

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/81

C03C 25/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199331.6

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1152903C

[22] 申请日 1996.10.31 [21] 申请号 96199331.6

[30] 优先权

[32] 1995.11.3 [33] US [31] 60/007,209

[86] 国际申请 PCT/NL1996/000429 1996.10.31

[87] 国际公布 WO1997/016469 英 1997.5.9

[85] 进入国家阶段日期 1998.6.25

[71] 专利权人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 A·J·托尔托雷罗

E·J·慕尔菲

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

权利要求书 3 页 说明书 40 页

[54] 发明名称 无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物及其制法

[57] 摘要

本发明涉及一种无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物，它包含：a) 一种具有至少一个的在光化辐射下能聚合的官能基，平均官能度至少为约 1.2 和具有作为主链的乙烯基加聚物的聚氨酯低聚物，b) 一种具有至少一个的在光化辐射下能聚合的官能基，平均官能度至少为约 1 的和含有具有约 5 或更多个碳原子的作为主链的有机部分的聚氨酯化物，c) 反应性稀释剂。此外，本发明还涉及一种用于制造含有乙烯基加成共聚物的，无溶剂的、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物的无溶剂方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物，它包含：
 - a) 5重量%到70重量%的数均分子量为1 000-200 000聚氨酯低聚物，其具有至少一个在光化辐射下能聚合的官能基，平均官能度至少为1.2和含有作为主链的乙烯基加聚物；
 - b) 5重量%到70重量%的数均分子量为300-10 000的聚氨酯化合物，其具有至少一个在光化辐射下能聚合的官能基，平均官能度至少为1和含有具有5或更多个碳原子的作为主链的烃、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、硅酮或氟碳化合物，其中能在光化辐射下聚合的官能基选自丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基或乙烯基醚基；和
 - c) 5重量%到70重量%的反应活性稀释剂。
2. 根据权利要求1的涂料组合物，它包含：15重量%到50重量%的聚氨酯低聚物(a)，15重量%到50重量%的聚氨酯化合物(b)，10重量%到70重量%的一种或多种的反应活性稀释剂(c)。
3. 根据权利要求1的涂料组合物，其中组合物还包含0.1~10重量%的光引发剂。
4. 根据权利要求1的涂料组合物，其中所说的官能基是丙烯酸酯基。
5. 根据权利要求1的涂料组合物，其中所说的聚氨酯低聚物(a)具有官能度至少为1.8但低于20。
6. 根据权利要求1的涂料组合物，其中所说的聚氨酯低聚物(a)含有作为主链的、具有计算的T_g低于0℃的乙烯基加成聚合物。
7. 根据权利要求1的涂料组合物，其中所说的聚氨酯化合物(b)包含作为主链的聚醚或烃。
8. 根据权利要求1的涂料组合物，其中所说的反应活性稀释剂(c)包含丙烯酸酯基、乙烯基醚基、或N-乙烯基中的一种或多种。
9. 根据权利要求1~8之任一项目的涂料组合物，其中所说的反应活性稀释剂(c)具有的分子量为小于550，或作为100%稀释剂测定，室温下的粘度为小于300mPa·s。
10. 一种包括内主涂层和外主涂层的涂布的光学纤维，其内主涂层是由权利要求1的涂料组合物制成的。
11. 一种包括内主涂层和外主涂层的涂布的光学纤维，其外主涂层

是由权利要求 1 的涂料组合物制成的。

12. 一种包括多根涂布的光学纤维和一层覆盖多根涂布的光学纤维的整体覆盖层的带子, 该覆盖层是由权利要求 1 的涂料组合物制成的。

5 13. 一种用于生产无溶剂的、可辐照固化的聚氨酯低聚物组合物的方法, 包括通过以下各步骤形成一种共聚物:

(a) 使第一种羟基-官能的、可共聚合的、乙烯键不饱和的单体, 在羟基-官能的稀释剂存在下, 与至少一种的第二种可共聚合、乙烯键-不饱和的单体反应, 形成被分散或溶解于所说的羟基-官能的稀释剂
10 中的羟基-官能的乙烯基加成共聚物, 或

(b) 使所说的第一种羟基-官能的、可共聚合的单体与至少一种的所说的第二种可共聚合的单体反应, 形成一种羟基-官能的乙烯基加成共聚物, 此后将所述共聚物分散或溶解于所说的羟基-官能的稀释剂中, 其中所说的第二种可共聚合的单体和所说的第一种羟基-官能的、
15 可共聚合的的单体的每一种具有选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、丙烯酰胺、马来酸酯、和富马酸酯的烯基不饱和基, 和

此后使所说的共聚物和所说的羟基-官能的稀释剂与具有可辐照固化的官能基的单-官能的异氰酸酯反应, 上述的反应是在不存在一定量的
20 的必须被除去的溶剂的条件下进行, 形成权利要求 1a) 中的数均分子量为 1 000-200 000 的聚氨酯低聚物和权利要求 1b) 中的数均分子量为 300-10 000 的聚氨酯化合物。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中所说的第二种可共聚合的单体包括由至少两种单体组成的混合物。

25 15. 根据权利要求 13 的方法, 其中所说的第一种羟基-官能的、可共聚合的的单体含有丙烯酸酯官能基。

16. 根据权利要求 13 的方法, 其中所说的羟基-官能的稀释剂是二醇。

17. 根据权利要求 13 的方法, 其中所说的羟基-官能的稀释剂是
30 一种预聚物。

18. 根据权利要求 13-17 之任一项权利要求的方法, 另外包括将热引发剂添加到所说的第一种羟基-官能的、可共聚合的单体与所说的

第二种可共聚合的单体反应中的步骤。

19. 根据权利要求 18 的方法，另外包括将所说的可辐照固化的混合物加热，以抑止所说的热引发剂的步骤。

5 20. 根据权利要求 13、18 或 19 之任一项的方法，另外包括将所说的羟基-官能的稀释剂加热到第一种羟基-官能的、可共聚合的单体与所说的第二种单体的聚合温度，和将所说的第一种羟基-官能的、可共聚合的单体和所说的第二种可共聚合单体，添加到所说的加热的羟基-官能的稀释剂中。

无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物及其制法

发明领域

- 5 本发明涉及一种无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物。本发明还涉及一种用于制造含有乙烯基加成共聚物的，无溶剂的、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物的无溶剂方法。

发明背景

10 在制造光学玻璃纤维中，通常在冷拉后马上将一种或多种涂层涂施到光学玻璃纤维以保护玻璃表面免受有害的水分和/或机械的侵袭，否则将会出现这样的侵袭。这些涂层是由有机的 UV-固化的低聚物、反应性稀释剂、热引发剂、光引发剂、稳定剂和偶联剂组成的 UV-固化的涂料组合物形成的。这些 UV-固化的涂料组合物应是无溶剂的。

15 在电信中使用的 UV-固化的涂料组合物有时包括含有乙烯基共聚物的 UV-固化的聚氨酯-丙烯酸酯低聚物。根据 EP-A-204497，具有作为主链的乙烯基加成聚合物的聚氨酯-丙烯酸酯并不是很适用作光学玻璃纤维涂料组合物的。在使用含有的 UV-固化的聚氨酯-丙烯酸酯低聚物中的另一个缺点是由这样的事实引起的，在近年来的实践中，乙烯基共聚物首先是在溶剂中被合成的，然后存在于乙烯基共聚物上的
20 官能基受到进一步反应以便在共聚物中提供丙烯酸酯官能基。然后从被丙烯酸酯化的丙烯酸酯-乙烯基共聚物中除掉溶剂以提供基本上无溶剂的组合物。

25 这样的方法被公开在美国专利 No4537667 中。在该专利中，UV-固化的共聚物是在后来被除掉的溶剂中被聚合的。溶剂可以是无机或有机溶剂。在该专利的实施例 1 中，使用无机和有机溶剂以合成 UV-固化的共聚物，然后将它们除掉。溶剂通常是较挥发性的并且其去除常常要使用真空。

30 然而，在对聚氨酯-丙烯酸酯共聚物的性质不产生负面影响的条件
下，要除去最终的微量溶剂是非常困难的。于是几乎不变的微量溶剂将残留在 UV-固化的涂料组合物中，这对固化后的涂层性质产生不好的影响。

此外，溶剂去除是一个额外的步骤，它需要额外的设备、能量消

耗,并且对环境是不利的。许多溶剂会对人与环境引起不良影响,因此需要专门的设备来防止环境污染或避免人们暴露于溶剂污染的环境中。所有的这些方面使组合物的成本大大地增加。

5 现有技术其他教导涉及使用例如在羟基上没有活性氢原子的反应溶剂;参见美国专利№3694415和3719638、英国专利说明书第1281898号。美国专利№5171760介绍了溶剂基反应体系的不理想方面;然而,它使用与本发明方法不同的技术路线。日本公开申请№57012021披露使用不饱和聚氨酯低聚物与含羟基的乙烯基聚合物反应的另一种不同的方法。

10 已出现与存在一种不需要使用必须被除掉的溶剂而制备无溶剂、可辐照固化的涂料组合物的方法需求。

发明概述

15 本发明的目的是提供一种无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物。本发明提供另一目的是提供一种在不存在必须被除掉的溶剂的条件下,制备含乙烯基加成聚合物的无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物的无溶剂法。

上述目的和其他目的是通过下面新与非新的产品和方法实现的。

本发明涉及一种无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物,它包含:

20 a) 5重量%到70重量%的数均分子量为1000-200000聚氨酯低聚物,其具有至少一个在光化辐射下能聚合的官能基,平均官能度至少为1.2和含有作为主链的乙烯基加聚物;

