[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 2/48

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00806806.2

[43]公开日 2002年7月17日

[11]公开号 CN 1359393A

[22]申请日 2000.4.26 [21]申请号 00806806.2
[30]优先权
[32]1999.4.29 [33]US [31]09/301,814
[32]1999.12.30 [33]US [31]09/476,151
[86]国际申请 PCT/US00/11209 2000.4.26
[87]国际公布 WO00/66636 英 2000.11.9
[85]进入国家阶段日期 2001.10.26
[71]申请人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州
[72]发明人 C·K·基恩 E·J·富克斯
G·F·雅各布斯 K·R·琼斯
E·H·乌鲁蒂
M·J·温宁汉姆

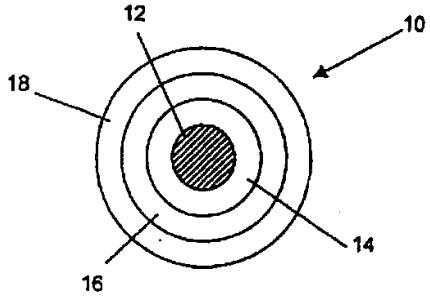
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 陈文青

权利要求书7页 说明书23页 附图页数1页

[54]发明名称 用于光导纤维的涂料组合物

[57]摘要

本发明涉及一种用于涂覆光导纤维(10)的组合物，所述光导纤维包含芯 纤维(12)、包层(14)、内初级涂层(16)和外初级涂层(18)。其中本发明的组 合物包含能聚合的低聚物，适用于控制组合物粘度的单体，和包含含有插在 至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物的粘合促进剂，所述反应性硅 烷独立地为烷氧基硅烷或卤代硅烷。本发明的另一种组合物包含能聚合的低 聚物，适用于控制组合物粘度的单体，包含含反应性硅烷基的化合物的粘合 促进剂，和一种载体。本发明还涉及光导纤维和使用本发明的组合物来制造 光导纤维的方法。



ISSN1008-4274

01.10.26

权 利 要 求 书

1. 一种用于涂覆光导纤维的组合物，它包含：

能聚合的低聚物；

适用于控制所述组合物粘度的单体；和

包含含有插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物的粘合促进剂，所述反应性硅烷独立地选自烷氧基硅烷和卤代硅烷。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述环状结构是烃环状结构或杂环结构。

3. 如权利要求 2 所述的组合物，其中所述环状结构是烃环状结构，所述烃环状结构是芳环和取代的芳环。

4. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述化合物还包含插在环状结构和至少两个反应性硅烷中的至少一个之间的取代基。

5. 如权利要求 4 所述的组合物，其中所述取代基选自亚烷基、杂基团、杂亚烷基、氧、氮、硫、磷、硒、钛、锆和硅。

6. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述至少两个反应性硅烷独立地为二烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷或三卤代硅烷。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述化合物选自二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯和二(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯。

8. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述粘合促进剂在组合物中的用量约为 0.1-10 pph。

9. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述低聚物是烯键式不饱和低聚物，其在组合物中的用量约为 10-90 重量%。

10. 如权利要求 9 所述的组合物，其中所述烯键式不饱和低聚物选自聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚酯聚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚脲氨酯丙烯酸酯低聚物、聚醚丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、聚脲丙烯酸酯低聚物、环氧丙烯酸酯低聚物、氢化的聚丁二烯低聚物、以三(羟乙基)异氰脲酸酯为基的丙烯酸酯低聚物、(甲基)丙烯酸化的丙烯酸类低聚物和它们的混合物。

11. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述单体是烯键式不饱和单体，其在组合物中的用量约为 10-90 重量%。

12. 如权利要求 11 所述的组合物，其中所述烯键式不饱和单体选自丙烯

酸月桂酯、乙氧基化壬基酚丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十三烷酯、丙烯酸苯氧基缩水甘油酯、丙烯酸月桂氧基缩水甘油酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸十八烷酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯和它们的混合物。

13. 如权利要求 1 所述的组合物，它还包含聚合引发剂。

14. 如权利要求 1 所述的组合物，它还包含选自稳定剂、抗氧化剂、催化剂、共聚单体、润滑剂、低分子量非交联树脂和它们混合物的添加剂。

15. 一种组合物，它包含：

能聚合的低聚物；

适用于控制所述组合物粘度的单体；

包含含反应性硅烷的化合物的粘合促进剂；和

载体。

16. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述载体是反应性表面活性剂。

17. 如权利要求 16 所述的组合物，其中所述反应性表面活性剂是聚烷氧基聚硅氧烷。

18. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述载体在所述组合物中的用量约为 0.01-5 pph。

19. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述化合物包含插在至少两个反应性硅烷之间的环状、直链或支链结构，所述反应性硅烷独立地选自烷氧基硅烷和卤代硅烷。

20. 如权利要求 19 所述的组合物，其中所述化合物包含插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构，所述环状结构是烃环状结构或杂环结构。

21. 如权利要求 20 所述的组合物，其中所述环状结构包含烃环状结构，所述烃环状结构是芳环和取代的芳环。

22. 如权利要求 19 所述的组合物，其中所述化合物包含插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构，所述化合物还包含插在所述环状结构和至少两个反应性硅烷中的至少一个之间的取代基。

23. 如权利要求 22 所述的组合物，其中所述取代基选自亚烷基、杂基团、杂亚烷基、氧、氮、硫、磷、硒、钛、锆和硅。

24. 如权利要求 19 所述的组合物，其中所述至少两个反应性硅烷独立地为二烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷或三卤代硅烷。

25. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述化合物选自二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯和二(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯。

26. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述粘合促进剂在组合物中的用量约为 0.1-10 pph。

27. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述低聚物是烯键式不饱和丙烯酸酯低聚物，其在组合物中的用量约为 10-90 重量%。

28. 如权利要求 27 所述的组合物，其中所述烯键式不饱和低聚物选自聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚酯聚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚脲氨酯丙烯酸酯低聚物、聚醚丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、聚脲丙烯酸酯低聚物、环氧丙烯酸酯低聚物、氢化的聚丁二烯低聚物、以三(羟乙基)异氰脲酸酯为基的丙烯酸酯低聚物、(甲基)丙烯酸化的丙烯酸类低聚物和它们的混合物。

29. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述单体是烯键式不饱和单体，其在组合物中的用量约为 10-90 重量%。

30. 如权利要求 29 所述的组合物，其中所述烯键式不饱和单体选自丙烯酸月桂酯、乙氧基化壬基酚丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十三烷酯、丙烯酸苯氧基缩水甘油酯、丙烯酸月桂氧基缩水甘油酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸十八烷酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯和它们的混合物。

31. 如权利要求 15 所述的组合物，它还包含聚合引发剂。

32. 如权利要求 19 所述的组合物，它还包含选自稳定剂、抗氧化剂、催化剂、共聚单体、润滑剂、低分子量非交联树脂和它们混合物的添加剂。

33. 一种光导纤维，它包含：

玻璃纤维；和

包封所述玻璃纤维的初级涂层，所述初级涂层是可聚合组合物的固化产物，所述组合物包含粘合促进剂，该促进剂包含含有插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物，所述反应性硅烷独立地选自烷氧基硅烷和卤代硅烷。

34. 如权利要求 33 所述的光导纤维，当长期与约 20-65℃的水接触时，在每分米所述光导纤维上，所述光导纤维在所述初级涂层和所述玻璃纤维之间出现小于 10 个微小脱层。

35. 如权利要求 34 所述的光导纤维，其中在每分米所述光导纤维上，所

述光导纤维在所述初级涂层和所述玻璃纤维之间不出现微小脱层。

36. 如权利要求 33 所述的光导纤维，其中所述化合物选自二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯和二(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯。

37. 如权利要求 33 所述的光导纤维，其中所述粘合促进剂在所述可聚合组合物中的用量约为 0.1-10 pph。

38. 如权利要求 33 所述的光导纤维，其中所述可聚合组合物还包含：

能聚合的烯键式不饱和低聚物和适用于控制所述组合物粘度的烯键式不饱和单体。

39. 如权利要求 38 所述的光导纤维，其中所述烯键式不饱和低聚物选自聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚酯聚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚脲氨酯丙烯酸酯低聚物、聚醚丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、聚脲丙烯酸酯低聚物、环氧丙烯酸酯低聚物、氢化的聚丁二烯低聚物、以三(羟乙基)异氰脲酸酯为基的丙烯酸酯低聚物、(甲基)丙烯酸化的丙烯酸类低聚物和它们的混合物。

40. 如权利要求 38 所述的光导纤维，其中所述烯键式不饱和单体选自丙烯酸月桂酯、乙氧基化壬基酚丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十三烷酯、丙烯酸苯氧基缩水甘油酯、丙烯酸月桂氧基缩水甘油酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸十八烷酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯和它们的混合物。

41. 一种光导纤维，它包含：

玻璃纤维；和

包封所述玻璃纤维的初级涂层，所述初级涂层是可聚合组合物的固化产物，所述组合物包含：

载体；和

包含含反应性硅烷的化合物的粘合促进剂。

42. 如权利要求 41 所述的光导纤维，当长期与约 20-65℃的水接触时，在每分米所述光导纤维上，所述光导纤维在所述初级涂层和所述玻璃纤维之间出现小于 10 个微小脱层。

43. 如权利要求 42 所述的光导纤维，其中在每分米所述光导纤维上，所述光导纤维在所述初级涂层和所述玻璃纤维之间不出现微小脱层。

44. 如权利要求 41 所述的光导纤维，其中所述化合物选自二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯和二(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯。

45. 如权利要求 41 所述的光导纤维，其中所述载体是反应性表面活性剂。

46. 如权利要求 45 所述的光导纤维，其中所述反应性表面活性剂是聚烷氧基聚硅氧烷。

47. 如权利要求 41 所述的光导纤维，其中所述可聚合组合物还包含：

能聚合的烯键式不饱和低聚物和适用于控制所述组合物粘度的烯键式不饱和单体。

48. 如权利要求 47 所述的光导纤维，其中所述烯键式不饱和低聚物选自聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚酯聚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚脲氨酯丙烯酸酯低聚物、聚醚丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、聚脲丙烯酸酯低聚物、环氧丙烯酸酯低聚物、氢化的聚丁二烯低聚物、以三(羟乙基)异氰脲酸酯为基的丙烯酸酯低聚物、(甲基)丙烯酸化的丙烯酸类低聚物和它们的混合物。

49. 如权利要求 47 所述的光导纤维，其中所述烯键式不饱和单体选自丙烯酸月桂酯、乙氧基化壬基酚丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十三烷酯、丙烯酸苯氧基缩水甘油酯、丙烯酸月桂氧基缩水甘油酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸十八烷酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、以三(羟乙基)异氰脲酸酯为基的丙烯酸酯低聚物、(甲基)丙烯酸化的丙烯酸类低聚物和它们的混合物。

