



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1039/91

(51) Int.Cl.5

C 03 C 25/02

(22) Indleveringsdag: 31 maj 1991

(24) Løbedag: 17 nov 1989

(41) Alm. tilgængelig: 18 jul 1991

(44) Fremlagt: 08 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: PCT/EP89/01382

(86) International indleveringsdag: 17 nov 1989

(85) Videreførelsesdag: 31 maj 1991

(30) Prioritet: 02 dec 1988 DE 3840644

(71) Ansøger: *BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft; Max-Winkelmann-Strasse 80; D-W-4400 Muenster, DE

(72) Opfinder: Stephan *Schunck; DE

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Flydende, strålehærdelig overtræksmasse til overtrækning af glasoverflader, fremgangsmåde til overtrækning af glasoverflader, optisk glasfiber samt anvendelse af glasfiberen

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1039-91

En flydende, strålehærdelig overtræksmasse indeholder

A) 56 til 89 vægt% af mindst én, eventuelt urinstof-gruppeholdig, diethylenisk umættet polyurethan,

B) 10 til 30 vægt% af mindst én ethylenisk umættet monomer,

C) 0,5 til 8 vægt% af mindst én fotoinitiator, og

D) 0,05 til 6 vægt% af N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, γ -aminopropyltrimethoxysilan, N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller triamino-modificeret propyltrimethoxysilan,

idet summen af komponenterne (A) til (D) andrager 100 vægt%, og alle vægt%-angivelser er beregnet på overtræksmassen.

Dette overtræksmiddel anvendes til overtrækning af glasoverflader, især optiske glasfibre, og udmærker sig ved en god vedhæftning selv ved fugtighedsbelastning.

Den foreliggende opfindelse angår en flydende, strålehærdelig overtræksmasse til overtrækning af glasoverflader, indeholdende

5 A) 56 til 89 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én, eventuelt urinstofgruppeholdig, diethylenisk umættet polyurethan,

B) 10 til 30 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af
10 mindst én ethylenisk umættet monomer,

C) 0,5 til 8 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én fotoinitiator, samt

15 D) 0,05 til 6 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af en alkoxysilan,

idet summen af komponenterne (A) til (D) andrager 100 vægt%, og

20

E) eventuelt 0,05 til 10 vægt%, beregnet på vægten af overtræksmassen, af sædvanlige hjælpe- og tilsætningsstoffer.

Opfindelsen angår desuden en fremgangsmåde til
25 overtrækning af glasoverflader, især optiske glasfibre, under anvendelse af disse strålehærdelige overtræksmasser.

Optiske glasfibre har opnået en stadig voksende betydning på kommunikationsområdet som lysbølgeleder-
30 fibre. Til disse anvendelsesformål er det ubetinget nødvendigt at beskytte glasoverfladen mod fugtighed og slidfænomener. Glasfibrene forsynes derfor i direkte tilslutning til deres fremstilling med et beskyttende laklag.

35 Det er således kendt fra f.eks. EP patentskrift nr. 114.982 først at forsyne glasfibre med et elastisk,

men i nogen grad hårdt og i nogen grad sejt pufferlag (grundering) og derefter at påføre et strålehærdeligt dæklag, som udviser en høj hårdhed og sejhed. To-lags opbygningen skal sikre en god beskyttelse af glasfibre-
5 ne ved mekanisk påvirkning selv ved lave temperaturer. Som dæklag anvendes der ifølge EP patentskrift nr. 114.982 strålehærdelige overtrækssammensætninger på basis af en diethyleniske endegrupper indeholdende polyurethan, en diethylenisk umættet ester af en diglyci-
10 dylether af en bisphenol og en monoethylenisk umættet monomer, idet glasovergangstemperaturen for den ud fra denne monomer fremstillede homopolymer ligger over 55 °C.

Sådanne glasfiberovertræk har imidlertid den be-
15 tydelig ulempe, at de kun udviser dårlig vedhæftning til glasoverflader. Især ved fugtighedsbelastning forringes denne vedhæftning endnu yderligere, under visse omstændigheder endog så stærkt, at det resulterer i et fuldstændigt tab af vedhæftningen til glasoverfladen.
20 Problemet med dårlig vedhæftning af overtræksmasser til glasoverfladen er kendt. Til vedhæftningsforbedring tilsættes overtræksmasserne derfor ofte organosilaner som vedhæftningsformidler. Det er således kendt fra f.eks. EP patentskrift nr. 33043 at sætte organosilaner
25 som vedhæftningsformidlere til strålehærdelige overtræksmidler på basis af vinylmonomerer og reaktive polymerer (ingen polyurethaner), hvorhos det er væsentligt for opfindelsen, at enten vinylmonomererne eller polymererne udviser en thiiranring. Som eksempler på
30 egnede forbindelser nævnes γ -aminopropyltriethoxysilan, N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan og γ -glycidylloxypropyltrimethoxysilan. I dette skrift kommer man ikke ind på problematikken vedrørende vedhæftningstab hos glasfiberovertrækkene ved fugtighedsbelastning.