25 b) 5重量%到70重量%的数均分子量为300-10000的聚氨酯化合物,其具有至少一个在光化辐射下能聚合的官能基,平均官能度至少为1和含有具有5或更多个碳原子的作为主链的烃、聚醚、聚酯、聚碳酸酯、硅酮或氟碳化合物,其中能在光化辐射下聚合的官能基选自丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基或乙烯基醚基;和

c) 5重量%到70重量%的反应活性稀释剂。

30 根据本发明的上述涂料组合物,它包含:15重量%到50重量%的聚氨酯低聚物(a),15重量%到50重量%的聚氨酯化合物(b),10重量%到70重量%的一种或多种的反应活性稀释剂(c)。

根据本发明的上述涂料组合物,其中组合物还包含0.1~10重量%

的光引发剂。

根据本发明的上述涂料组合物，其中所说的官能基是丙烯酸酯基。

根据本发明的上述涂料组合物，其中所说的聚氨酯低聚物(a)具有官能度至少为1.8但低于20。

- 5 根据本发明的上述涂料组合物，其中所说的聚氨酯低聚物(a)含有作为主链的、具有计算的T_g低于0℃的乙烯基加成聚合物。

根据本发明的上述涂料组合物，其中所说的聚氨酯化合物(b)包含作为主链的聚醚或烃。

- 10 根据本发明的上述涂料组合物，其中所说的活性稀释剂(c)包含丙烯酸酯基、乙烯基醚基、或N-乙烯基中的一种或多种。

根据本发明的上述涂料组合物，其中所说的活性稀释剂(c)具有的分子量为小于550，或作为100%稀释剂测定，室温下的粘度为小于300mPa·s。

- 15 本发明还涉及一种包括内主涂层和外主涂层的涂布的光学纤维，其内主涂层是由根据本发明的上述涂料组合物制成的。

本发明还涉及一种包括内主涂层和外主涂层的涂布的光学纤维，其外主涂层是由根据本发明的上述涂料组合物制成的。

- 20 本发明还涉及一种包括多根涂布的光学纤维和一层覆盖多根涂布的光学纤维的整体覆盖层，即基料的带子，该覆盖层是由根据本发明的上述涂料组合物制成的。

本发明还涉及一种用于生产无溶剂的、可辐照固化的聚氨酯低聚物组合物的方法，包括通过以下各步骤形成一种共聚物：

- 25 (a)使第一种羟基-官能的、可共聚合的、乙烯键不饱和的单体，在羟基-官能的稀释剂存在下，与至少一种的第二种可共聚合、乙烯键-不饱和的单体反应，形成被分散或溶解于所说的羟基-官能的稀释剂中的羟基-官能的乙烯基加成共聚物，或

- 30 (b)使所说的第一种羟基-官能的、可共聚合的单体与至少一种的所说的第二种可共聚合的单体反应，形成此后被分散或溶解于所说的羟基-官能的稀释剂中的羟基-官能的乙烯基加成共聚物，其中所说的第二种可共聚合的单体和所说的第一种羟基-官能的、可共聚合的的单体中的每一种具有选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、丙烯酰胺、马来酸酯、和富马酸酯的烯基不饱和基，和

此后使所说的共聚物和所说的羟基-官能的稀释剂与具有可辐照固化的官能基的单-官能的异氰酸酯反应，上述的反应是在不存在一定量的必须被除去的溶剂的条件下进行，形成数均分子量为 1 000-200 000 的聚氨酯低聚物和数均分子量为 300-10 000 的聚氨酯化合物。

- 5 根据上述用于生产无溶剂的、可辐照固化的聚氨酯低聚物组合物的方法，其中所说的第一种羟基-官能的、可共聚合的单体含有丙烯酸酯官能基。第二种可共聚合的单体包括由至少两种单体组成的混合物。所说的羟基-官能的稀释剂是二醇或是一种预聚物。

- 10 根据上述用于生产无溶剂的、可辐照固化的聚氨酯低聚物组合物的方法，另外包括将热引发剂添加到所说的第一种羟基-官能的、可共聚合的单体与所说的第二种可共聚合的单体反应中的步骤，还可另外包括将所说的可辐照固化的混合物加热，以抑止所说的热引发剂的步骤。还可另外包括将所说的羟基-官能的稀释剂加热到第一种羟基-官能的、可共聚合的单体与所说的第二种单体的聚合温度，和将所说的
- 15 第一种羟基-官能的、可共聚合的单体和所说的第二种可共聚单体，添加到所说的加热的羟基-官能的稀释剂中。

现已发现非常有用的，无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物，它包含：

- 20 a) 一种具有在光化辐射下能聚合的官能基，平均官能度至少为约 1.2 和具有作为主链的乙烯基加聚物的聚氨酯低聚物，
- b) 一种具有在光化辐射下能聚合的官能基，平均官能度至少为约 1 和含有具有约 5 或更多个碳原子的作为主链的有机部分的聚氨酯化合物，和
- c) 一种反应活性稀释剂。

- 25 所用的词“主链”是指通过聚氨酯键而与可辐照固化的基团相连接的基团、低聚物或聚合物。其简单的表示式如下：

[(可辐照固化的基团) .-聚氨酯化合物] .-主链

式中 m 是聚氨酯化合物的聚氨酯基数目减 1，聚氨酯化合物的分子中包含二个或更多个的聚氨酯基，而 n 是主链的官能度。

- 30 此外，现已发现，其中主链为乙烯基加成共聚物的无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物可在无溶剂存在下生产，由此而避免了除掉溶剂的步骤。

本发明的方法主要由以下步骤组成：通过将第一种乙烯键-不饱和的、羟基-官能的可共聚合的单体（在下文中被称为“羟基-官能的共聚用单体”）在由活性羟基-官能的稀释剂组成的反应介质存在下，与第二种乙烯键-不饱和的、可共聚合的单体反应形成羟基-官能的乙烯基加成共聚物，但是按另一种方式也可不存在溶剂，由此得到作为在羟基-官能的稀释剂中的分散体或溶液的所说的羟基-官能的乙烯基加成共聚物。

另一种方式是，为了获得乙烯基加成共聚物，可通过使羟基-官能的单体与所说的第二种乙烯键-不饱和的单体，在无溶剂的情况下反应，而先形成乙烯基加成共聚物，随后将其分散或溶解于所说的活性羟基-官能的稀释剂中。

此后，将具有在光化辐照下能可辐照固化的官能基（s）的单官能异氰酸酯化合物在活性羟基-官能的稀释剂中与羟基-官能的乙烯基加成共聚物的分散体或溶液反应，但是按另一种方式也可不存在溶剂，由此得到由羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的第一种聚氨酯低聚物与由羟基-官能的稀释剂形成的第二种聚氨酯低聚物的混合物。因此，羟基-官能的乙烯基加成共聚物构成聚氨酯低聚物（a）的主链，而羟基-官能的稀释剂构成聚氨酯低聚物（b）的主链。

应理解的是，作为此处所用的术语“活性羟基-官能的稀释剂”被设想是一种能起共聚反应和/或聚氨酯形成反应的反应介质作用和还能通过与异氰酸酯反应剂反应参与形成聚氨酯本体的组合物。

还应该理解到，在本发明的实施中，所说的“乙烯键-不饱和的、羟基-官能的可共聚合的单体”，事实上可以包括，如可能需要的那样，多于一种的这样单体的混合物。同样，所说的“第二种乙烯键-不饱和的、羟基-官能的可共聚合的单体”还可以包括，如可能需要的那样，这样单体的混合物。当每一相被使用时，这样的各别的混合物是被预期的，除非另有指出者外。同样，术语“乙烯基加成共聚物”和/或“羟基-官能的稀释剂”还可包括，如可能需要的那样，这样的共聚物和/或稀释剂。

另外，作为此处所使用的术语“必须被除去的溶剂”，是指在先前已被作为反应介质和以充分量使用的并被要求将其从涂料组合物中在制备步骤中或另外的步骤中和/或在将组合物施加到光学纤维之前

除去的溶剂。该术语并不包括此处所用的活性羟基-官能的稀释剂，甚至单体反应剂或羟基-官能的乙烯基加成共聚物可以，全部或部分，被溶解于该稀释剂中。在本发明的实施中溶剂除去步骤可以完全或基本上被避免。

- 5 事实上，本发明部分处于这一发现中，而此处所述的工艺中，被用作聚氨酯形成步骤中的反应介质的是活性的含羟基组分，它对异氰酸酯组分具有活性，以便然后不使用在其后必须除去的溶剂的情况下在参与聚氨酯形成反应。最好，含羟基的稀释剂还被用作形成羟基-官能的乙烯基加成共聚物用的反应介质，在此情况下它仍能与下一步的聚氨酯形成反应的共聚产物一起留下。

- 10 本发明的方法具有另外的优点：最终的UV-固化组合物的性质可以容易地被调整以便获得各种需要的涂料特性。例如，最终的聚氨酯-低聚物混合物的Tg可通过改变在共聚合步骤中所用的单体的量和类型和/或通过改变羟基-官能的活性稀释剂的量而能容易地被调整到需要的值。另外，最终的聚氨酯-低聚物混合物的粘度能通过改变所用的单体的量和类型而被粗略地调整，然后通过羟基稀释剂的用量来细调整。