50. 一种制造光导纤维的方法，它包括：

提供玻璃纤维；

用可聚合的初级组合物涂覆玻璃纤维，所述组合物包含粘合促进剂，该促进剂包含含有插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物，所述反应性硅烷独立地选自烷氧基硅烷和卤代硅烷；和

在足以能在玻璃纤维上形成初级涂层的条件下聚合组合物。

51. 如权利要求 50 所述的方法，它还包括：

在初级可聚合的组合物或初级涂层上用次级可聚合的组合物涂覆玻璃纤维。

52. 如权利要求 51 所述的方法，其中初级和次级可聚合的组合物中的一种或两种是可光聚合的。

53. 如权利要求 51 所述的方法，其中用次级可聚合的组合物对玻璃纤维进行所述涂覆，随后进行所述聚合，这样所述聚合就使初级可聚合的组合物和次级可聚合的组合物同时进行聚合。

54. 如权利要求 51 所述的方法，其中在所述聚合之后用次级可聚合的组

合物对玻璃纤维进行所述涂覆，所述方法还包括：在将次级可聚合的组合物施涂到玻璃纤维上之后使其聚合。

55. 如权利要求 51 所述的方法，其中化合物选自二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯和二(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯。

56. 如权利要求 51 所述的方法，其中初级可聚合的组合物还包含：

能聚合的烯键式不饱和低聚物和适用于控制初级可聚合组合物的粘度的烯键式不饱和单体。

57. 一种制造光导纤维的方法，它包括：

提供玻璃纤维；

用初级可聚合的组合物涂覆玻璃纤维，所述组合物包含载体和包含含反应性硅烷的化合物的粘合促进剂；和

在足以能在玻璃纤维上形成初级涂层的条件下聚合组合物。

58. 如权利要求 57 所述的方法，它还包括：

在初级可聚合的组合物或初级涂层上用次级可聚合的组合物涂覆玻璃纤维。

59. 如权利要求 58 所述的方法，其中初级和次级可聚合的组合物中的一种或两种是可光聚合的。

60. 如权利要求 58 所述的方法，其中用次级可聚合的组合物对玻璃纤维进行所述涂覆，随后进行所述聚合，这样所述聚合就使初级可聚合的组合物和次级可聚合的组合物同时进行聚合。

61. 如权利要求 58 所述的方法，其中在所述聚合之后用次级可聚合的组合物对玻璃纤维进行所述涂覆，所述方法还包括：在将次级可聚合的组合物施涂到玻璃纤维上之后使其聚合。

62. 如权利要求 57 所述的方法，其中化合物选自二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯和二(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯。

63. 如权利要求 57 所述的方法，其中载体是反应性表面活性剂。

64. 如权利要求 63 所述的方法，其中反应性表面活性剂是聚烷氧基聚硅氧烷

65. 如权利要求 57 所述的方法，其中初级可聚合的组合物还包含：

能聚合的烯键式不饱和低聚物和适用于控制初级可聚合组合物的粘度的烯键式不饱和单体。

66. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述载体是增粘剂。

67. 如权利要求 66 所述的组合物，其中所述增粘剂在所述组合物中的用量约为 0.01-10 pph。

68. 如权利要求 66 所述的组合物，其中所述增粘剂是枞酸酯。

69. 如权利要求 66 所述的组合物，其中所述粘合促进剂是聚(烷氧基)硅烷。

70. 如权利要求 69 所述的组合物，其中所述聚(烷氧基)硅烷是二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯。

71. 如权利要求 70 所述的组合物，其中所述聚(烷氧基)硅烷在所述组合物中的用量约为 0.1-10 pph。

72. 如权利要求 41 所述的光导纤维，其中所述载体是增粘剂。

73. 如权利要求 72 所述的光导纤维，其中所述载体是枞酸酯。

74. 如权利要求 72 所述的光导纤维，其中所述粘合促进剂是聚(烷氧基)硅烷。

75. 如权利要求 57 所述的方法，其中载体是增粘剂。

76. 如权利要求 75 所述的方法，其中载体是增粘剂，增粘剂是枞酸酯。

77. 如权利要求 75 所述的方法，其中粘合促进剂是聚(烷氧基)硅烷。

78. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述载体是选自反应性表面活性剂、非反应性表面活性剂、多元醇、两性化合物和它们混合物中的一种。

79. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述载体是选自增粘剂、丙烯酸化的硅氧烷、聚烷氧基硅氧烷和丙烯酸化的聚烷氧基硅氧烷的化合物。

80. 如权利要求 15 所述的组合物，其中所述载体是选自枞酸酯、聚(环氧乙烷-共聚-1,2-环氧丙烷)、丙烯酸化的硅氧烷和聚烷氧基聚硅氧烷的化合物。

说　　明　　书

用于光导纤维的涂料组合物

相关申请的相互参考

本申请是 1999 年 4 月 29 日申请的美国专利申请 No.09/301,814 的部分延续，所述美国申请的内容是依据并且其全部在此参考引用，在此要求依据 35 U.S.C.§120 的优先权利益。

