固化速度，而不会使组合物发生过早的胶凝或固化。光引发剂的另外一些重要的特征是光引发剂不会干扰光学透明度或使固化的涂层泛黄，并且光引发剂是热稳定的。可辐射固化的液体涂料组合物较好地是可紫外固化的，在已有技术中已知的各种光引发剂都可以在本发明的可辐射固化的组合物中使用。适用于本发明组合物的光引发剂包括，但不局限于苯偶姻或其烷基醚如二苯酮、苯基甲基酮(苯乙酮)、取代的苯乙酮、酰基氧化膦等。适用于本发明组合物的具体的光引发剂包括下述各化合物：羟基环己基苯基酮；羟基甲基苯基丙酮；二甲氧基苯基苯乙酮；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙酮-1；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-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮；二乙氧基苯乙酮；2,2-二仲丁氧基苯乙酮；二乙氧基苯基苯乙酮；二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦；双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦；双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦；2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯；这些化合物的混合物。较好的光引发剂包括取代的苯乙酮如羟基环己基苯基酮。

在可辐射固化的液体涂料组合物中所包含的光引发剂的量为能有效地促进组合物的辐射固化。以可辐射固化的液体涂料组合物的重量为基准计，所含的光引发剂的量较好约为 1 重量 % - 约 10 重量 %，更好约为 1 重量 % - 约 5 重量 %。

按本发明的一个重要的特征，可辐射固化的组合物还包含至少一种硅氧烷相容性试剂，它能减小辐射固化涂层的摩擦系数，尤其是对液体涂料组合物或固化涂层的其它物理性能没有不利影响，特别是对液体涂料组合物的光学透明度没有不利影响。尽管许多市销硅氧烷组分可用于减小表面摩擦的性能，但一般来说这些组分是不利的，它们对液体组合物和/或所得的固化涂层的光学透明度和常常对



其它性能有不利影响。具体地说，许多常规的硅氧烷减小摩擦的组分使液体涂料组合物和/或固化涂层起雾或变得不透明，并且经常会迁移到涂层的表面，发生起霜或导致其它不希望的特征。表面混浊对随后涂覆光导纤维的印刷油墨是特别不利的，因为表面混浊会减小或抑制印刷油墨与外层的粘合。尽管不想受理论限制，但本发明的发明人理论上认为常规的硅氧烷减小摩擦的添加剂的不希望的效果是由于添加剂中较高的硅含量引起的。

因此，本发明可辐射固化的组合物包含硅氧烷相容性试剂，它能减小固化涂层的摩擦系数，而对液体涂料组合物或固化涂层的物理性能没有不利影响，特别是对液体涂料组合物的光学透明度没有不利影响。尽管再次不想受理论限制，但本发明的发明人认为这种硅氧烷相容性试剂具有较低的硅含量。在一个较好的实例中，硅氧烷相容性试剂包含一种或多种官能团，更好的是，该官能团在液体涂料组合物的辐射固化过程中是反应性的，从而有助于防止化合物的迁移。合适的官能化硅氧烷相容性试剂包括，但不局限于丙烯酸酯化的硅氧烷、甲基丙烯酸酯化的硅氧烷、巯基官能(marcapto-functional)硅氧烷、乙烯基硅氧烷、它们的混合物等。在另一个较好的实例中，硅氧烷相容性试剂包含硅氧烷丙烯酸酯组分，较好的是有机质含量较高的该组分。因此具有这些特征并且适用作本发明组合物的硅氧烷相容性试剂的硅氧烷丙烯酸酯组分对本领域的普通技术人员来说将是显而易见的，并且与常规的硅氧烷减小摩擦的添加剂相比，其硅含量宜较少，因而有机质含量就较大。一种用作可辐射固化组合物的相容性试剂的合适的硅氧烷丙烯酸酯包含聚酯改性的聚二甲基硅氧烷，它可以商品名 Byk®-371 购自 Byk-Chemie USA。这种市销组分以溶于溶剂如二甲苯的形式供应，这样它可以与溶剂一起或在包含在可固化组合物中之前从溶剂分离出来的形式用于可辐射固化的组合物。较好的是使用无溶剂形式的含硅氧烷丙烯酸酯的硅氧烷相容性试剂，以避免溶剂可能对可辐射固化组合物造成的任何不利影响。另一些适用作本发明硅氧烷相容性试剂的市销产品包括 Osi Specialties/Witco Company 的 Sil Wet 7604 和 Tego Chemie 的 Tego® Rad 2100。