- 应该进一步明确的是，本发明的许多优点可以通过在异氰酸酯形成反应中使用预形成的羟基-官能的乙烯加成聚合物或这样的乙烯基加共聚物的混合物来实现，不管这样的共聚物开始是用溶剂形成的，只要这样的溶剂已在其中被除掉即可。此后这样的乙烯基加共聚物可
20 与被分散或溶解于羟基官能的溶剂中的异氰酸酯一起在没有其他的惯用溶剂或惰性反应介质的存在下经受聚氨酯形成反应。

本发明还提供一种通过上述方法制成的新的无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物。

25 优选实施方案的详述

该无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物包含：

- a) 一种具有在光化辐射下能聚合的官能基，平均官能度至少为约1.2和具有作为主链的乙烯基加聚物的聚氨酯低聚物，
- b) 一种具有在光化辐射下能聚合的官能基、平均官能度至少为约1
30 和含有具有约5或更多个碳原子的作为主链的有机部分的聚氨酯化合物，
- c) 反应性稀释剂，

d) 任选的光敏剂, 和,

e) 任选的添加剂。

官能度是指每一分子的低聚物 (a) 或化合物 (b) 的可辐照固化的官能基的平均数目。

- 5 具有作为主链的乙烯基加聚物的、带有可辐照固化官能基的聚氨酯低聚物通常具有数均分子量在约 1000~200000、优选为在约 2000~10000 之间。低聚物 (a) 的平均官能度至少为约 1.2、优选至少为约 1.8。平均官能度一般为低于约 20、优选为低于约 15。

- 10 可辐照固化官能基是能够通过光化辐照, 例如, 被紫外线或电子束聚合的。一类官能基例如是烯键不饱和物, 它一般是通过游离基聚合而被聚合的, 但是它还可以通过阳离子聚合而被聚合。烯键不饱和度的例子是含有丙烯酸酯、乙烯基醚、甲基丙烯酸酯官能度或丙烯酰胺官能度的基团。另一类官能度是由例如环氧基、或硫羰-烯或胺-烯体系提供的。环氧基一般能通过阳离子聚合而被聚合的, 反之, 硫羰-烯和胺-烯体系是通过游离基聚合而被聚合的。环氧基例如可以被均聚。在硫羰-烯和胺-烯体系中, 例如, 聚合可以发生在含烯丙基不饱和度的基与含叔胺或硫羰的基团之间。被优选的可辐照固化官能基是丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、或乙烯基醚基。最优选的可辐照固化官能基是丙烯酸酯基。
- 15

- 20 聚氨酯低聚物 (a) 通常具有作为主链的乙烯基加聚物。一般说, 乙烯基加聚物具有用来与异氰酸酯化合物反应的羟基。一般说, 每克乙烯基加聚物的羟基含量为 0.01~2.5meq/g、优选为 0.05~1.0 meq/g。

- 25 乙烯基加聚物的计算的 T_g 优选为在约 -60°C ~约 80°C 之间, 这取决于所需要的用途。尤其是, 聚合物的 T_g 优选为低于约 0°C , 特别为为低于约 -20°C 。

- 30 聚氨酯化合物 (b) 一般具有数均分子量在约 300~10000 之间、优选为约 300~约 5000 之间。化合物 (b) 的平均官能度为约 1 或以上, 和优选为约 1、2 或 3。此聚氨酯化合物的主链可以是烃、聚醚、聚碳酸酯、硅氧烷或碳氟化物。特别优选的是烃或聚醚。这些主链材料的分子量可在 100~约 10000 之间, 并且优选为在 100~约 5000 之间。这些主链材料具有与异氰酸酯反应的羟基。所以单官能或多官能

醇被用作主链材料。当然聚合物材料的分子量是重均分子量或基于反应剂和反应条件的聚合物材料的理论计算的分子量。

5 烃类聚-或单-元醇的合适的例子包括：己醇、环己基甲醇、2-乙基己醇、癸醇、十八烷醇、1,2-或1,4-聚丁二烯-二醇、氢化的聚丁二烯-二醇、氢化的双酚A和类似物。

聚醚单-或多元醇的合适的例子包括：烷氧基化的双酚A，聚丙烯-二元醇，烷氧基化的烷基酚化合物，聚四亚甲基二元醇，四氢呋喃与甲基四氢呋喃的共聚物，乙氧基化的单元醇如乙氧基乙氧基-2-乙基己醇、乙氧基化的三羟甲基丙烷和类似物。

-10 羟基-官能的聚酯的合适的例子包括：二元醇与二元酸的酯化产物。合适的多羧酸的例子包括：己二酸、对苯二酸、苯二酸酐、癸二酸、和六羟基苯二酸。

15 适用的多羟基化合物包括：乙二醇、丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、二乙二醇和类似物。适用的羟基-官能的聚酯包括还可是用例如通过己酸内酯与单-、二-、或三-醇的开环聚合所得的羟基己酸内酯。适用的醇类的例子是丁醇、己醇、十八烷醇、乙二醇、三羟甲基丙烷、烷氧基化的三羟甲基丙烷和类似物。

适用的聚碳酸酯包括基于1,6-己二醇、二乙二醇、1,2-癸烷二醇、双酚-A和类似物。

20 活性稀释剂(C)优选具有分子量低于约550，或室温下的粘度为小于约300mPA.S(按100%稀释剂测定的)。通常使用稀释剂(C)的混合物。

25 优选的是，活性稀释剂(C)包括具有丙烯酸酯、N-乙烯基或乙烯基醚官能度和C₄-C₁₀烷基或聚醚部分的单体。这样的活性稀释剂的例子包括：丙烯酸己酯、丙烯酸(2-乙基·己基)酯、丙烯酸(异冰片基)酯、丙烯酸二癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷酯、月桂基·乙烯基醚、丙烯酸(乙氧基乙氧基乙基)酯、(2-乙基·己基·乙基)醚、N-乙烯基吡咯烷酮、以及类似物。此类活性稀释剂—如果被使用—优选的存在量在约1重量%~约35重量%之间。

30 另一类优选的活性稀释剂(C)是包含芳基的化合物。借助于具有芳族部分的化合物，涂料组合物的折射指数能被调整到高于约1.48的值，如果涂料被用作光学纤维涂料这可能是有好处的。具有芳族基的

稀释剂的例子包括：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。此类活性稀释剂—如果被使用—优选的存在量在约 1 重量%~约 35 重量%之间。

- 5 活性稀释剂 (C) 可包含一种具有二个使用光化辐照能聚合的可辐照固化的官能基的稀释剂。还可存在一种具有三个或更多个这样活性基的稀释剂。这样单体的例子包括 $C_2 \sim C_{18}$ 烃二醇二丙烯酸酯， $C_4 \sim C_{18}$ 烃二乙烯基醚， $C_3 \sim C_{18}$ 烃三丙烯酸酯，及其聚醚类似物、以及类似物例如 1,6-己烷二乙烯基醚、三乙二醇二丙烯酸酯、己烷二醇二
- 10 乙烯基醚、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化的双酚 A 二丙烯酸酯、和三丙二醇二丙烯酸酯。

如果聚氨酯低聚物的可辐照固化官能基是环氧基，例如，一种或多种的下列化合物能被用作活性稀释剂：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

15 氧乙基环己烷、聚乙二醇的二缩水甘油基醚、双酚 A 的二缩水甘油基醚、以及类似物。

如果聚氨酯低聚物的可辐照固化官能基是胺-烯或硫羧-烯体系，能被使用的具有烯丙基不饱和度的活性稀释剂的例子包括：二烯丙基苯二酸酯、三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯和二烯丙基异苯

20 二酸酯。就胺-烯体系而言，能被使用的胺官能稀释剂例如包括：三羟甲基丙烷、异佛尔酮基二异氰酸酯和二甲基乙醇胺的加合物，己烷二醇、异佛尔酮基二异氰酸酯和二丙醇乙醇胺的加合物和三羟甲基丙烷、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和二甲基乙醇胺的加合物。

聚氨酯低聚物 (a) 在无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组

25 合物中的存在量优选为约 5 重量%~约 70 重量%、更优选为约 15 重量%~约 50 重量%。

聚氨酯化合物 (b) 的存在量优选为约 5 重量%~约 70 重量%、更优选为约 15 重量%~约 50 重量%。

活性稀释剂 (c) 或稀释剂混合物的存在量优选为约 5 重量%~约

30 70 重量%、更优选为约 10 重量%~约 70 重量%。

优选的是，无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料的粘度为约 0.1Pa .S~约 100Pa .S (25℃)。

无溶剂、可辐照固化的光学玻璃纤维涂料优选还包括一种或多种的其量为约 0.1 重量%~约 10 重量%光引发剂(即,一种或多种的光敏性的、产生游离基化合物)。

游离基型光引发剂的例子包括,但并不限于,下列物质:羟基环己基苯基酮;羟基甲基苯基丙酮;二甲氧基苯基乙酰基苯基丙酮;2-甲基-1-[4-(甲基硫代)-苯基]-2-吗啉丙酮-1;1-(4-异丙苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮;1-(4-十二烷基-苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮;4-(2-羟基乙氧基)苯基-2(2-羟基-2-丙基)-酮;二乙氧基苯基乙酰基苯基丙酮;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物;10 (2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基苯基膦化物和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-酮的混合物;以及它们的混合物。

阳离子固化型光引发剂的例子包括,但并不限于,镧盐例如碘 镧、硫镧、砷镧、氮镧、溴镧、硒镧。镧盐最好被化学改性以便赋予它们更好的疏水性,例如通过结合饱和的烃部分诸如约 4~约 18 15 个碳原子的烷基或烷氧基取代基而被改性。优选的阳离子固化引发剂包括:六氟代锑酸(4-辛氧基苯基)苯基碘镧盐;六氟代锑酸(4-辛氧基苯基)二苯基硫镧盐;六氟代锑酸(4-癸氧基苯基)苯基碘镧盐;和六氟代锑酸(4-十八烷氧基苯基)苯基碘镧盐。