35 Også fra japansk patentskrift nr. 45 138/85 fra 8. oktober 1985 (svarende til japansk offentliggørel-

sesskrift nr. 42 244/80 fra 25. marts 1980) er det kendt at anvende organosilaner som vedhæftningsformidlere i strålehærdelige glasfiberovertræksmidler. Som filmdannende komponenter anvendes polymerer med
5 azidgrupper. Som egnede silaner nævnes γ -methacryloxypropyltrimethoxysilaner, γ -aminopropyltrimethoxysilan og γ -glycidylxypropyltrimethoxysilan. Væsentlig for opfindelsen ifølge japansk patentskrift nr. 45.138 er imidlertid indbygningen af azidgrupperne i polymererne
10 for således at forøge hærdningshastigheden. Man går derfor i dette skrift heller ikke ind på problematikken vedrørende indvirkningen af fugtighed på vedhæftningen af glasfiberovertrækket.

Endelig kendes der fra EP offentliggørelsesskrift nr. 149 741 flydende, strålehærdelige glasfiberovertræksmidler, som foruden en strålehærdelig, polyethylenisk umættet polymer forbindelse indeholder 0,5 til 5%, beregnet på overtrækssammensætningen, af en polyalkoxysilan. Egnede er sådanne polyalkoxysilaner,
20 der bærer en organisk substituent, som bærer et enkelt aktivt amino- eller mercaptyl-hydrogenatom, som ved en Michael-addition kan reagere med de ethylenisk umættede bindinger. Som eksempel på egnede silaner nævnes γ -mercaptopropyltrimethoxysilan. Ifølge den lære, der bringes i EP offentliggørelsesskrift nr. 149 741, er det
25 kun ved anvendelse af sådanne silaner lykkedes også at forbedre vedhæftningen ved fugtighedsbelastning. Sædvanligvis som vedhæftningsformidlere anvendte forbindelser, som f.eks. γ -aminopropyltriethoxysilan og
30 N- β -(N-vinylbenzylaminopropyl)-trimethoxysilan, har imidlertid ifølge EP offentliggørelsesskrift nr. 149 741 vist sig uegnede til ved fugtighedsbelastning at forbedre vedhæftningen.

Formålet med den foreliggende opfindelse er derfor
35 for at tilvejebringe strålehærdelige overtræksmasser til overtrækning af glasoverflader, især optiske glas-

fibre, ved hvilket det resulterende overtræk efter fugtighedsbelastning ikke udviser noget eller kun udviser et ringe tab i vedhæftning sammenlignet med det tilsvarende, frisk fremstillede og direkte efter færdig-
5 hærkning undersøgte overtræk.

Dette formål med opfindelsen opnås med en flydende, strålehærdelig overtræksmasse til overtrækning af glasoverflader, indeholdende

10 A) 56 til 89 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én, eventuelt urinstofgruppeholdig, diethylenisk umættet polyurethan,

B) 10 til 30 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af
15 mindst én ethylenisk umættet monomer,

C) 0,5 til 8 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én fotoinitiator, samt

20 D) 0,05 til 6 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af en alkoxysilan,

idet summen af komponenterne (A) til (D) andrager 100 vægt%, og

25 E) eventuelt 0,05 til 10 vægt%, beregnet på vægten af overtræksmassen, af sædvanlige hjælpe- og til-sætningsstoffer,

hvilken overtræksmasse er ejendommelig ved, at der som komponent (D) anvendes N- β -aminoethyl- γ -amino-propyl-
30 trimethoxysilan eller γ -aminopropyltrimethoxysilan eller N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller triaminomodificeret propyltrimethoxysilan.

I betragtning af det store antal af som vedhæftningsformidlere kendte organosiliciumforbindelser var
35 det overraskende og ikke forudsigeligt, at vedhæftningen af strålehærdelige overtræksmidler på basis af umættede polyurethaner på glasoverflader ved fugtighedsbelastning slet ikke eller kun i uvæsentlig grad

forringes ved anvendelse af N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, γ -aminopropyltrimethoxysilan, N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan og triaminomodificeret propyltrimethoxysilan (f.eks. vedhæftningsformidleren DYNASYLAN[®], type "TRIAMO", handelsprodukt fra Dynamit-Nobel Chemie), medens der ved anvendelse af andre kendte vedhæftningsformidlere, som f.eks. γ -glycidyloxypropyltrimethoxysilan og monohydrochloridet af N- β -(N-vinylbenzylamino)ethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan ved fugtighedsbelastning fås en betydelig forringelse af vedhæftningen.

Opfindelsen angår også en optisk glasfiber, der er ejendommenlig ved det i krav 9's kendetegnende del angivne samt anvendelse af den optiske glasfiber ifølge krav 9 som lysbølgeleder.

I det følgende belyses overtræksmassen ifølge opfindelsen nærmere.