发明的领域

本发明涉及用于光导纤维的涂料组合物，用这种涂料制得的光导纤维，和制造含有这种涂料的光导纤维的方法。

发明的背景

光导纤维在通讯领域中起着越来越重要的作用，它经常用来代替现有的铜导线。这种趋势对局域网(即家用纤维)造成显著的影响，局域网所用光导纤维会有更大的增长。当建立局域纤维网以数据、音频和视频信号的形式将更大量的信息传送到住宅和商业使用者时，预期在局域环路电话和电缆 TV 服务中对光导纤维的使用有进一步增长。另外，在家庭和用于国内数据、声音和电视通讯的商业中开始使用光导纤维并且预期这种使用还会增长。

在局域网中使用的纤维直接暴露在苛刻的条件下(包括极端的温度和湿度极限)。由于已有的涂料在这种不利的条件下性能不好，故需要开发较高性能的涂料以适应纤维使用时的宽而可变的温度和湿度条件。具体来说，这些涂料具有热、氧化和水解稳定性，这种稳定性足以保护包封的纤维能长期使用(即约二十五年或更长的时间)。

光导纤维一般包含玻璃芯和至少两层涂层，即初级(或内)涂层和次级(或外)涂层。将初级涂层直接施涂到玻璃纤维上，固化时形成了一种包封玻璃纤维的柔软、弹性和柔顺的材料。初级涂层起缓冲垫的作用，以便在纤维受到弯曲、捆绑或缠绕时缓冲和保护玻璃纤维芯。在处置过程中对光导纤维施加的应力可能会诱发纤维的微弯曲，并使将要通过纤维的光发生衰减，从而导致低效率的信号传输。次级涂层施涂在初级涂层上，它作为坚韧的保护外层，

在加工和使用过程中防止对玻璃纤维造成损害。

某些特性对初级涂层是需要的，而另一些特性对次级涂层是需要的。初级涂层的模量必须足以低至容易地解轻加在纤维上的应力来缓冲和保护纤维，所述应力会诱发微弯曲并导致信号传输效率低。在纤维的整个使用期内都必须保持这种缓冲效应。

由于初级涂层与次级涂层之间的热膨胀性的差异，初级涂层玻璃化转变温度(Tg)还必须比可预知的最低使用温度低。这就使初级涂层在整个使用温度的范围内保持弹性，促进玻璃纤维和次级涂层之间热膨胀系数的差异。

对初级涂层来说，重要的是其折射率要与包层(cladding)的折射率不同(即更高)。这样就可在包层和初级涂层之间造成折射率差，使错误的光信号从玻璃芯折射掉。

最后，初级涂层在热和水解老化的过程中必须保持对玻璃纤维的适当粘合性，但在拼接时仍能从其上剥离下来。抗湿性是主要的，因为水分也会影响初级涂层对玻璃的粘合。粘合性差会导致微弯曲和/或各种尺寸上的脱层，这些都是引起光导纤维衰减的重要缘由。

为了在热和水解老化，尤其是在高温和高湿使用的过程中提供适当的粘合性，许多初级涂层组合物都包括粘合促进剂，所述促进剂尤其在湿环境下能促进初级涂层对玻璃纤维的粘合。许多合适的粘合促进剂在已有技术中已有描述，它们包括酸官能材料和有机官能硅烷。其中，以有机官能硅烷为佳，因为这种硅烷的腐蚀性较小，并且加有这种硅烷的涂层往往能更好地保持其粘合性。在已有技术中描述过的合适的有机官能硅烷通常包括氨基官能硅烷、巯基官能硅烷、甲基丙烯酸酯官能硅烷、丙烯酰氨基官能硅烷、烯丙基官能硅烷、乙烯基官能硅烷和丙烯酸酯官能硅烷。有机官能硅烷的例子披露于Shustack 的美国专利 5,146,531 中。

尽管在已有技术中使用了粘合促进剂，但仍然需要改进的粘合促进剂和改进的用于玻璃纤维的涂料组合物。本发明就涉及克服已有技术中的这种缺陷。

发明的概述

本发明的一个方面涉及一种用于涂覆光导纤维的组合物。本发明的第一种组合物包含能聚合的低聚物、适用于控制组合物粘度的单体和包含含有插

在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物的粘合促进剂，所述反应性硅烷独立地为烷氧基硅烷或卤代硅烷。本发明的第二种组合物包含能聚合的低聚物、适用于控制组合物粘度的单体、包含含反应性硅烷的化合物的粘合促进剂和载体。

本发明的另一个方面涉及一种光导纤维。本发明的第一种光导纤维包含玻璃纤维和包封玻璃纤维的初级涂层。这种初级涂层是可聚合组合物的固化产物，所述组合物包含粘合促进剂，该促进剂包含含有插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物，所述反应性硅烷独立地为烷氧基硅烷或卤代硅烷。本发明的第二种光导纤维也包含玻璃纤维和包封玻璃纤维的初级涂层。这种初级涂层是可聚合组合物的固化产物，所述组合物包含载体和包含含反应性硅烷的化合物的粘合促进剂。

本发明的再一个方面涉及一种制造本发明光导纤维的方法。本发明的一种方法包括提供玻璃纤维，用初级可聚合的组合物涂覆玻璃纤维，所述组合物包含粘合促进剂，该促进剂包含含有插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物，所述反应性硅烷独立地为烷氧基硅烷或卤代硅烷，在有效地能在玻璃纤维上形成初级涂层的条件下聚合组合物。本发明的另一种方法包括提供玻璃纤维，用初级可聚合的组合物涂覆玻璃纤维，所述组合物包含载体和包含含反应性硅烷的化合物的粘合促进剂，在有效地能在玻璃纤维上形成初级涂层的条件下聚合组合物。