在生产涂布的光学纤维中,液体涂料组合物被涂施到底基并且随后 20 后被固化。一般说,固化是使用紫外线或可见光辐照进行的。然而,可用其他的方法。例如,可以使用通常在引发剂存在下的热固化。另一种方式是,涂料可通过电子束辐射而被固化,此时无需催化剂。多于一种的涂料能被涂施时,一般说,第一种涂料被涂施和固化接着是 25 第二种涂料等等直至所需数目的涂料已被涂施为止。另一种方式是,各层作为液体被涂施在另一层之上,这通常被称为湿在湿上的方法,在结尾时进行最终的固化步骤。

在许多涉及光学纤维的应用中,需要的是具有一个最外层(外主涂层),它是结实的或是足够硬的以保护光学纤维和在底下的涂层(包 30 括内主涂层)。底下的涂层和内主涂层与最外层相比一般是软的。令人惊奇的是,现已发现,就本发明的组合物而言它既能提供具有良好的强度特性的内主涂层又能提供具有所需要的性质的外主涂层。

特别是,根据本发明的涂料组合物提供卓越的室外耐久性、耐褪

色性和卓越的机械强度。

特别是，当固化后内主涂层具有小于约 10 Mpa 的模量、优选为小于约 5 Mpa 的模量和玻璃化转变温度为低于约 -20°C 和优选为少于约 -30°C 。

- 5 外主涂层（或第二涂层）优选具有约 500 ~ 约 1500 Mpa 的模量，和玻璃化转变温度为高于约 50°C 。

由于用此涂料组合物能获得有用的性质，在属于本发明一部分的包括内主涂层与外主涂层的被涂布的光学纤维中它既具有本发明的内主涂层又具有外主涂层，或根据本发明的固化的组合物。

- 10 如果本发明的涂料组合物被用作内主涂层，组合物优选包括例如约 0.3 重量% ~ 约 5 重量%的粘合促进剂，例如 γ -巯丙基三甲氧基硅烷或（甲基）丙烯氧烷基三甲氧基硅烷。

- 涂布的光学玻璃纤维通常被用作带子，—它通常是包括许多涂布的光学纤维（最常为约 4 根 ~ 约 12 根的被整体的覆盖层覆盖的光学纤维）的平带子。此覆盖层通常被称为基材。各别的涂布的光学纤维通常是用 UV-固化油墨着色的。由于本发明的涂料组合物的通用性，此组合物是非常适用作基材的。在使用树脂组合物作为基材的情况中，优选使涂料包括脱模剂以使容易达到各别的纤维。适用的脱模剂是硅氧烷、硅氧烷-丙烯酸酯、氟-碳油或树脂等等。用于涂布许多光学纤维的光学纤维涂料组合物优选包括约 0.5 重量% ~ 约 20 重量%的适用的脱模剂。
- 15
- 20

- 涂布的光学纤维通常用约 5 ~ 约 $10\mu\text{m}$ 厚的油墨层覆盖，以便着色各别的纤维使能在纤维束的末端认出纤维。聚氨酯低聚物混合物能被用作颜料的载体以制造光学纤维用的可辐照固化的油墨组合物。一般说，油墨组合物包括约 2 ~ 约 30 重量%的颜料。
- 25

- 双涂布层的纤维，任选地具有通常厚度为 $200\sim 250\mu\text{m}$ 的彩色油墨层。在纤维以狭隘区域网络形式被使用的情况中，它可能必须具有厚度为 $400\sim 900\mu\text{m}$ 的纤维，以改进手工处理和进一步保护双重涂布的和着色的纤维。根据本发明的涂料组合物是非常适用作这样的“加强涂层”，即，作为增大双重涂布的和任选着色的纤维的厚度的涂料。
- 30

下面介绍根据本发明的制备涂料的优选方法。

可以在羟基-官能的稀释剂存在下，通过加热使羟基-官能的单体

与第二种烯键不饱和的单体反应，直至羟基-官能的单体与所说的第二种烯键不饱和的单体共聚合，而产生被分散或溶解在羟基-官能的稀释剂中的羟基-官能的乙烯基加成共聚物为止。此羟基-官能的单体与所说的第二种烯键不饱和的单体的每一种含有烯键不饱和度的官能基，
5 由此当单体被加热到反应温度时，发生涉及烯键不饱和单体的共聚合反应而形成羟基-官能的乙烯基加成共聚物。

适用的烯键不饱和度的例子是含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、N-取代的丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、马来酸酯、和富马酸酯。最好，烯键不饱和度是由含丙烯酸酯、甲基丙
10 烯酸酯、或苯乙烯官能度的基提供的。在与另一种单体掺和时，如果需要，可以使用多于一种的单体。最好，避免二乙烯基烯键不饱和度，因为所得到的羟基-官能的乙烯基加成共聚物可能倾向于凝胶化。除了上述的单体外，还可能通过在其中掺和或通过共聚合反应前或
15 期间分别的添加来使用其他的烯键不饱和的可共聚单体。

能添加热引发剂以增大第二种烯键不饱和单体与所说的羟基-官能单体之间的共聚合反应。热引发剂是众所周知的，并且本技术领域的熟练人员根据此处所公开的内容会容易知道如何选择与使用它们的。
20 适用的热引发剂的例子包括：叔丁基过氧 2-乙基己酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧新戊酸酯、叔戊基过氧 2-乙基己酸酯、叔戊基过氧苯甲酸酯、叔戊基过氧新戊酸酯、和偶氮谷化合物物如偶氮双异丁腈。

在单体共聚合之前，第二种烯键不饱和单体与羟基-官能单体能被添加到羟基-官能的稀释剂中，或者，另一种方式是，将所说的第二种
25 烯键不饱和单体与羟基-官能单体能先被共聚合成羟基-官能的乙烯基加成共聚物，随后将其分散或溶解在羟基-官能的稀释剂中。

最好，在添加所说的第二种烯键不饱和单体与羟基-官能单体到所说的稀释剂之前，将羟基-官能的稀释剂加热到第二种烯键不饱和单体与羟基-官能单体反应的反应温度。在此方式中，通过缓慢地添加单体到已被加热的稀释剂中，能容易地控制共聚合反应和保持温度。如果
30 将所有的单体一次添加到已被加热的稀释剂中，反应可能会成为非常猛烈和温度超出受控的范围。

适用的羟基-官能的烯键不饱和单体的例子包括：羟乙基（甲基）

丙烯酸酯、羟丙基(甲基)丙烯酸酯、羟丁基(甲基)丙烯酸酯、和羟基封端的(甲基)丙烯酸酯预聚物诸如“Tone”预聚物(Union Carbide)。此处所用的术语“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯化合物和它们的混合物。此外,羟基官能度能通过使用例如在聚合物中的丙烯酸缩水甘油酯并在随后使环氧官能度羟基化、或者使环氧官能度与酸反应而被引入。

羟基-官能单体的合适的存在量为约 0.1 重量%~约 10 重量%, 优选为约 0.1 重量%~约 5 重量%。除非另有指出, 此处所用的所有重量百分比均是基于涂料组合物的总重量的。

10 根据本发明被用作反应介质的适用的活性羟基-官能的稀释剂的例子, 包括市场上可购得的多元醇 P410、P710、P1010 和 P2010(BASF)、PPG425、PPG725、PPG1025 和 PPG2025 (Arco Chemical) 和聚亚甲基二醇 Terathane 650 和 1000 (Du Pont)。还可使用其他低粘度羟基-官能的预聚物和共聚物, 例如市场上可购得的 Poly G 系列的共聚物 (Olin Corp.)。如果需要可以使用这样稀释剂的混合物。

虽然羟基-官能的稀释剂被优选, 但是还可以使用单-羟基-官能的稀释剂, 以代替上述的二-官能的稀释剂在掺合物中使用单-羟基-官能的稀释剂。适用的单-官能稀释剂的例子包括 MPEG 系列的聚合物 (Union Carbide), 乙氧基化壬基苯酚的衍生物例如 Polystep (Stepan Chem), 和 $C_8 \sim C_{20}$ 的醇例如 Harghemex 系列 (Union Carbide)。本发明通过改变和平衡稀释剂的量与性质, 而使方法的产物能在包括分子量与羟基值方面达到更大的适应性, 条件是要注意避免组合物出现凝胶的倾向。

25 羟基-官能稀释剂能以约 10 重量%~约 40 重量%、优选为约 15 重量%~约 35 重量%的合适量存在。

适用的烯键不饱和的可共聚合的单体的例子包括: (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸(2-乙基己)酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、醋酸乙烯酯、支链脂肪酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、丙烯酸(乙氧基乙氧乙)酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸异辛酯、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺、N-甲醇丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、

和苯乙烯。

第二种烯键不饱和单体或其混合物能以约 5 重量%~约 50 重量%、优选为约 10 重量%~约 40 重量%的合适量存在。如果这样二种的单体存在，每一种单体一般的存在量为例如约 2.5 重量%~约 25 重量%、优选为约 5 重量%~约 20 重量%。

在制备乙烯基加聚物时可能使用某些氟化的丙烯酸酯单体，尤其是为了降低涂料的粘合强度。因此，在内底层光学纤维涂层中，带子的剥落性可通过使用少于约 10 重量%的氟化的丙烯酸酯单体来改进。如果氟化的丙烯酸酯单体被使用，优选的用量为大于约 1 重量%。然而，乙烯基加聚物优选是无氟化基的。可被共聚而获得某些特性的其他有用的单体包括，例如，硅氧烷-单-丙烯酸酯。

羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg 和粘度分别能通过选择被添加的单体和改变被添加的单体的量来调整。最好，添加二种单体。无须进行根据此处所公开的说明进行过分的实验，本技术领域的熟练人员能方便地将 Tg 和粘度调整到需要的水平。

羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg 会直接影响由此羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的聚氨酯-丙烯酸酯的 Tg。由羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的聚氨酯-丙烯酸酯的 Tg 也影响所产生的聚氨酯丙烯酸酯混合物的 Tg。

例如，如果聚氨酯低聚物 (a) 和聚氨酯化合物 (b) 的混合物被用于制造光学玻璃纤维上内主层涂料的可辐照固化的涂料组合物时，羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg 应充分地低，以便提供具有适当低 Tg 的聚氨酯低聚物和聚氨酯化合物。一般说，羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg 越低，由羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的聚氨酯低聚物的 Tg 也越低。此外，由羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的聚氨酯低聚物的 Tg 越低，所形成的混合物的 Tg 也越低。一般说，混合物的低 Tg 会形成比由具有较高的 Tg 的混合物形成的固化涂层更软的固化涂层。在此方式中，所产生的混合物的 Tg 能方便地随着羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg 增加或减少而增加或减少；当然，羟基-官能的稀释剂的选择是能够影响混合物的 Tg 的。

羟基-官能的乙烯基加成共聚物的粘度将直接影响由羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的聚氨酯低聚物的粘度。由羟基-官能的乙烯基

加成共聚物形成的聚氨酯低聚物的粘度也会影响所形成的混合物的粘度。例如，如果所形成的混合物被用于涂布光学玻璃纤维的涂料的可辐照固化的涂料组合物，羟基-官能的乙烯基加成共聚物的粘度能被调整以提供具有适用涂施到光学玻璃纤维的粘度的混合物。一般说，羟基-官能的乙烯基加成共聚物的粘度越低，由羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的聚氨酯低聚物的 T_g 也越低。由羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的聚氨酯低聚物的 T_g 越低，所形成的混合物的 T_g 也越低。因此，所形成的混合物的 T_g 能方便地随着羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 T_g 增加或减少而增加或减少。

混合物的粘度能通过改变单体的类型和量而被粗略地调整，如以上所述。然后，由本发明形成的混合物的粘度可通过添加另外的可辐照固化的、烯键不饱和的稀释剂单体来仔细调整，如下所述。

优选的是，所产生的羟基-官能的乙烯基加成共聚物是一种基于与羟基-官能单体共聚的二个烯键不饱和单体的三元共聚物。

在形成羟基-官能的乙烯基加成共聚物后，优选将共聚物加热到足以抑制或除去热引发剂（如果存在）的温度。如果热引发剂被允许保留在组合物中，在随后的聚氨酯-丙烯酸酯合成期间可能会发生凝胶化。

然后通过使羟基-官能的乙烯基加成共聚物（s）和被作为反应介质使用的活性羟基-官能稀释剂与含有至少一个可辐照固化官能基的单-官能异氰酸酯化合物反应，而被转化成聚氨酯低聚物和化合物。任何的含有至少一个可辐照固化官能基的、官能合适的单-官能异氰酸酯化合物均能被使用。此反应基本上用通过聚氨酯基而被连接到分子的乘余部分的活性端基取代了羟基-官能的乙烯基加成共聚物（s）和活性羟基-官能稀释剂二者中的羟基。反应产物是包括由羟基-官能的乙烯基加成共聚物形成的第一种聚氨酯低聚物和由羟基-官能的稀释剂形成的第二种聚氨酯化合物的混合物。

含有至少一个活性端基的单-官能异氰酸酯化合物能以约 15 重量%~约 45 重量%、优选为约 20 重量%~约 45 重量%的合适量存在。

含有至少一个活性端基的单-官能异氰酸酯化合物，能有效地通过聚异氰酸酯与具有至少一个能在光化辐照存在下聚合的单官能基的简单的羟基-官能化合物反应来制备。优选的是，使用二异氰酸酯来获得

具有能可辐照固化的单官能异氰酸酯化合物。例如，异佛尔酮二异氰酸酯能与丙烯酸羟乙酯反应，而生产含有一个丙烯酸酯基的单-官能异氰酸酯化合物。此异佛尔酮二异氰酸酯具有二个异氰酸酯基，其中一个异氰酸酯基比另一个异氰酸酯基具有高约 12 倍的活性。于是，羟基-官能的丙烯酸酯和二异氰酸酯应是被选择的，并以一定的量与在合适的条件下被添加的，以便使存在于二异氰酸酯中的异氰酸酯基仅有一个完全反应。本领域的熟练技术人员能确定适于进行这样反应的条件。

用于制造含有活性端基的单-官能异氰酸酯化合物的合适的二异氰酸酯的例子包括：异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)，甲苯 (TDI)，4,4-亚甲基-双-环己烷二异氰酸酯，1,6-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，1,10-十亚甲基二异氰酸酯，1,4-亚环己基二异氰酸酯，降冰片烯二异氰酸酯和聚烷氧化物和聚酯二醇二异氰酸酯例如分别被 TDI 封端的聚四亚甲基醚二醇和被 TDI 封端的聚乙烯己二酸酯。其他适用的异氰酸酯-官能化合物的例子例如为异氰酸酯-官能预聚物诸如 Adiprene[®] 系列 (Uniroyal Chemical)。优选的异氰酸酯为 TDI 和 IPDI。

提供可辐照固化官能基的化合物含有能在光化辐照的影响下聚合的官能基，和该化合物含有能与异氰酸酯反应的基团。能与异氰酸酯反应的基团可以是，例如，羟基、硫羟基、胺基或类似物。能与异氰酸酯反应的基团优选是羟基单体。羟基-官能的烯键不饱和的单体被优选。更被优选的是，羟基-官能的烯键不饱和的单体含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、马来酸酯或富马酸酯官能度。

具有 (甲基) 丙烯酸酯官能基的单体包括，例如，羟基官能的丙烯酸酯诸如丙烯酸 2-羟丁酯、丙烯酸 2-羟丙酯，丙烯酸酯官能的羟基官能的预聚物诸如那些商业上可购得的物质如 Tone M100 (Union Carbide) 和类似物。具有乙烯基醚官能基的单体包括，例如，4-羟丁基乙烯基醚，和三乙二醇单乙烯基醚。具有马来酸酯官能基的单体包括，例如，马来酸和羟基官能的马来酸酯。

提供具有环氧官能度的可辐照固化官能基的化合物包括，例如，

能与低聚物二醇的羟基反应的表氯醇，或具有一个或多个环氧基和一个能与聚异氰酸酯反应的羟基化合物例如双酚 A 环氧树脂。

提供胺-烯或硫羰-烯体系的可辐照固化官能基的化合物，能含有，例如，烯丙基不饱和度，或叔胺或硫羰基。于是，低聚物可以通过聚异氰酸酯与三羟甲基丙烷二烯丙基醚反应而被提供烯丙基不饱和度，或低聚物能通过聚异氰酸酯与胺基官能化合物反应而被提供烯丙基不饱和度。这样的稀释剂包括，例如：三羟甲基丙烷、异降冰片烯二异氰酸酯和二甲基乙醇胺的加合物，己二醇、异降冰片烯二异氰酸酯和二丙基乙醇胺的加合物，和二乙醇胺，二甲基乙醇胺或二丙基乙醇胺的加合物。最好，胺-烯或硫羰-烯体系的低聚物的活性端具有烯丙基的不饱和度。

一般使用反应量的含有可辐照固化官能基的单-官能异氰酸酯化合物，羟基-官能的乙烯基加成共聚物和羟基-官能的稀释剂以便提供异氰酸酯基：羟基（存在于羟基-官能的乙烯基加成共聚物和羟基-官能的稀释剂中）为约 1 : 1~约 1 : 5 的比例。最好，含有活性端基的单-官能的异氰酸酯化合物，羟基-官能的乙烯基加成共聚物和羟基-官能的稀释剂以基本上为化学计算量存在，它为约 1 : 1。例如，为了确定化学计算量羟基-官能的乙烯基加成共聚物和羟基-官能的稀释剂的混合物的羟值能被测定。任何已知的测定羟值的方法均能被使用。一旦羟值被已知，本技术领域的熟练人员然后就能容易地确定出与存在于羟基-官能的乙烯基加成共聚物和羟基-官能的稀释剂的混合物中的羟基充分反应所需的单-官能异氰酸酯的量。

能够使用本身被熟知用来增大含有活性官能基的单-官能异氰酸酯化合物与羟基-官能的乙烯基加成共聚物和羟基-官能的稀释剂中的每一种之间反应的聚氨酯-反应催化剂。优选的聚氨酯-反应催化剂的例子包括二月桂酸二丁锡。

还可以添加本身被熟知的用来在合成期间防止活性端基聚合的聚合抑制剂。合适的丙烯酸酯的聚合抑制剂的例子是吩噻嗪和 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

最好，羟基-官能的乙烯基加成共聚物与含有活性端基的单-官能的异氰酸酯化合物之间的反应，以及羟基-官能的稀释剂与含有活性端基的单-官能的异氰酸酯化合物之间的反应，一直进行到至少约 99%的