De som filmdannende komponenter anvendte diethylenisk umættede polyurethaner (A) kan opnås ved omsætning af et di- eller polyisocyanat med et kædeforlængelsesmiddel fra gruppen omfattende dioler/polyoler og/eller diaminer/polyaminer og/eller dithioler/polythioler og/eller alkanolaminer og efterfølgende omsætning af de tilbageværende frie isocyanatgrupper med mindst ét hydroxyalkylacrylat eller mindst én hydroxyalkylester af andre ethylenisk umættede carboxylsyrer. Mængden af kædeforlængelsesmiddel, di- eller polyisocyanat og hydroxyalkylester af en ethylenisk umættet carboxylsyre vælges derved således, at

30

1) ækvivalentforholdet mellem NCO-grupperne og de reaktive grupper i kædeforlængelsesmidlet (hydroxyl-, amino- eller mercaptylgrupper) ligger mellem 3:1 og 1:2, fortrinsvis på 2:1, og

35

2) OH-grupperne i hydroxyalkylesterne af ethylenisk

umættede carboxylsyrer foreligger i støkiometrisk mængde med hensyn til de endnu frie isocyanatgrupper i præpolymeren af isocyanat og kædeforlængelsesmiddel.

5

Desuden er det muligt at fremstille polyurethanerne (A) ved, at man først omsætter en del af isocyanatgrupperne i et di- eller polyisocyanat med mindst én hydroxyalkylester af en ethylenisk umættet carboxylsyre og derefter omsætter de tilbageværende isocyanatgrupper med et kædeforlængelsesmiddel. Også i dette tilfælde vælges mængderne af kædeforlængelsesmiddel, isocyanat og hydroxyalkylestere af umættede carboxylsyrer således, at ækvivalentforholdet mellem NCO-grupperne og de reaktive grupper i kædeforlængelsesmidlet ligger mellem 3:1 og 1:2, fortrinsvis på 2:1, og ækvivalentforholdet mellem de tilbageværende NCO-grupper og OH-grupperne i hydroxyalkylesteren andrager 1:1.

Selvsagt er samtlige mellemformer af disse to fremgangsmåder også mulige. Eksempelvis kan en del af isocyanatgrupperne i et diisocyanat først omsættes med en diol og derefter kan en yderligere del af isocyanatgrupperne omsættes med hydroxyalkylesteren af en ethylenisk umættet carboxylsyre, og i tilslutning hertil kan de tilbageværende isocyanatgrupper omsættes med en diamin.

Disse forskellige fremstillingsmåder for polyurethanerne er kendte (jf. eksempelvis EP offentliggørelsesskrift nr. 204 161) og behøver derfor ingen nærmere beskrivelse.

Til fremstilling af polyurethanerne (A) egner sig aromatiske, alifatiske og cycloalifatisk di- og polyisocyanater, som f.eks. 2,4- og 2,6-toluylendiisocyanat og blandinger heraf, 4,4'-diphenylmethandiisocyanat, m-phenylen-, p-phenylen-, 4,4'-diphenyl-, 1,5-naphthalen-, 1,4-naphthalen-, 4,4'-toluidin, xyly-

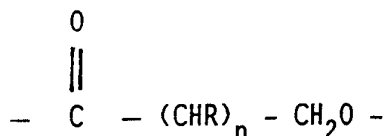
lendiisocyanat samt substituerede aromatiske systemer, som f.eks. dianisidindiisocyanater, 4,4'-diphenyletherdiisocyanater eller chlอร์ดiphenylendiisocyanater og højere-funktionelle aromatiske isocyanater, som f.eks. 5 1,3,5-triisocyanatobenzen, 4,4',4"-triisocyanattriphenylmethan, 2,4,6-triisocyanatotoluen og 4,4'-diphenyldimethylmethan-2,2',5,5'-tetraisocyanat; cycloalifatiske isocyanater, som f.eks. 1,3-cyclopentan-, 1,4-cyclohexan-, 1,2-cyclohexan-, 4,4'-methylen-bis-(cyclo- 10 hexylisocyanat) og isophorondiisocyanat; alifatiske isocyanater, som f.eks. trimethylen-, tetramethylen-, pentamethylen-, hexamethylen-, trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat og tris-hexamethylen-triisocyanat samt de i EP offentliggørelsesskrift nr. 204161, spalte 4, 15 linie 42 til 49 beskrevne, af dimerfedtsyrer afledede diisocyanater.

Der anvendes fortrinsvis 2,4- og 2,6-toluylendiisocyanat, 4,4'-diphenylmethandiisocyanat, hexamethylenendiisocyanat, isophorondiisocyanat og 4,4'-methylen- 20 -bis-(cyclohexylisocyanat).

Eksempler på egnede di- og polyoler er f.eks. ethylenglycol, propylenglycol-1,2 og -1,3, butandiol, pentandiol, neopentylglycol, hexandiol, 2-methylpentandiol-1,5, 2-ethylbutandiol-1,4, dimethylolcyclo- 25 hexan, glycerol, trimethylolethan, trimethylolpropan og trimethylolbutan, erythritol, mesoerythritol, arabitol, adonitol, xylitol, mannitol, sorbitol, dulcitol, hexantriol, (poly)-pentaerythritol; endvidere monoethere, såsom diethylenglycol og dipropylenglycol, samt poly- 30 ethere, addukterne af de nævnte polyoler og alkylenoxider. Eksempler på alkylenoxider, der egner sig til polyaddition til disse polyoler under dannelse af polyethere, er ethylenoxid, propylenoxid, butylenoxid og styrenoxid. Disse polyadditionsprodukter betegner man i 35 almindelighed som polyethere med endestillede hydroxygrupper. De kan være lineære eller forgrenede. Eksemp-