通过使用本发明的初级涂料组合物，所述组合物包含(1)粘合促进剂，该促进剂包含含有插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物，所述反应性硅烷独立地为烷氧基硅烷或卤代硅烷，所述组合物或包含(2)载体和粘合促进剂的组合，所述粘合促进剂包含含反应性硅烷的化合物，就可以提高初级涂层在光导纤维上的粘合性，尤其是初级涂层的湿粘合性。这样就可以减少或消除脱层现象的发生。而且，可以提高光导纤维的使用寿命，并且可以在光导纤维的使用期内保持高质量的信号传输(即最小的衰减)。

附图的简要说明

图 1 是本发明光导纤维的横截面图。

发明的详细描述

本发明的一个方面涉及一种用于涂覆光导纤维的组合物。该组合物包含能聚合的低聚物、适用于控制组合物粘度的单体和包含含有插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物的粘合促进剂，所述反应性硅烷独立地为烷氧基硅烷或卤代硅烷。

环状结构可以是烃环状结构或杂环结构或其组合。烃环状结构和杂环结构可以是单环、稠合环或多环结构，它们可以带有或不带有烃或杂取代基。合适的烃环状结构包括，但不局限于每个环状结构中较好含有 3-10 个，更好含有 5-6 个碳原子的环烷烃；每个环状结构中较好含有 3-10 个，更好含有 5-6 个碳原子的环烯烃；每个环状结构中较好含有 3-10 个，更好含有 5-6 个碳原子的环烷二烯；取代的脂族环；芳环和取代的芳环。烃环状结构较好是芳环或取代的芳环。烃环状结构的例子包括，但不局限于苯、萘、环己烷、环己烯等。合适的杂环结构包括那些在环结构中含有氧、氮、硫或磷杂原子的结构。杂环结构的例子包括，但不局限于吡啶、吡咯、咪唑、吲哚、嘧啶、吡咯烷、哌啶、呋喃、噻吩等。

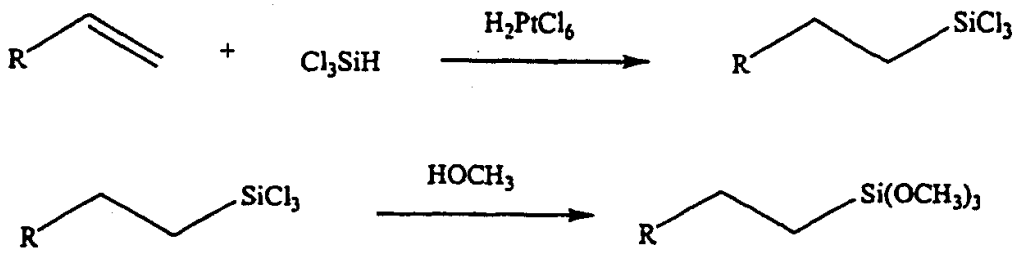
至少两个反应性硅烷可以独立地为烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷或任何其它合适的聚烷氧基硅烷、卤代硅烷、二卤代硅烷或三卤代硅烷。至少两个反应性硅烷较好独立地为二烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷或三卤代硅烷。合适的烷氧基硅烷、聚烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷包含独立地含有 1-6 个碳原子的烷氧基。较好的卤代硅烷是氯代硅烷，更好是三氯硅烷。

化合物也可以包含插在环状结构和至少两个烷氧基硅烷中的一个(或多个)之间的取代基。合适的取代基包括含 1-12 个碳原子的直链亚烷基；含 1-12 个碳原子的支链亚烷基；含杂基团的直链和支链亚烷基；包括但不限于氧、氮、硫、磷、硒、钛、锆和硅的杂基团。

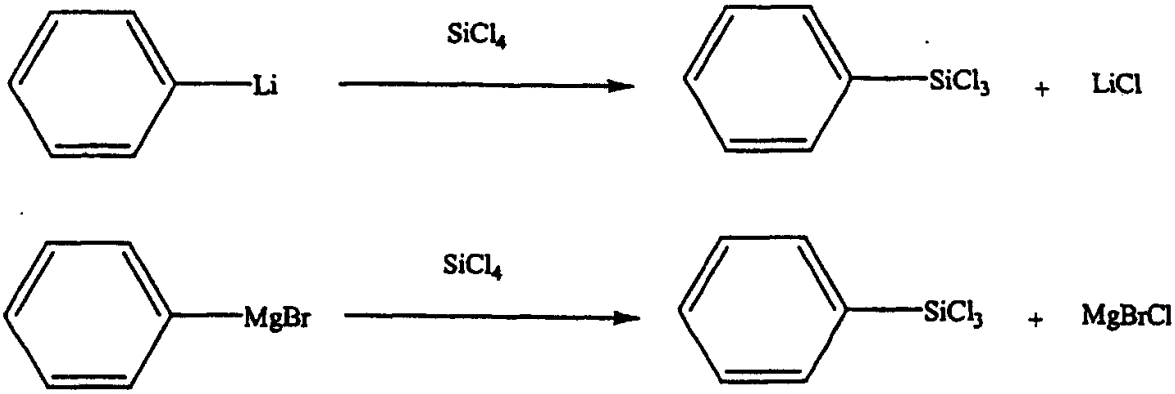
有机官能硅烷可以采用多种方法合成，一些方法披露于 Plueddemann 的硅烷偶合剂第 2 版(第 2 章)，Plenum Press，纽约(1991)，Arkles 的 Chemtech，7:766-778(1977)，Plueddemann 的甲硅烷基化的表面(第 2 章)，Leyden and Collins,Eds.，内地大分子专论，第 7 卷，Gordon and Breach Science Publishers，纽约(1978)，以及 Barton 等的硅基聚合物科学：一个全面的资源(第 1 章)，Zeigler and Gordon Fearon, Eds.，在化学 224 上的进步，美