异氰酸酯基被消耗完为止。这可以随着反应进行使用熟知的测定方法例如通过测定 NCO 的存在量来确定。

5 任选的是，聚氨酯低聚物混合物的粘度能够通过还添加附加的可辐照固化稀释剂单体来仔细地调整。例如，如果所形成的聚氨酯低聚物混合物被用作光学玻璃纤维的可辐照固化涂料，则足以将粘度调整到供这样应用的所需水平的附加稀释剂的量，可以通过对聚氨酯低聚物混合物进行简单的粘度测定来确定。

10 此附加的活性稀释剂单体可以是，例如，含具有烯键不饱和度的官能基的低粘度低聚物。适用的含烯键不饱和度的官能基的例子是如以上所述的那些。适用的这样的稀释剂单体的例子包括：（甲基）丙烯酸苯氧乙酯，（甲基）丙烯酸异癸酯，（甲基）丙烯酸 2-（2-乙氧基乙氧基）酯，N-乙基吡咯烷酮，N-乙基己内酰胺，N-异丁氧基甲基丙烯酰胺，乙二醇二（甲基）丙烯酸酯，和三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯。

15 制得的无溶剂、可辐照固化的混合物通过掺入已知的稳定剂、光引发剂、粘合促进剂、光敏的和吸收光的组分、催化剂、引发剂、润滑剂、湿润剂、颜料、染料、抗氧剂，而被分别用作已知用途的可辐照固化的光学玻璃纤维涂料组合物。无须进行根据此处所公开的内容进行过分的实验，本技术领域的熟练人员就能制造与使用这样的组合物。另外，根据此处所公开的内容，这样的人员能够按此处所述调整无溶剂、涂料组合物的 Tg，按需要的要求对光学玻璃纤维提供内或外主涂料、油墨或基料。

25 根据本发明制造的涂布的光学玻璃纤维能被用在无线电通讯系统。这样的无线电通讯系统通常包括：包含光学玻璃纤维的电缆、传送器、接收器、和开关。包含光学玻璃纤维的电缆是无线电通讯系统的基本的连接单元。

30 根据本发明制造的涂布的光学玻璃纤维还能适用于电缆结构中的封入物。为了长距离例如在各城市之间的联系，该电缆结构能被埋在地或水下。另外，涂布的光学玻璃纤维能被用于当地的网络，例如连接在高楼中的各办公室、住宅地下层、以及类似处的网络。如果光学玻璃纤维被用连接地下室，各底涂层的厚度可以增加，例如，约 400nm，由此增加光学玻璃纤维处理时的耐用性。此外，涂布的光学玻璃纤维

能适用在带状电缆的应用。

通过下面非限制性的例子对本发明进行进一步的解释。必须指出，此处所提供的例子是在没有任何溶剂的存在下进行的，如果存在，在获得适用的成品组合物前必须将溶剂除掉。

5 实施例 1

在第一反应器中在氮气氛下，将被示于表 1 中的羟基-官能的稀释剂加热到 80℃。将被示于表 1 中的单体 1 和 2、羟基-官能的单体、和第一次添加的热引发剂混合而形成单体混合物。将此单体混合物慢慢地在约 3 小时期间添加到加热的羟基-官能的稀释剂，同时温度保持
10 保持在约 80℃。在添加完成后，将混合物的温度在约 80℃保持约一小时和然后进行第二次添加热引发剂。

通过使用如 T. Fox 在 Bull. Amer. Phys. Soc., Vol 1, pg. 123, (1956) 的文章中所述的公知的 FOX 方程式计算而确定所得的羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg。测定羟基-官能的乙烯基加成共聚物与
15 羟基-官能的稀释剂的所得的混合物的粘度 (25℃) 与羟值。结果被示于表 1 和 2 中并在表 2 中进行解释。

实施例 2

按照实施例 1 的方法，除了在实施例 2 中使用如表 1 中所示的反应剂外，以生产羟基-官能的乙烯基加成共聚物与羟基-官能的稀释剂
20 的混合物。

按上所述计算所制得的羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg。测定羟基-官能的乙烯基加成共聚物与羟基-官能的稀释剂的混合物的粘度 (25℃) 与羟值。使用如下所述的步骤测定粘度 (25℃)。结果被示于表 1 和 2 中并在表 2 中进行解释。

接着，制备含内丙烯酸酯基的单官能-异氰酸酯化合物。在第二反应器中，在干空气保护层下将表 1 中所示的二异氰酸酯、聚合抑止剂和聚氨酯催化剂混合在一起。将表 1 中所示的含羟基的丙烯酸酯在 60~约 90 分钟内滴加到第二反应器中。反应温度被保持在低于 35℃。在完成滴加后，将温度升高到约 40℃并在此温度下保持约一小时。然后测定 NCO 的含量。所指示的 NCO 值约为 12.3±0.5%，这意味基本上
30 所有的含羟基的丙烯酸酯已被反应。

将使用羟值计算的化学计算量的羟基-官能的乙烯基加成共聚物

/羟基-官能的稀释剂混合物，同时添加到在第二反应器内的含丙烯酸酯基的单官能-异氰酸酯化合物中。让该混合物在自放热到约80℃的条件下反应。然后添加在表1中所示的稀释剂单体并将此混合物保持在80℃下直至基本上为全部的异氰酸酯基反应为止。

5 实施例 3~12

按照实施例2的方法，除了在添加热引发剂的第二次添加后将混合物加热到100℃，并在此温度下保持约三小时，以从反应混合物中抑制或除去热引发剂。然后将混合物在被添加到第二反应器之前冷却到60℃。

10

表 1
反应剂

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3
单体 1	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯
量 (g)	168	87.5	95
单体 2	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸 (2-乙己) 酯
量 (g)	102	137.5	142.5
羟基-官能的单体	丙烯酸 (2-羟乙基) 酯	丙烯酸 (2-羟乙基) 酯	丙烯酸 (2-羟乙基) 酯
量 (g)	30	25	12.5
热引发剂	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯
第一次添加 (g)	6.0	7.5	7.5
第二次添加 (g)	0.6	0.7	0.7
羟基-官能的稀释剂	P410 多羟基化合物	P410 多羟基化合物	P410 多羟基化合物
量 (g)	200	250	250
羟值 ¹	152	151.2	139.3
羟基-官能的乙烯基加成共聚物 (g) ²	—	104.5	108.5
异氰酸酯	—	异佛尔酮二异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯

量 (g)	62.6	59.8
聚合抑制剂	吩噻嗪	吩噻嗪
量 (g)	0.12	0.25
聚氧酯催化剂	二丁锡二月桂酸酯	二丁锡二月桂酸酯
量 (g)	0.12	0.12
含羟基的丙烯酸酯	丙烯酸羟乙酯	丙烯酸羟乙酯
量 (g)	32.7	31.27
稀释剂单体	丙烯酸苯氧乙酯	丙烯酸苯氧乙酯
量 (g)	50	50

表 1 (续)
反应剂

组分	实施例 4	实施例 5	实施例 6
单体 1	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯
量 (g)	45	120	95
单体 2	丙烯酸正丁酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯
量 (g)	192.5	117.5	142.5
羟基-官能的单体	丙烯酸 2-羟乙酯	丙烯酸 2-羟乙酯	丙烯酸 2-羟乙酯
量 (g)	12.5	12.5	12.5
热引发剂	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯
第一次添加 (g)	7.5	7.5	7.5
第二次添加 (g)	0.7	0.7	0.7
羟基-官能的稀释剂	P2010 多羟基化合物	P410 多羟基化合物	P710 多羟基化合物
量 (g)	250	250	250
羟值 ¹	39.5	139.3	82.6
羟基-官能的乙烯基加成	161.2	108.5	133.3
共聚物 (g) ²			
异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯

量 (g)	43.6	59.9	25.2	
聚合抑制剂	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	吩噻嗪	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	
量 (g)	0.25	0.25	0.25	
聚氨酯催化剂	二丁锡二月桂酸酯	二丁锡二月桂酸酯	二丁锡二月桂酸酯	
量 (g)	0.13	0.13	0.12	
含羧基的丙烯酸酯	丙烯酸羟乙酯	丙烯酸羟乙酯	丙烯酸羟乙酯	
量 (g)	22.8	31.3	13.1	
稀释剂单体	丙烯酸异冰片酯	丙烯酸异冰片酯	丙烯酸异冰片酯	
量 (g)	50	50	50	

表 1 (续)
反应剂

组分	实施例 7	实施例 8	实施例 9
单体 1	甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯
量 (g)	95	45	98.8
单体 2	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸正丁酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯
量 (g)	142.5	192.5	146.2
羟基-官能的单体	丙烯酸 2-羟乙酯	丙烯酸 2-羟乙酯	丙烯酸 2-羟乙酯
量 (g)	12.5	12.5	5.0
热引发剂	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯
第一次添加 (g)	7.5	7.5	7.5
第二次添加 (g)	0.7	0.7	0.7
羟基-官能的稀释剂	P2010 多羟基化合物	P1010 多羟基化合物	P2010 多羟基化合物
量 (g)	250	250	250
羟值 ¹	39.5	108.5	57.7
羟基-官能的乙烯基加	161.2	161.2	148.0
成共聚物 (g) ²			
异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯

量 (g)	25.2	59.9	34.0
聚合抑制剂	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚
量 (g)	0.25	0.25	0.25
聚氧酯催化剂	二丁锡二月桂酸酯	二丁锡二月桂酸酯	二丁锡二月桂酸酯
量 (g)	0.13	0.13	0.13
含羟基的丙烯酸酯	丙烯酸羟乙酯	丙烯酸羟乙酯	丙烯酸羟乙酯
量 (g)	13.2	31.3	17.7
稀释剂单体	丙烯酸异冰片酯	丙烯酸异癸酯	丙烯酸异冰片酯
量 (g)	50	50	50