ler på sådanne polyethere er polyoxyethylenglycoler med en molekyelvægt på 200 til 4000, polyoxypropylenglycoler med en molekyelvægt på 200 til 4000, polyoxytetramethylenglycol, polyoxyhexamethylenglycol, polyoxynonamethylenglycol, polyoxydecamethylenglycol, polyoxydodecamethylenglycol og blandinger heraf. Andre typer af polyoxyalkylenglycolethere kan ligeledes anvendes. Egnede polyetherpolyoler er også dem, som man opnår ved omsætning af sådanne polyoler som ethylenglycol, diethylenglycol, triethylenglycol, 1,4-butandiol, 1,3-butan-
10 diol, 1,6-hexandiol og blandinger heraf; glyceroltrimethylolathan, trimethylolpropan, 1,2,6-hexantriol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, polypentaerythritol, methylglucosider og saccharose med alkylenoxider, såsom ethylenoxid, propylenoxid eller blandinger heraf.
15 Eksempler på egnede polyetherdioler er også polymerisationsprodukterne af tetrahydrofuran eller butylenoxid. Endvidere kan der også anvendes polyesterpolyoler, fortrinsvis polyesterdioler, der f.eks. kan fremstilles ved omsætning af de allerede nævnte glycoler med dicarboxylsyrer, som f.eks. phthalsyre, isophthalsyre, hexahydrophthalsyre, adipinsyre, azelainsyre, sebacinsyre, maleinsyre, glutarsyre, tetrachlorphthalsyre og hexachlorheptandicarboxylsyre. I stedet for disse syrer kan
20 der også anvendes deres anhydrider, for så vidt de eksisterer.

Der kan også anvendes polycaprolactondioler og -trioler. Disse produkter opnår man f.eks. ved omsætning af en ϵ -caprolacton med en diol. Sådanne produkter
30 er beskrevet i US patentskrift nr. 3 169 945. De polylactonpolyoler, som man opnår ved denne omsætning, udmærker sig ved tilstedeværelsen af en endestillet hydroxylgruppe og ved tilbagevendende polyesterandele, der er afledt af lactonen. Disse tilbagevendende mole-
35 kylandele kan have formelen



5 hvori n fortrinsvis er 4 til 6, og substituenten er hydro-
 gen, en alkylgruppe, en cycloalkylgruppe eller en
 alkoxygruppe, idet ingen substituent indeholder mere
 end 12 carbonatomer, og det samlede antal carbonatomer
 i substituenten i lactonringen ikke overstiger 12.

10 Den som udgangsmateriale anvendte lacton kan være en vilkårlig lacton eller en vilkårlig kombination af lactoner, idet denne lacton skal indeholde mindst 6 carbonatomer i ringen, f.eks. 6 til 8 carbonatomer, og idet mindst 2 hydrogensubstituenten skal være til stede
15 på det carbonatom, der er bundet til oxygengruppen i ringen. Den som udgangsmateriale anvendte lacton kan gengives ved følgende almene formel



hvor n og R har de allerede angivne betydninger. De ifølge opfindelsen til fremstilling af polyesterdioler-
25 ne foretrukne lactoner er caprolactonerne, hvor n har værdien 4. Den mest foretrukne lacton er den substituerede ϵ -caprolacton, hvor n har værdien 4, og alle R -substituenterne er hydrogen. Denne lacton foretrækkes specielt, da den står til rådighed i store mængder og
30 giver overtræk med udmærkede egenskaber. Desuden kan der anvendes forskellige andre lactoner hver for sig eller i kombination.

Eksempler på for omsætningen med lactonen egnede alifatiske dioler er de allerede ovenfor til omsætning 35 gen med carboxylsyrerne anførte dioler.

Eksempler på egnede aminer er ethylendiamin, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, nona-, deca- og

dodecamethylendiamin, 2,2,4- eller 2,4,4-trimethylhexamethylendiamin, propylendiamin samt de tilsvarende polyalkylendiaminer, som f.eks. polypropylendiamin, polyetherdiaminer med en molekylvægt på 200 til 4000, 5 f.eks. polyoxyethylendiamin, polyoxypropylendiamin, polyxytetramethylendiamin, 1,3- eller 1,4-butylendiamin, isophorondiamin, 1,2- og 1,4-diaminocyclohexan, 4,4'-diaminodicyclohexylmethan, bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl-)methan, 2,2-bis(4-aminocyclohexyl-)propan, 10 4,7-dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamin, 7-methyl-4,10-dioxatridecan-1,13-diamin, nitriltris-(ethanamin), ethanolamin, propanolamin, N-(2-aminoethyl)ethanol, polyetherpolyaminer, bis-(3-aminopropyl-)methylamin, 3-amino-1-(methylamino-)propan, 3-amino-1-(cyclohexylamino-)propan, N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, tris-(2-aminoethyl)-amin samt polyaminer med formlen $H_2N-(R_2-NH)_n-R_1-NH_2$. n er et helt tal mellem 1 og 6, fortrinsvis 1-3. R_1 og R_2 er ens eller forskellige alkylengrupper eller cycloalkylengrupper 20 eller ethergrupper indeholdende alkylengrupper med 2-6, fortrinsvis 2-4 carbonatomer. Eksempler på sådanne polyalkylenpolyaminer er diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, dipropylentriamin, tripropylentetramin, tetrapropylenpentamin og dibutylentriamin. 25 triamin.