国化学学会，华盛顿,DC，(1989)，所有这些文献的内容在此参考引用。任何其它已知的合成方案也可以用来制备本发明组合物所用的粘合促进剂。

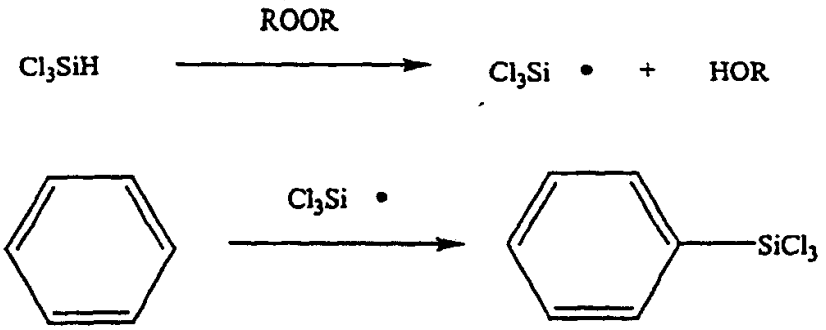
一种最常用的制备有机官能硅烷的方法是通过对烯烃进行硅氢化(hydrosilation)。如下面反应流程所示，硅氢化包括在催化剂如氯铂酸 H_2PtCl_6 存在下，在烯烃双键上加入三官能硅烷(如三氯硅烷)，产生有机官能三氯硅烷。随后用适当的醇对有机官能三氯硅烷进行处理，产生有机官能三烷氧基硅烷。再用甲醇和合适的反式酯化催化剂完成随后的三氯硅烷转变成三甲氧基硅烷。



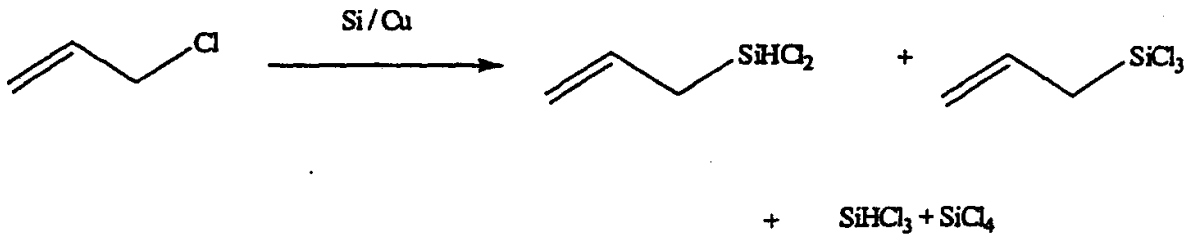
按另一种方法，有机金属物质或常用的 Grignard 试剂与 $SiCl_4$ 的反应产生有机官能三氯硅烷，其过程如下面反应流程所示。有机金属反应物可以是脂族或芳族的，并可以包含各种连接的官能团。再用适当的醇对有机官能三氯硅烷进行随后的处理，产生有机官能三烷氧基硅烷。



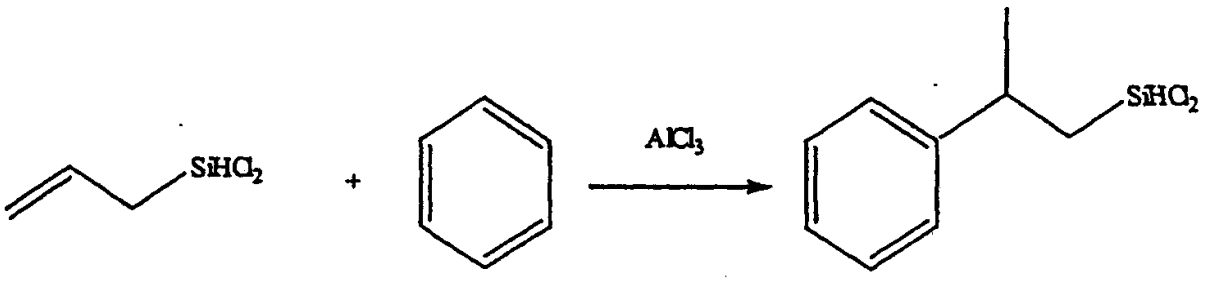
制备有机官能硅烷的再一种方法是通过自由基法。可以在自由基形成物质如有机过氧化物存在下从三氯硅烷制得三氯甲硅烷基自由基。这种方法如下述反应流程所示，其中苯基三氯硅烷是从苯和三氯硅烷制得的。三氯甲硅烷基自由基可按自由基组合反应机理与多种物质进行反应。



直接合成有机硅烷的路线如下所示。例如，在铜金属存在下用 HCl 和硅处理 1-氯-2-丙烯，产生各种产物，包括有机官能二氯硅烷和有机官能三氯硅烷。



再一种方法包括将不饱和硅烷偶合成芳族化合物，这可以通过下述反应流程所示的 Freidel-Crafts 烷基化完成。例如，用强的路易斯酸催化剂如氯化铝将烷基二氯硅烷偶合成苯。