在第一个实例中，可辐射固化的液体涂料组合物中所含的硅氧烷相容性试剂的量能为充分地减小辐射固化涂层的摩擦系数，对液体涂料组合物或固化涂层的物理性能没有不利影响，特别是对液体涂料组合物的光学透明度没有不利影响。具体地说，可辐射固化的液体涂料组合物中所含的硅氧烷相容性试剂的量能为充分地减小摩擦系数，而同时又保持液体涂料组合物的光学透明度，使液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04。在本发明的整篇说明书中，



在 500 nm 处相对于蒸馏水的紫外吸光度是使用采用 1 cm 石英电池的紫外/可见光分光光度计(Perkin Elmer Lambda 14 仪器)进行测量的。较好的是, 可辐射固化的液体涂料组合物中所用的硅氧烷相容性试剂的量能为减小辐射固化涂层的摩擦系数, 而对涂层的光学透明度没有不利影响, 其中液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.02。在另一个实例中, 可辐射固化的液体涂料组合物中所用的硅氧烷相容性试剂的量能为减小辐射固化涂层的摩擦系数, 而对涂层的光学透明度没有不利影响, 其中该固化涂层基本上没有缺陷, 用肉眼观察时, 该涂层没有凹坑、鱼眼或其它表面不规则。以可辐射固化的液体涂料组合物的重量为基准计, 在可辐射固化的液体涂料组合物中所含的硅氧烷相容性试剂的量更好地约为 0.1 重量%-约 10 重量%, 以可辐射固化的液体涂料组合物的重量为基准计, 该量再好地约为 0.1 重量%-约 5 重量%。

在第二个实例中, 硅氧烷相容性试剂用作可辐射固化的液体涂料组合物中的相容剂, 并且它可以允许包含能进一步减小辐射固化涂层摩擦系数的常规硅氧烷化合物, 对组合物的物理性能没有不利影响, 尤其是对液体涂料组合物或固化涂层的光学透明度没有不利影响。令人惊奇的是, 本发明人发现使用相当少量的硅氧烷相容性试剂能允许在组合物中再加入传统的减小摩擦的硅氧烷组分, 而同时又能保持组合物优良的物理性能, 尤其是同时能保持液体涂料组合物和由其制得的固化涂层的良好光学透明度。因此, 在此实例中, 除了形成基底树脂的脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物和丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的化合物以及光引发剂外, 可辐射固化的液体涂料组合物还包含至少一种能减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物和至少一种硅氧烷相容性试剂。较好的是, 该液体涂料组合物显示出良好的光学透明度, 尤其是其在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04。

官能化的硅氧烷化合物一般包含在辐射固化过程中使其具有反应性的官能团, 从而有助于防止化合物发生迁移。合适的官能化硅氧烷化合物包括, 但不限于丙烯酸酯化的硅氧烷、甲基丙烯酸酯化的硅氧烷、巯基官能硅氧烷、乙烯基硅氧烷、它们的混合物等。另外, 与硅氧烷相容性试剂相比, 官能化硅氧烷化合物的硅含量一般较大。能减小辐射固化涂层的摩擦系数并且适用于本发明的可辐射固化组合物的市销官能化硅氧烷化合物的例子包括, 但不限于 Tego Chemie 的 Tego® Rad 2200、2500、2600 和 2700, UCB Chemicals 的 Ebecryl 350 和 Ebecryl 1360, OSi Specialties/Witco Company 的 Coat O Sil™ 3503, Dow Corning 的 DC-30 和 DC-31 以及 Croda 的 Croda UVS 500。



在可辐射固化的液体涂料组合物中所含的官能化硅氧烷化合物的量要能减小辐射固化涂层的摩擦系数，并且该官能化硅氧烷化合物与硅氧烷相容性试剂混合后对固化涂层的物理性能没有不利影响，尤其是对液体涂料组合物的光学透明度没有不利影响，从而液体涂料组合物在 500 nm 处的紫外吸光度比蒸馏水小约 0.04，较好地小约 0.02。在一个较好的实例中，以可辐射固化的液体涂料组合物的重量为基准计，可辐射固化的液体涂料组合物包含约 0.01 重量%-约 5 重量% 能减小辐射固化涂层的摩擦系数的官能化硅氧烷化合物和约 0.1 重量%-约 5 重量% 的硅氧烷相容性试剂。更好的是，可辐射固化的液体涂料组合物包含约 0.1 重量%-约 1 重量% 的官能化硅氧烷化合物和约 0.25 重量%-约 1 重量% 的硅氧烷相容性试剂。