Som kædeforlængelsesmidler kan der også anvendes di- og polythioler, som f.eks. dithioethylenglycol, 1,2- og 1,3-propandithiol, butandithioler, pentandithioler, hexandithioler samt de øvrige S-H analoge forbindelser af de anførte di- og polyoler. 30

Til indføring af de ethylenisk umættede grupper i polyurethanen egner sig hydroxyalkylestere af ethylenisk umættede carboxylsyrer, som f.eks. hydroxyethylacrylat, hydroxypropylacrylat, hydroxybutylacrylat, hydroxyamylacrylat, hydroxyhexylacrylat, hydroxyoctylacrylat samt de tilsvarende hydroxyalkylestere af metha- 35

crylsyre, fumarsyre, maleinsyre, itaconsyre, crotonsyre og isocrotonsyre.

Den umættede polyurethan anvendes i overtræksmasserne i en mængde på fra 56 til 89 vægt%, beregnet på overtræksmassen.

Foruden den allerede beskrevne polyurethan (A) indeholder overtræksmidlet ifølge opfindelsen yderligere 10 til 30 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én ethylenisk umættet monomer (B). Eksempler på 10 egnede monomerer er ethoxyethoxyethylacrylat, N-vinylpyrrolidon, phenoxyethylacrylat, dimethylaminoethylacrylat, hydroxyethylacrylat, butoxyethylacrylat, isobornylacrylat, dimethylacrylamid og dicyclopentylacrylat. Egnede er desuden di- og polyacrylater, som f.eks. 15 butandiolldiacrylat, trimethylolpropandi- og -triacrylat, pentaerythritoldiacrylat, samt de i EP offentliggørelsesskrift nr. 250 631 beskrevne, langkædede lineære diacrylater med en molekyelvægt på fra 400 til 4000, fortrinsvis fra 600 til 2500. Eksempelvis kan de to 20 acrylatgrupper være adskilt af en polyoxybutylenstruktur. Anvendelige er desuden 1,12-dodecyldiacrylat og reaktionsproduktet af 2 mol acrylsyre med 1 mol af en dimerfedtalkohol, der almindeligvis indeholder 36 carbonatomer.

25 Egnede er også blandinger af de netop beskrevne monomerer.

Der anvendes fortrinsvis N-vinylpyrrolidon, phenoxyethylacrylat, isobornylacrylat samt blandinger af disse monomerer.

30 Den i overtræksmasserne ifølge opfindelsen i en mængde på 0,5 til 8 vægt%, fortrinsvis 2 til 5 vægt%, beregnet på overtræksmassen, anvendte fotoinitiator varierer med den til hærkning af overtræksmidlet anvendte stråling (UV-stråling, elektronstråling, synligt lys). 35 Fortrinsvis hærdes overtræksmasserne ifølge opfindelsen ved hjælp af UV-stråling. I dette tilfælde anvendes der

sædvanligvis fotoinitiatorer på keton-basis, eksempelvis acetophenon, benzophenon, diethoxyacetophenon, m-chloracetophenon, propiophenon, benzoin, benzil, benzildimethylketal, anthraquinon, thioxanthon og thioxanthonderivater samt blandinger af forskellige fotoinitiatorer. Eventuelt kan der sammen med de nævnte fotoinitiatorer anvendes forskellige aminer, f.eks. diethylamin og triethanolamin, i mængder på op til 4 vægt%, beregnet på overtræksmassen, hvilke aminer virker som synergister.

Som en for opfindelsen væsentlig bestanddel indeholder overtræksmasserne 0,05 til 6 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af N, β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, γ -aminopropyltrimethoxysilan, N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller triaminomodificeret propyltrimethoxysilan (f.eks. vedhæftningsformidleren DYNASYLAN[®], "type TRIAMO", handelsprodukt fra Dynamit Nobel Chemie). Disse alkoxyasilaner er i handelen gående produkter og behøver derfor ikke at beskrives nærmere.

Foretrukne overtræksmidler opnås ved, at man som komponent (D) anvender enten 0,5 til 2 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller 2 til 4 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af γ -aminopropyltrimethoxysilan eller 3 til 5 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller 4 til 6 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af triaminomodificeret propyltrimethoxysilan (f.eks. vedhæftningsformidleren DYNASYLAN[®], "type TRIAMO", handelsprodukt fra Dynamit Nobel Chemie).

Overtræksmasserne ifølge opfindelsen kan som nævnt eventuelt yderligere indeholde sædvanlige hjælpe- og tilsætningsstoffer i mængder på 0,05 til 10 vægt%, beregnet på vægten af overtræksmassen. Eksempler på sådanne stoffer er udløbsmidler ("Verlaufsmittel") og blødgørere. Overtræksmasserne kan anbringes på glas-

overfladen ved hjælp af kendte påføringsmetoder, som f.eks. sprøjtning, valsning, udløbning, neddykning, raskelpåføring eller påstrykning.