表 1 (续)
反应剂

组分	实施例 10	实施例 11	实施例 12
单体 1	甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯
量 (g)	95.0	62.5	100.0
单体 2	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸正丁酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯
量 (g)	142.5	137.5	147.5
单体 3	—	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	—
量 (g)	—	45.0	—
羟基-官能的单体	丙烯酸 2-羟乙酯	丙烯酸 2-羟乙酯	丙烯酸 2-羟乙酯
量 (g)	12.5	5.0	2.5
热引发剂	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯	叔丁基过氧 2-乙基己酸酯
第一次添加 (g)	7.5	7.5	7.5
第二次添加 (g)	0.7	0.7	0.7
羟基-官能的稀释剂	Terathane 650	Polystyep F. 1	P1010 Polyol
量 (g)	250.0	250.0	250.0
羟值 ¹	93.3	74.4	55.3
羟基-官能的乙烯基	127.6	137.7	149.7

加成共聚物 (g) ²				
异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯	异佛尔酮二异氰酸酯	
量 (g)	47.4	40.8	32.8	
聚合抑制剂	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	
量 (g)	0.25	0.25	0.25	
聚氰酯催化剂	二丁锡二月桂酸酯	二丁锡二月桂酸酯	二丁锡二月桂酸酯	
量 (g)	0.13	0.13	0.13	
含羟基的丙烯酸酯	丙烯酸羟乙酯	丙烯酸羟乙酯	丙烯酸羟乙酯	
量 (g)	24.6	21.2	17.1	
稀释剂单体	Ageflex MEA	丙烯酸异冰片酯	丙烯酸异冰片酯	
量 (g)	50.0	50.0	50.0	

1: 表 1 中所示的羟值是羟基-官能的乙烯基加成共聚物和所产生的羟基-官能的稀释剂的总羟值。

2: 表 1 中所示的“羟基-官能的乙烯基加成共聚物 (g)”代表被添加到具有丙烯酸酯基的单官能-异氰酸酯中的羟基-官能的稀释剂 / 羟基-官能的乙烯基加成共聚物的混合物。

在表 1 中, 各种反应剂是由下列的制造商供应的:

甲基丙烯酸甲酯 (Rohm & Haas or Ashland Chemical); 丙烯酸 2-乙基己酯 (Ashland Chemical); 丙烯酸 2-羟乙酯 (Dow, HEA, or Rohm & Haas, Rocryl); 丙烯酸正丁酯 (Ashland Chemical); 苯乙烯 (Ashland Chemical); 丙烯酸苯氧乙酯 (Sartomer, SR 339); 丙烯酸异降冰片酯 (Radcure Specialties or Sartomer, SR 506); 丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯 (Morton International, RC20, or Sartomer, SR 256); 丙烯酸异癸酯 (Sartomer, SR 395 or CPS Chem. Co., Ageflex FA-10); 丙烯酸甲氧乙酯 (CPS Chem. Co., Ageflex MEA); Polyols P410, P710, P1010, P2010 (BASF) 或 PPG 425, PPG 725, PPG1025, PPG2025 (Arco Chemical) (“P” 和 “PPG” 后的数字代表分子量); Polystep™ F-1 (乙氧基化的壬基苯酚, Stepan Chemical); Terathane™ 650 (Du Pont); 叔丁氧基 2-乙基己酸酯 (Aztec Catalysts); 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-烯 (Ciba-Geigy, Darocure 1173); 吩噻嗪 (ICI); 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (Fitz Chemical); 二丁锡二月桂酸酯 (M & T Chemical); 和 异佛尔酮二异氰酸酯 (Huls, or Olin)。

表 2
试验结果

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3
单体 1	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯
单体的相对重量 (%)	56	35	38
单体 2	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯
单体的相对重量 (%)	34	55	57
羟基-官能的单体	丙烯酸 (2-羟乙) 酯	丙烯酸 (2-羟乙) 酯	丙烯酸 (2-羟乙) 酯
单体的相对重量 (%)	10	10	5
羟基-官能的乙烯基加成共聚物与羟基-官能的稀溶剂的混合物的	1000000	57.3	64
粘度 (25℃) (Pa. s)		-35.4	-34.9
羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg (℃)	0.3		
聚氨酯-丙烯酸酯混合物的粘度 (25℃) (Pa. s)	—	被胶凝化	290.5

表 2 (续)
试验结果

组分	实施例 4	实施例 5	实施例 6
单体 1	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯
相对的单体重量 (%)	18	48	38
单体 2	丙烯酸正丁酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯
相对的单体重量 (%)	77	47	57
羟基-官能的单体	丙烯酸 (2-羟乙) 酯	丙烯酸 (2-羟乙) 酯	丙烯酸 (2-羟乙) 酯
相对的单体重量 (%)	5	5	5
羟基-官能的乙烯基加成 共聚物与羟基-官能的稀 释剂的混合物的	68	332	112.5
粘度 (25℃) (Pa.s)	-34.5	-19	-34.9
羟基-官能的乙烯基加成 共聚物的 Tg (℃)	被胶凝化	1000000	1000000
聚氨酯-丙烯酸酯混合物的 粘度 (25℃) (Pa.s)			

表 2 (续)
试验结果

组分	实施例 7	实施例 8	实施例 9
单体 1	甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯
相对的单体重量 (%)	38	18	39
单体 2	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸正丁酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯
相对的单体重量 (%)	57	77	59
羟基-官能的单体	丙烯酸 (2-羟乙) 酯	丙烯酸 (2-羟乙) 酯	丙烯酸 (2-羟乙) 酯
相对的单体重量 (%)	5	5	2
羟基-官能的乙烯基加成的共聚物与羟基-官能的稀释剂的混合物的	233.0	16.8	122.2
粘度 (25°C) (Pa. s)			
羟基-官能的乙烯基加成的共聚物的 Tg (°C)	-34.9	-35.0	-35.0
聚氨酯-丙烯酸酯混合物的粘度 (25°C) (Pa. s)	被胶凝化	110.5	137.5

表 2 (续)
试验结果

组分	实施例 10	实施例 11	实施例 12
单体 1	甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯
相对的单体重量 (%)	38	25	40
单体 2	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	丙烯酸正丁酯	丙烯酸 (2-乙基己) 酯
相对的单体重量 (%)	57	55	59
单体 3	—	丙烯酸 (2-乙基己) 酯	—
相对的单体重量 (%)	—	18	—
羟基-官能的单体	丙烯酸 (2-羟乙) 酯	丙烯酸 (2-羟乙) 酯	丙烯酸 (2-羟乙) 酯
相对的单体重量 (%)	5	2	1
羟基-官能的乙烯基加成共聚物与羟基-官能的稀释剂的混合物的粘度 (25℃) (Pa.s)	软的蜡状固体	76.5	113.0
羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 Tg (℃)	-34.9	-35.3	-35.0
聚氨酯-丙烯酸酯混合物的粘度 (25℃) (Pa.s)	21.3	124	113

表 2 中的结果说明, 羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 T_g 和聚氨酯-丙烯酸酯组合物的粘度, 能够通过改变共聚用单体 1 和 2 的相对量来方便地调整。特别是, 通过实施例 3 与 5 的比较可以看出, 改变共聚用单体 1 和 2 的相对量, 急剧地使聚氨酯-丙烯酸酯组合物的粘度从实施例 3 的 290.5 变化到实施例 5 的 1000000。此外, 通过改变烯键不饱和的单体 1 和 2 的相对量, T_g 由实施例 3 中的 -34.5 升高到实施例 5 中的 -19。

通过实施例 1、3 和 5 的比较可以看出, 羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 T_g 一般对羟基-官能的乙烯基加成共聚物 / 羟基-官能的稀释剂的混合物的粘度具有很大影响。一般说, 可以看出, 羟基-官能的乙烯基加成共聚物的 T_g 越低, 羟基-官能的乙烯基加成共聚物 / 羟基-官能的稀释剂的混合物的粘度也越低。

通过实施例 3 和 6 的比较, 可以看出, 羟基-官能的稀释剂的分子量还对羟基-官能的乙烯基加成共聚物 / 羟基-官能的稀释剂的混合物的粘度的具有作用。在实施例 3 中, 丙烯酸苯氧乙酯具有分子量为 192.2, 和在实施例 6 中, 丙烯酸异冰片酯具有分子量为 208.3。一般说, 羟基-官能的乙烯基加成共聚物的分子量越低, 羟基-官能的乙烯基加成共聚物 / 羟基-官能的稀释剂的混合物的粘度也越低。

如果需要得到无色的聚氨酯-丙烯酸酯组合物, 可以使用 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚作为聚合抑制剂。使用吩噻嗪作为聚合抑制剂所生产的聚氨酯-丙烯酸酯组合物具有稍黄的颜色。

实施例 13~17

将实施例 3 和 6 中得到的每一种混合物, 分别与表 3 中所示的稀释剂和光引发剂 (Darocure 1173; Ciba Geigy), 以每 30 克涂料组合物为 0.9 克 Darocure 的量相混合, 以制备五种可辐照固化的涂料组合物。使用伯德刮涂器在聚酯片上流延每种涂料组合物的 3 密耳薄膜。然后将液体组合物通过暴露在剂量为 1 焦耳的 Fusion Systems D 灯的 UV 光下而在聚酯上被固化。测定固化薄膜的抗拉强度、模量、和伸长率并将结果示于表 3。