可辐射固化的液体涂料组合物可以包含已有技术中通常已知的用于光导纤维涂层的附加添加剂或组分，它们包括抗氧化剂、热稳定剂等，其例子包括，但不局限于有机磷酸酯、受阻酚、受阻胺和它们的混合物。以可辐射固化的液体涂料组合物的重量为基准计，这些常规添加剂的常规用量为占组合物的约 0.01 重量%-约 3 重量%，更好约为 0.1 重量%-约 2 重量%。

将可辐射固化的液体涂料组合物施涂到玻璃光导纤维上，用已有技术中已知的任何方法进行固化。例如，可以将可辐射固化的液体涂料组合物直接施涂到玻璃纤维上，就地固化。或者，当也使用初级涂层时，可以采用如 Taylor 在美国专利 4,474,830 中所披露的“湿碰湿”的方法，从而将可辐射固化的组合物施涂到未固化的初级涂层上，就地固化该两涂层。在再一个实例中，可以将可辐射固化的组合物施涂到固化的初级涂层上，之后固化组合物形成次级涂层。固化宜采用紫外辐射法进行，尽管视情况所需可以采用其它类型的辐射进行固化。一般来说，固化涂层的厚度将取决于光导纤维的所需用途，尽管约 20-35 微米的厚度是合适的，而约 25-30 微米的厚度是较好的。

本发明的一个重要特征是能减小固化涂层的摩擦系数，而对固化涂层的模量没有不利影响。在一个较好的实例中，按 ASTM-D-882 在 25 °C 时测得的本发明光导纤维中所含的辐射固化涂层的 2.5 % 拉伸模量至少约为 40,000 psi，较好至少约为 70,000 psi。这个较高的模量能提供优良的耐磨性如耐切断性和耐微弯性，并有助于容易卷绕和退绕经涂覆的光导纤维。

用下述实施例来说明本发明可辐射固化的组合物和经涂覆的光导纤维。在实施例和本发明通篇说明书中，除非另有说明外，份数和百分数均按重量计。

实施例 1

在本实施例中，披露了各种包含脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物、二丙烯酸己二醇酯(HDODA)、含 Irgacure® 184(1-羟基环己基苯基酮)的光引发剂和含 Irganox® 1035(受阻多酚)的抗氧化剂的可辐射固化的组合物。此实施例组合物中

5 所用的各组分的重量份(pbw)列于表 I 中。表 I 中组合物 1A 代表既不含硅氧烷丙烯酸酯相容性试剂也不含减小摩擦系数的官能化硅氧烷化合物的常规次级涂层组合物。组合物 1B-1E 是已有技术的组合物，它们包含常规的官能化硅氧烷减小摩擦系数的试剂，即 Tego® Rad-2200，但不含本发明的硅氧烷相容性试剂。组合物 1F 包含常规的官能化硅氧烷减小摩擦系数的试剂的混合物，即以 100 重量

10 份的组合物计，0.5 重量份的 Tego® Rad-2100 和 0.1 重量份的 Tego® Rad-2200 的混合物，但不含本发明的硅氧烷相容性试剂。组合物 1G 和 1H 是本发明的组合物，它们既包含硅氧烷相容性试剂，即 Byk®-371，又包含官能化硅氧烷化合物，即 Tego® Rad-2200。组合物 1I 也是本发明的组合物，它包含硅氧烷相容性试剂，但不含官能化硅氧烷化合物。在组合物 1I 中，硅氧烷相容性试剂包含 Byk®-371，

15 在将其加到其余组分的液体混合物中之前已从中除去了溶剂。

用肉眼观察所有液体形式的组合物从而确定其外观，即透明、混浊还是不透明的，如表 I 中所列。使用 Bird 涂膜器将各液体组合物施涂到平的玻璃片上达 6 密耳的涂层，并用紫外辐射(100 ppm O₂，D Lamp，0.7 J/cm²)进行固化。也用肉眼观察固化膜的外观，即透明、混浊或不透明。将固化膜调温调湿 2 小时，在

20 此过程中将它们保持在 23 °C (± 2 °C) 的温度下和 50 % (± 5 %) 的相对湿度下。调理后，使用 Altek 润滑滑板试验仪(2000 克，三个球滑板，部件号 9505-A-10，速度为 20)测量各膜的动摩擦系数。摩擦系数的测量结果也列于表 I 中。