Hærdningen af lakfilmen sker ved hjælp af stråling, fortrinsvis ved hjælp af UV-stråling. Anlæggene og betingelserne for disse hærdningsmetoder kendes fra litteraturen (jf. f.eks. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984) og behøver ingen yderligere beskrivelse.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til overtrækning af en glasoverflade, især overfladen af en optisk glasfiber, ved hvilken

I) en strålehærdelig overtræksmasse påføres, der indeholder

A) 56 til 89 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én, eventuelt urinstofgruppeholdig, diethylenisk umættet polyurethan,

B) 10 til 30 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én ethylenisk umættet monomer,

C) 0,5 til 8 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én fotoinitiator, samt

D) 0,05 til 6 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af en alkoxysilan,

idet summen af komponenterne (A) til (D) andrager 100 vægt%, og

E) eventuelt 0,05 til 10 vægt%, beregnet på vægten af overtræksmassen, af sædvanlige hjælpe- og tilsætningstoffer,

II) overtræksmassen hærdes ved hjælp af UV- eller elektronstråling.

5 Fremgangsmåden er ejendommelig ved, at overtræksmassen som komponent (D) indeholder N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller γ -aminopropyltrimethoxysilan eller N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller triaminomodificeret propyltrimethoxysilan.

10 Til nærmere beskrivelse af det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte overtræksmiddel samt udførelsen af denne fremgangsmåde henvises der til side 5 til 12 i den foreliggende beskrivelse.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er særlig vel-
15 egnet til overtrækning af optiske glasfibre. Især ved anvendelse af optiske glasfibre som lysbølgeledere er det vigtigt, at de til beskyttelse af overfladen påførte overtræksmasser også ved fugtighedsbelastning udviser en god vedhæftning på glasfiberoverfladen. Vedhæft-
20 ningstab hos overtrækket efter fugtighedsbelastning - hvilket ved anvendelse af glasfibre som lysbølgeledere ikke kan undgås - (f.eks. ligger glasfibre ved koblingsstationerne frit i luften) fører til lagskader på glasfiberoverfladen. Denne derpå ubeskyttede over-
25 flade kan nu meget let beskadiges, f.eks. af støvkorn, hvilket fører til et tab i optiske egenskaber. Netop ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen eller overtræksmassen ifølge opfindelsen er det imidlertid muligt at undgå disse ulemper og at tilvejebringe
30 overtræk med særdeles god vedhæftning også efter fugtighedsbelastning.

Overtræksmasserne ifølge opfindelsen kan derved påføres på glasfibre enten i form af en etlagslakering eller som grundering ved en tolagslakering. Egnede
35 dæklakker i tilfælde af tolagslakering er f.eks. beskrevet i EP patentskrift nr. 114 982.

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler. Alle del- og procentangivelser er på vægtbasis, med mindre andet udtrykkeligt er angivet.

5

Eksempel 1 (sammenligning)

Efter kendte metoder (jf. f.eks. EP patentskrift nr. 114 982) fremstilles der en strålehærdelig over-
10 træksmasse bestående af 75,8 dele umættet polyurethan, 9,2 dele trimethylolpropantriacrylat, 12 dele phenoxyethylacrylat, 0,5 dele benzildimethylketal og 2,5 dele benzophenon, idet man i nærværelse af trimethylolpropantriacrylat og phenoxyethylacrylat først omsætter 4
15 mol 4,4'-methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) med 2 mol polyoxypropylenglycol (molekylvægt 1000). Det således opnåede mellemprodukt omsættes med 2 mol 2-hydroxyethylacrylat og derefter med 1 mol polyoxypropylendiamin (molekylvægt 230). Derefter sættes fotoinitiatoren
20 til blandingen.

Godt rensede (frem for alt fedtfrie) glasplader (bredde x længde = 98 x 151 mm) påklæbes ved randen Tesakrepp-klæbeband nr. 4432 (bredde 19 mm), og overtræksmassen påføres med rakel (tørfilmtykkelse 180 μ m).
25 Udhærdningen sker ved hjælp af et UV-bestrålingsanlæg, udrustet med to Hg-middeltrykstrålelamper hver med en lampeydelse på 80 W/cm, ved en båndhastighed på 40 m/minut, ved 2 gennemløb ved halvlastdrift (= 40 W/cm).

Den indstrålede dosis andrager herved 0,08 J/cm²
30 (målt med et dosimeter, UVICURE, System EIT fra firmaet Eltosch).

Straks derefter afprøves vedhæftningen som følger:

35

- Foliebegyndelsen løsnes forsigtigt noget fra glasset

med en klinge.

- Ved hjælp af klæbebånd fastgøres en trådbøjle til den løsne foliedel.

5

- En fjedervægt sættes i, og der aftrækkes med så konstant hastighed som muligt i en ret vinkel.

- Den nødvendige aftrækningskraft i g aflæses på måle-
10 skalaen.

Den numeriske bedømmelse af vedhæftningsafprøvningen foretages ved at bestemme gennemsnittet af de opnåede værdier fra en dobbeltbestemmelse og kontrolle-
15 re reproducerbarheden af gode (= høje) vedhæftningsværdier ved flere gentagelser.

Resultatet af vedhæftningsafprøvningen er angivet i Tabel 1.