较好的化合物包括二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯和二(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯。二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯可购自 Gelest(Tellytown, PA)和 United Chemical Technologies, Inc.(Bristol, PA)。可以用乙醇与二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯经反式酯化合成制得二(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯。

本文所用的具体组分的重量百分数是指加到不包括粘合促进剂和其它添加剂的整体组合物中的量。加到整体组合物中以制得本发明组合物的粘合促进剂和各种其它添加剂的量以每百份的份数(pph)(parts per hundred)列出。例如，低聚物、单体和光引发剂组合起来形成整体组合物，这些组分的总重量百分数等于 100%。在这种整体组合物中加入一定量的粘合促进剂，例如 1.0 pph，超过 100 重量%的整体组合物。

粘合促进剂的用量较好约为 0.1-10 pph，更好约为 0.25-4 pph，最好约为 0.5-3 pph。

本发明涂料组合物的主要组分是低聚物。低聚物较好是烯键式不饱和低聚物，更好是(甲基)丙烯酸酯低聚物。(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在这种低聚物中的(甲基)丙烯酸酯端基可以由单羟基聚(甲基)丙烯酸酯封端组分，或由单(甲基)丙烯酸酯封端组分如丙烯酸 2-羟乙酯以已知的方式获得。

氨基甲酸酯低聚物通常可以通过将脂族或芳族二异氰酸酯与二羟基聚醚或聚酯(最典型的是聚氧化烯基二醇如聚乙二醇)进行反应获得。这种低聚物一般具有 4-10 个氨基甲酸酯基，并且具有高的分子量如 2000-8000。然而，也可以使用分子量在 500-2000 范围内的较低分子量的低聚物。Coady 等的美国专利 4,608,409 和 Bishop 等的美国专利 4,609,718 详细地描述了这种合成，此两专利的内容在此参考引用。

当需要使用抗湿性的低聚物时，它们可以按类似的方式合成，不同的是避免使用极性聚醚或聚酯二醇，而宜采用主要为饱和和非极性的脂族二醇。这些二醇包括例如含 2-250 个碳原子的链烷二醇或亚烷基二醇，这些二醇较好是基本上不含醚或酯基。在这些体系中获得的低聚物的粘度和分子量的范围与在不饱和、极性低聚物体系中获得的相类似，这样其粘度和涂覆性能就可以基本上保持不变。降低这些涂料中的氧含量对降低涂料与涂覆玻璃纤维表面的粘合性影响不大，是可接受的。

众所周知，只要在合成过程中用二胺或多胺取代二醇或多醇就可以将聚脲组分加到由这些方法制得的低聚物中。在本发明的涂料体系中少量聚脲组分的存在不会对涂覆性能造成不利，只要在合成中使用的二胺或多胺是足够非极性和饱和的，避免了损害体系的抗湿性。

这样，本发明的涂料组合物较好包含至少一种烯键式不饱和低聚物，尽管在组合物中可以加入一种以上的低聚物组分。低聚物的用量较好约为 10-90 重量%，更好约为 35-75 重量%，最好约为 40-65 重量%。

合适的烯键式不饱和低聚物包括聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物(例如购自 Sartomer Company, Inc.(West Chester,PA)的 CN986 和购自 Bomar Specialty Co.(Winstead,CT)的 BR3731 和 STC3-149)、以三(羟乙基)异氰脲酸酯为基的丙烯酸酯低聚物、(甲基)丙烯酸化的丙烯酸类低聚物、聚酯型聚氨酯丙烯酸

酯低聚物(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 CN966 和 CN973 以及购自 Bomar Specialty Co.的 BR7432)、聚脲氨酯丙烯酸酯低聚物(例如在 Zimmerman 等的美国专利 4,690,502 和 4,798,852、Bishop 的美国专利 4,609,718 和 Bishop 等的美国专利 4,629,287 中披露的低聚物，所有这些专利的内容在此参考引用)、聚醚丙烯酸酯低聚物(例如购自 Rahn AG(Zurich, Switzerland)的 Genomer 3456)、聚酯丙烯酸酯低聚物(例如购自 UCB Radcure(Atlanta, GA)的 Ebecryl 80、584 和 657)、聚脲丙烯酸酯低聚物(例如在 Zimmerman 等的美国专利 4,690,502 和 4,798,852、Bishop 的美国专利 4,609,718 和 Bishop 等的美国专利 4,629,287 中披露的低聚物，所有这些专利的内容在此参考引用)、环氧丙烯酸酯低聚物(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 CN120 和购自 UCB Radcure 的 Ebecryl 3201 和 3604)、氢化聚丁二烯低聚物(例如购自 Echo Resins and Laboratory(Versailles, MO)的 Echo Resin MBNX)、和它们的混合物。

除了低聚物组分外，本发明的涂料组合物一般也包含单体组分。单体较好是烯键式不饱和单体，更好是(甲基)丙烯酸酯单体。一般来说，合适的单体是由其获得的均聚物的玻璃化转变温度(Tg)至多约为 20℃，较好至多约为 10℃的单体。通常将分子量较低(即约 120-600)的液体(甲基)丙烯酸酯官能单体加到配方中，以提供可用常规液体涂覆设备施涂涂料组合物所需的流动性。在这些体系中典型的丙烯酸酯官能液体包括单官能和多官能丙烯酸酯(即含有两个或多个丙烯酸酯官能团的单体)。这些多官能丙烯酸酯的例子是含有两个官能团的二官能丙烯酸酯；含有三个官能团的三官能丙烯酸酯；和含有四个官能团的四官能丙烯酸酯。也可以使用单官能和多官能甲基丙烯酸酯。