表 I

组分, pbw	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H	1I
脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯	88	87.9	87.78	87.56	87.12	84.47	87.47	87.69	76
HDODA	7	7	6.98	6.97	6.93	6.96	6.96	6.97	9
光引发剂	4	4	3.99	3.98	3.96	3.98	3.98	3.99	4
抗氧化剂	1	1	1	0.99	0.99	0.99	0.99	1	1
硅氧烷丙烯酸酯相容性试剂	--	--	--	--	--	--	0.5	0.25	10
官能化硅氧烷减小摩擦系数的试剂	--	0.1	0.25	0.5	1	0.6	0.1	0.1	--
动摩擦系数	>0.25	0.060	0.038	0.032	0.031	0.082	0.059	0.062	0.057
外观-液体	透明	略微混浊	略微混浊	混浊	几乎不透明	混浊	透明	透明	透明
外观-膜	透明		透明	透明	在边缘混浊				透明

从表 I 可以显而易见的是尽管与常规的组合物 1A 相比, 组合物 1B-1F 的摩擦系数减小, 但将它们用在本发明经涂覆的光导纤维中是不利的, 原因是在固化前和/或后它们有混浊的外观。另一方面, 本发明的组合物 1G-1I 是有利的, 与常规的组合物 1A 相比, 这些组合物的摩擦系数减小, 同时具有良好的光学透明度。

同样将组合物 1A、1G 和 1H 在 5 °C 时调温调湿 16 小时, 之后再次用肉眼观察。各调温调湿过的组合物保持光学透明。

10 实施例 2

在本实施例中, 按本发明制备了附加的可辐射固化的组合物 2A-2D。组合物的各组分如实施例 1 中所述, 其用量以重量份(pbw)列于表 II 中。在组合物 2A 中, 所含的 Byk® 371 相容性试剂是含溶剂的, 而在组合物 2B-2D 中, 在将 Byk® 371 加到组合物中之前就已经除去了溶剂。如实施例 1 所述将各组合物施涂到玻璃板上达 6 密耳的涂层, 并固化。测量液体涂料组合物的光学透明度, 即在 500 nm 处相对于蒸馏水的紫外吸光度, 结果列于表 II 中。同样如实施例 1 所述, 测量固化膜的静和动摩擦系数(三个球滑板, 速度为 20), 所得结果列于表 II 中。将组合



物 2B 和 2D 在 23 °C (± 2 °C) 时调温 48 小时, 而将组合物 2C 在 23 °C (± 2 °C) 时调温 16 小时后再测量摩擦系数性能。

表 II

组分, pbw	2A	2B	2C	2D
脂族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯	87.84	87.34	87.12	86.9
HDODA	6.99	6.95	6.93	6.91
光引发剂	3.99	3.97	3.96	3.95
抗氧化剂	1	0.99	0.99	0.99
硅氧烷丙烯酸酯相容性试剂	0.13	0.5	0.75	1
官能化硅氧烷减小摩擦系数的试剂	0.05	0.25	0.25	0.25
在 500 nm 处的紫外吸光度	0.015	0.028	0.007	0.004
静摩擦系数		0.079	0.059	0.083
动摩擦系数		0.057	0.040	0.059

5

表 II 所列的结果证实了本发明的组合物具有优异的光学透明度和在摩擦系数性能上有改进的减小。

实施例 3

10

按实施例 1 所述的步骤, 制备本发明附加的组合物 3A 和 3B, 并用它们在玻璃板上制备固化膜涂层。也制备组合物 3C, 3C 为常规涂层。组合物的各组分如实施例 1 中所述, 使用无溶剂形式的 Byk® 371, 各组分的用量以重量份(pbw)列于表 III 中。在 23 °C (± 2 °C) 和 50 % (± 5 %) 的相对湿度下调温调湿 16 小时后, 按实施例 1 和 2 所述的步骤测量所得膜的静和动摩擦系数。同样, 按 ASTM-D-882

15 测量在 25 °C 时膜的模量。这些测量的结果也列于表 III 中。



与组合物 4A 和 4B 相类似但既不含硅氧烷相容性试剂也不含官能化硅氧烷减小摩擦系数的试剂的组合物的静和动摩擦系数分别大于约 0.25 和 0.20。这样，本发明的组合物能显著地减小摩擦系数性能。另外，这些组合物 4A 和 4B 具有相类似的光学透明度。

- 5 所提供的本发明说明书所述的这些实施例和具体实例是为了说明本发明的各种实施例子，它们并不局限于此。对本领域的普通技术人员来说在本发明权利要求书范围内的其它实例将是显而易见的。