Foruden den udførte vedhæftningsafprøvning er
20 det også muligt at foretage et valeskrælleforsøg ifølge DIN 55 289, men et sådant forsøg blev dog ikke udført.

Til afprøvning af vedhæftningen efter fugtighedsbelastning opbevares glaspladerne desuden direkte
25 efter hærden i 12 timer i et egnet klimakammer med en defineret luftfugtighed på 90% relativ luftfugtighed (r.f.) (ifølge DIN 50005) ved stuetemperatur (25°C). Straks efter afslutning af eksponeringen udføres aftrækningsprøven med fjedervægten analog med ved-
30 hæftningsafprøvningen direkte efter bestråling.

Denne numeriske bedømmelse af vedhæftningsafprøvningen foretages også i dette tilfælde ved at bestemme middelværdien af en dobbeltbestemmelse. Ved gode (= høje) vedhæftningsværdier udføres der mindst to gen-
35 tagelsesmålinger til kontrollering af reproducerbarheden. Resultatet af denne afprøvning er ligeledes anført i Tabel 1.

Den udførte afprøvning af vedhæftningen på vinduesglas giver som laboratoriemetode gode, oplysende resultater. Denne metode udføres også hos glasfiberfabrikanterne, da den giver praksisrelevante værdier, der stemmer meget godt overens med vedhæftningsværdierne på optiske glasfibre (typisk tykkelse af fiberen 125 μm).

Eksempel 2 (sammenligning)

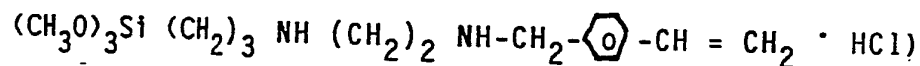
10

Analogt med sammenligningseksempel 1 fremstilles et strålehærdeligt overtræksmiddel på basis af den umættede polyurethan. Til forskel fra sammenligningseksempel 1 indeholder overtræksmidlet yderligere 2 vægt%, beregnet på den totale sammensætning, af γ -glycidylxypropyltrimethoxysilan.

Analogt med sammenligningseksempel 1 påføres dette overtræksmiddel ved hjælp af en rakel på glasplader (tørfilmtykkelse 180 μm) og hærdes med en middeltryks-kviksølvdamplampe (dosisydelse ligeledes 0,08 J/cm^2). Direkte efter udhærdningen af overtræksmidlet samt efter 12 timers opbevaring ved 90% relativ luftfugtighed ved stuetemperatur måles vedhæftningen af overtrækket som beskrevet i sammenligningseksempel 1. Resultaterne er anført i Tabel 1.

Eksempel 3 og 4 (sammenligning)

Analogt med eksempel 2 fremstilles der glasovertræk, dog med den forskel, at der i stedet for 2 vægt%, beregnet på den totale sammensætning, af γ -glycidylxypropyltrimethoxysilan nu anvendes 2 vægt% 3-butenyltriethoxysilan (Eksempel 3) eller 2 vægt% af monohydrochloridet af N- β -(N-vinylbenzylamino)ethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan (formel



(Eksempel 4), i begge tilfælde beregnet på den totale sammensætning.

- 5 Resultaterne af vedhæftningsafprøvningen er anført i Tabel 1.

Eksempel 5-7

- 10 Analogt med Eksempel 2 fremstilles der glasovertræk, dog med den forskel, at der i stedet for 2 vægt% γ -glycidylxypropyltrimethoxysilan nu anvendes 1 (Eksempel 5) eller 2 (Eksempel 6) eller 3 (Eksempel 7) vægt% N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, i
15 alle tilfælde beregnet på den totale sammensætning.

Resultaterne af vedhæftningsafprøvningen er anført i Tabel 1.

Eksempel 8-9

- 20 Analogt med Eksempel 2 fremstilles der glasovertræk, dog med den forskel, at der i stedet for 2 vægt% γ -glycidylxypropyltrimethoxysilan nu anvendes 2 (Eksempel 8) eller 4 (Eksempel 9) vægt% N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, i begge tilfælde beregnet på den
25 totale sammensætning.

Resultaterne af vedhæftningsafprøvningen er anført i Tabel 1.

- 30 Eksempel 10-11

- Analogt med Eksempel 2 fremstilles der glasovertræk, dog med den forskel, at der i stedet for 2 vægt% γ -glycidylxypropyltrimethoxysilan nu anvendes 2
35 vægt% γ -aminopropyltrimethoxysilan (Eksempel 10) eller 2 vægt% triamino-modificeret propyltrimethoxysilan

(vedhæftningsformidler DYNASYLAN[®], type "TRIAMO", handelsprodukt fra Dynamit-Nobel Chemie), i begge tilfælde beregnet på den totale sammensætning.

Resultaterne af vedhæftningsafprøvningen er an-
5 ført i Tabel 1.