表 3

	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
低聚物组合物	实施例 3	实施例 3	实施例 6	实施例 6	实施例 6
稀释剂	丙烯酸(苯氧乙)酯	丙烯酸异冰片酯	丙烯酸异冰片酯	丙烯酸异冰片酯	丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯
低聚物浓度 (%) ¹	40	40	40	40	40
拉伸强度 (MPa)	1.9	23	27	0.3	0.4
伸长率 %	86	24	10	48	38
模量 (MPa)	3.5	829	909	1.0	1.3

¹在稀释剂中低聚物组合物(实施例 3 或实施例 6)的浓度。

表 3 中的结果说明,根据本发明制造的无溶剂、可辐照固化的涂料组合物能被用作内或外的主光学玻璃纤维涂料。例如,如在实施例 14 和 15 中所述的组合物可被用来生产光学玻璃纤维上的外主涂料,因为其模量大于约 500 MPa。另一方面,如在实施例 13、16 和 17 中所述的组合物适用作生产光学玻璃纤维上的内主涂料因为其模量少于约 10 MPa。

实施例 18 ~ 25

将在表 1 的实施例 8 ~ 12 中所得的混合物用于制造类似于实施例 13 ~ 17 的光学纤维涂料。其结果被示于表 4 中。

表 4

实施例	混合物 来自的 实施例	稀释剂	低聚物 浓度 %	拉伸 强度 MPa	伸长率 %	模量 MPa
18	8	丙烯酸 异冰片酯	40	18	98	563
19	9	丙烯酸 异癸酯	40	0.2	61	0.6
20	10	丙烯酸 (甲氧 基乙)酯	40	0.8	73	1.9
21	11	丙烯酸 异冰片酯	40	18	6	624
22	11	乙基丙烯酸 (乙 氧基乙氧 基)酯	40	0.1	62	0.4
23	11	丙烯酸 (苯氧基 乙)酯	40	1.0	176	1.3
24	12	丙烯酸 异冰片酯	40	13.0	154	34.1
25	12	丙烯酸 异癸酯	40	0.2	60	0.6

实施例 26~33

将实施例 9 中所得的树脂混合物进一步与几种稀释剂相混合,以制备光学纤维涂料与固化的薄膜。组合物与试验的结果被概括于表 5 中。

表 5

实施例	26	27	28	29	30	31	32	33
树脂混合物实施例 9*	24.0	15.0	15.0	18.0	26.3	15.0	15.0	18.8
丙烯酸异癸酯	6.0	15.0	6.0	9.0	—	—	—	—
乙基丙烯酸苯氧酯	—	—	9.0	3.0	—	—	—	—
丙烯酸异冰片酯	—	—	—	—	3.7	15.0	6.0	8.2
乙二醇二异氰酸酯	—	—	—	—	—	—	9.0	3.0
Irgacure 184***	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Irganox 1035****	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Cyaquad UV 416*****	—	—	—	—	0.15	0.15	0.15	0.15
%低聚物**	64	40	40	48	70	40	40	50
粘度 (mPa.s)	9625	385	640	1230	46750	1300	790	3200
拉伸强度 (MPa)	0.5	0.2	0.3	0.3	2.1	14.0	17.0	10.0
伸长率 (%)	50	54	45	44	138	215	17	65
模量 (MPa)	1.4	0.6	0.9	1.0	2.8	190	358	111

*在 20%丙烯酸异冰片酯中的 80%低聚物

**%是低聚物 (a) 和 (b) 的量

***羟环己苯基酮 (Ciba Geigy)

****硫二乙烯双-(3,5-二叔丁基-4-羟基) 氯化肉桂酸酯 (Ciba Geigy)

*****2-羟基-4-丙烯酰氧乙氧基二苯甲酮 (Cytec Industries)

试验方法:拉伸强度, 伸长率和模量:

拉伸强度、伸长率和模量是使用装有个人计算机与“系列 IX 材料试验体系”软件的万能试验机测定的。所用的载荷传感器的能力为 2 5 和 20 磅。试验是按照作出以下改进的 ASTM D638M 标准进行的:

在玻璃板上进行被试验材料的牵伸并使用 UV 处理系统进行固化。在试验前对已固化的薄膜在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 5\%$ 相对湿度的条件下进行至少十六小时的调节处理。

10 从已固化的薄膜中切出至少十块的具有宽度为 0.5 ± 0.002 英寸和长度为 5 英寸的试样。为了尽量减少局部的试样缺陷影响, 试样是以平行于已固化的薄膜的牵伸方向切割而制成的。如果被固化的薄膜接触时有粘感, 可以用棉花球对薄膜表面施以少量的滑石粉。

15 然后从底基中取掉试样。在从底基中被取掉时, 必须小心以使试样不会被拉伸而超过其弹性限度。如果在从底基中被取掉期间试样长度出现明显的变化, 该块试样应被废弃。

如果薄膜的上表面是用滑石粉涂敷以去掉粘性, 那么在从底基上被除去后, 将少量的滑石粉涂敷到试样的下表面。测定试样的平均薄膜厚度。至少在薄膜的被测定区域(从上到下)进行至少五次的膜厚度测定并计算出平均值。如果任何被测定的薄膜厚度偏离平均值超过 20 10%, 该试样应被废弃。全部的试样均取自同一块板。

合适的载荷传感器是使用下面的方程式确定的:

$$[A \times 145] \times 0.0015 = C$$

25 式中: A = 产品的最大的预期的拉伸强度 (MPa); 145 = 由 MPa 转换为 psi 的换算系数; 0.00015 = 试样的近似的截面积 (平方英寸); 和 C = 磅数。用 2 磅载荷传感器的材料时式中 $C = 1.8$ 磅, 而用 20 磅载荷传感器的材料时式中 $1.8 < C < 18$ 。

如果 $C > 19$, 要求更高容量的载荷传感器。

30 滑动横梁的速度被设定到 1.00 英寸/分, 并且滑动横梁动作被设定在“断裂时返回”。将滑动横梁调整到 2.00 英寸夹头距离。导入气动夹紧装置的空气压力并按如下调整: 对底光学纤维涂层和非常软的涂层设定在接近 20 psi ($1.5\text{kg}/\text{cm}^2$); 对光学纤维单一涂层设定在接近 40 psi ($3\text{kg}/\text{cm}^2$); 对第二层光学纤维涂层和非常硬的涂层设定在

接近 60 psi (4.5kg/cm²)。对被分析的涂层输入合适的英斯特郎计算机方法。

在英斯特郎试验机已被加温 15 分钟之后,按照制造商的操作程序对它进行校正和平衡。

- 5 测定英斯特郎仪附近的温度和在装湿度计处的湿度。这些测定应在正好在开始测定第一块试样前进行。

在温度为 23±1.0℃和相对湿度为 50±5%的条件下分析试样。每一试样的温度均处于此范围内。在试验一组取自同一块板的一组试样开始与结束时核实湿度值。

- 10 每一试样是通过将它悬置于上气动夹紧装置间的空间中,以致使它在横向上被对中和在垂直方向上被悬置。只有上夹紧装置被锁紧。慢慢地拉拔试样下端以致它没有松弛部分或扭曲,和它在张开的下夹紧装置间的空间中横向上对中。在将试样保持在此位置的同时锁紧下夹紧装置。

- 15 按照由软件包提供的说明将试样号数和试样尺寸输入到数据系统。

在来自本次牵引的最后一块试样被测试后测定温度和湿度。拉伸性的计算是由软件包自动操作的。

粘度

- 20 使用 Physica MC10 粘度计测定粘度。测定试样,并且如果过量的暗泡存在,采取步骤除去大部分暗泡。在此步骤中无须将所有的暗泡除掉,因为试样负荷的作用会产生一些暗泡。

- 25 对于所用的惯用的 Z4 体系对仪器进行设定。通过使用注射器量出约 3cc 试样并将其装入到一次性使用的铝杯中。测定杯中的试样并且如果它含有过量的暗泡,通过直接的方法例如离心分离法除去暗泡,或通过静置足够时间使暗泡从大部分的液体中逸出。处于液体上表面的暗泡是可允许的。

将测锤轻轻地下降到杯中的液体中,将杯与测锤装在仪器中。通过静置五分钟使试样温度与循环液体温度相平衡。

- 30 然后,将旋转速度设定到产生所要求的剪切率的需要值。剪切率的需要值由本技术领域一般的熟练人员从试样的预期的粘度范围中方便地选定。

从仪表板读出粘度值,如果粘度值在15分钟内仅有微少的变化(小于2%的相对变化),则测定就算成功。若不然,可能是温度还没有达到平衡,或可能是由于剪切使材料发生变化所致。如果是后一种情况,需要在不同的剪切率下进行另外的测试以确定试样的粘度特性。

5 所报导的结果是三块试样的平均粘度值。

从上述的各实施例的结果和此处有关的说明,本技术领域的熟练人员能够根据本发明的原理选择反应的组分和有选择地形成各别的共聚物,以及调整反应条件以如此方式制备出例如光学玻璃纤维用的、UV固化的内层或外层涂料,并且在此方法中通常所需的、在聚氨酯形成步骤之后除去溶剂步骤可被避免。

10 特别是,通过控制、调整和平衡物系的组分的各别的组成结构、性质特别是分子量和羟值、组分与成品组合物的粘度,显然能够获得各种各样的涂料组合物。在产品的特征能被确定之前,由本发明提供的这种无溶剂法的灵活性与适用性被增强因无须除去溶剂被促进了这些性质的测定与调整。