20
Tabel 1

Eks- em- 5 pel	Vedhæftnings- formidler (D)	Mængde(D) (vægt%)	Vedhæft- ning efter hærdning	Vedhæft- ning, 12 h, 90% r.f.
			(kg)	(kg)
	1 -	-	1000-1100	25
10	2 γ -Glycidylloxypro- pyltrimethoxysilan	2	1000-1100	50-100
	3 3-Butenyltrietho- xysilan	2	900-1000	25-50
15	4 Monohydrochlorid af N- β -(N-vinyl- benzylamino)ethyl- γ -aminopropyltri- methoxysilan	2	750-1000	150
20	5 N- β -Aminoethyl- γ - aminopropyltri- methoxysilan	1	1000-1100	900-1000
	6 N- β -Aminoethyl- γ - aminopropyltri- methoxysilan	2	1000-1100	900-1000
25	7 N- β -Aminoethyl- γ - aminopropyltri- methoxysilan	3	900-1000	800-900
	8 N-Methyl- γ -aminopro- pyltrimethoxysilan	2	850-950	850-950
30	9 N-Methyl- γ -aminopro- pyltrimethoxysilan	4	1200-1400	1000-1100
10	γ -Aminopropyltrime- thoxysilan	2	1000-1150	750-850
35	11 Triaminomodificeret propyltrimethoxysi- lan ("TRIAMO")	2	1000-1100	500

Eksemplerne 1-11 viser, at der ved tilsætning af N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, γ -aminopropyltrimethoxysilan og det triaminomodificerede propyltrimethoxysilan
5 (vedhæftningsformidler DYNASYLAN[®], type "TRIAMO", fra Dynamit Nobel Chemie) ikke optræder noget eller kun optræder et meget ringe vedhæftningstab efter fugtighedsbelastning, medens der ved tilsætning af andre, kendte silanvedhæftningsformidlere, som f.eks. γ -glycidyl-
10 propyltrimethoxysilan, 3-butenyltriethoxysilan og monohydrochloridet af N- β -(N-vinylbenzylamino)ethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan, iagttages et betydeligt vedhæftningstab ved fugtighedsbelastning.

P A T E N T K R A V

1. Flydende, strålehærdelig overtræksmasse til overtrækning af glasoverflader, indeholdende

5 A) 56 til 89 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én, eventuelt urinstofgruppeholdig, diethylenisk umættet polyurethan,

10 B) 10 til 30 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én ethylenisk umættet monomer,

C) 0,5 til 8 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af mindst én fotoinitiator, samt

15 D) 0,05 til 6 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af en alkoksysilan,

idet summen af komponenterne (A) til (D) andrager 100 vægt%, og

20 E) eventuelt 0,05 til 10 vægt%, beregnet på vægten af overtræksmassen, af sædvanlige hjælpe- og tilsætningsstoffer,

k e n d e t e g n e t ved, at der som komponent (D) anvendes N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan
25 eller γ -aminopropyltrimethoxysilan eller N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller triaminomodificeret propyltrimethoxysilan.

2. Overtræksmasse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den som komponent (D) indeholder
30 0,5 til 2 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan.

3. Overtræksmasse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den som komponent (D) indeholder 2

til 4 vægt%, beregnet på overtræksmassen, af γ -amino-propyltrimethoxysilan.

4. Overtræksmasse ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at den som komponent (D) indeholder 3
5 til 5 vægt% N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan.

5. Overtræksmasse ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at den som komponent (D) indeholder 4
til 6 vægt% triaminomodificeret propyltrimethoxysilan.

6. Overtræksmasse ifølge et vilkårligt af krave-
10 ne 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at monomeren
(B) er N-vinylpyrrolidon og/eller phenoxyethylacrylat
og/eller isobornylacrylat.

7. Overtræksmasse ifølge et vilkårligt af krave-
ne 1 til 6, k e n d e t e g n e t ved, at den yderli-
15 gere indeholder mindst én synergist og/eller sædvanlige
hjælpe- og tilsætningsstoffer.

8. Fremgangsmåde til overtrækning af en glas-
overflade, især overfladen af en optisk glasfiber, ved
hvilken

20

I) en strålehærdelig overtræksmasse påføres, der inde-
holder

A) 56 til 89 vægt%, beregnet på overtræksmassen,
af mindst én, eventuelt urinstofgruppeholdig,
25 diethylenisk umættet polyurethan,

B) 10 til 30 vægt%, beregnet på overtræksmassen,
af mindst én ethylenisk umættet monomer,

30 C) 0,5 til 8 vægt%, beregnet på overtræksmassen,
af mindst én fotoinitiator, samt

D) 0,05 til 6 vægt%, beregnet på overtræksmassen,
af en alkoxysilan,

35

idet summen af komponenterne (A) til (D) andrager
100 vægt%, og

E) eventuelt 0,05 til 10 vægt%, beregnet på vægten af overtræksmassen, af sædvanlige hjælpe- og tilsætningsstoffer,

5 II) overtræksmassen hærdes ved hjælp af UV- eller elektronstråling,

k e n d e t e g n e t ved, at overtræksmassen som komponent (D) indeholder N- β -aminoethyl- γ -aminopropyltri-
10 methoxysilan eller γ -aminopropyltrimethoxysilan eller N-methyl- γ -aminopropyltrimethoxysilan eller triamino-modificeret propyltrimethoxysilan.

9. Optisk glasfiber, k e n d e t e g n e t ved, at den er overtrukket med en overtræksmasse ifølge et
15 vilkårligt af kravene 1 til 7.

10. Anvendelse af den optiske glasfiber ifølge krav 9 som lysbølgeleder.