当需要使用抗湿型的组分时，依据其与所选抗湿性低聚物的相容性来选择单体组分。不是所有这些液体单体都能成功地与抗湿的低聚物共混和共聚合的，因为这种低聚物是高度非极性的。为了达到令人满意的涂覆相容性和抗湿性，最好使用主要包含饱和脂族单或二丙烯酸酯单体或烷氧基丙烯酸酯单体的液体丙烯酸酯单体组分。

这样，组合物较好包含至少一种烯键式不饱和单体，尽管可以在组合物中加入一种以上的单体。烯键式不饱和单体的用量较好约为 10-90 重量%，更好约为 20-60 重量%，最好约为 25-45 重量%。

合适的烯键式不饱和单体包括丙烯酸月桂酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR335、购自 CPS Chemical Co.(Old Bridge, NJ)的 Ageflex FA12 和

购自 Henkel(Ambler, PA)的 Photomer 4812)、乙氧基化壬基酚丙烯酸酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR504 和购自 Henkel 的 Photomer 4003)、丙烯酸苯氧基乙酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR339、购自 CPS Chemical Co.的 Ageflex PEA 和购自 Henkel 的 Photomer 4035)、丙烯酸异辛酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR440 和购自 CPS Chemical Co.的 Ageflex FA8)、丙烯酸十三烷酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR489)、丙烯酸苯氧基缩水甘油酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 CN131)、丙烯酸月桂氧基缩水甘油酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 CN130)、丙烯酸异冰片酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR506 和购自 CPS Chemical Co.的 Ageflex IBOA)、丙烯酸四氢糠酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR285)、丙烯酸十八烷酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR257)、丙烯酸异癸酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR395 和购自 CPS Chemical Co.的 Ageflex FA10)、丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯(例如购自 Sartomer Company, Inc.的 SR256)和它们的混合物。

众所周知，光导纤维涂料组合物也可以包含聚合引发剂，所述引发剂在将组合物施涂到玻璃纤维上之后会使组合物发生聚合(即固化)。适用于本发明初级涂料组合物的聚合引发剂包括热引发剂、化学引发剂、电子束引发剂和光引发剂。特别好的是光引发剂。对于大部分丙烯酸酯基的涂料配方，较好的常规光引发剂如已知的酮类光引发和/或氧化膦添加剂。当用于本发明的组合物时，光引发剂的用量要足以发生快速的紫外固化。一般来说，其用量约为 0.5-10.0 重量%，更好约为 1.5-7.5 重量%。

当使用少量，但足以引起辐射固化的光引发剂时，其固化速度必须合适，不会使涂料组合物发生早期胶凝。合适的固化速度是足以使涂料基本上固化的任何速度。由剂量对模量作图可知，对于涂层厚度约为 25-35 μm 来说固化速度例如小于 1.0 J/cm^2，较好小于 0.5 J/cm^2。

合适的光引发剂包括 1-羟基环己基苯基酮(例如购自 Ciba Specialty Chemical(Hawthorne, NY)的 Irgacure 184)、(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦(例如购自 Ciba Specialty Chemical 的 Irgacure 1800、1850 和 1700 的商品共混物)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(例如购自 Ciba Specialty Chemical 的 Irgacure 651)和它们的混合物。

除了上述组分外，本发明的初级涂料组合物还可以任选地包含任何数量

的添加剂，例如反应稀释剂、抗氧化剂、催化剂、润滑剂、共聚单体、低分子量非交联树脂和稳定剂。某些添加剂(例如链转移剂)可用来控制聚合过程，从而影响由初级涂料组合物制得的聚合产物的物理性能(如模量、玻璃化转变温度)。其它的添加剂则会影响初级涂料组合物的聚合产物的完整性(例如保护其免于解聚或氧化降解)。

较好的催化剂是锡催化剂，它用于催化在某些低聚物组分中氨基甲酸酯键的形成。不管催化剂是保持作为低聚物组分的添加剂或将附加量的催化剂加到本发明的组合物中，存在的催化剂都可用于稳定组合物中的低聚物组分。

较好的抗氧化剂是硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基)-4-羟基氢化肉桂酸酯(例如购自 Ciba Specialty Chemical 的 Irganox 1035)。

较好的共聚单体是购自 International Specialty Products(Wayne, NJ)的极性单体 N-乙烯基-吡咯烷酮。

本发明的另一个方面涉及一种组合物，该组合物包含能聚合的低聚物、适用于控制组合物粘度的单体、包含含反应性硅烷的化合物的粘合促进剂和一种载体。

载体较好是作为载体表面活性剂或两性(ambiphilic)反应性或非反应性表面活性剂的载体。特别好的是部分溶于或不溶于组合物的反应性表面活性剂。在不受特定理论束缚的情况下，作为反应性表面活性剂的载体与含反应性硅烷的化合物相互作用时，将这种化合物沉积到玻璃纤维上并进行反应。载体的用量较好约为 0.01-10 pph，更好约为 0.25-3 pph。

合适的载体，更具体地说作为反应性表面活性剂的载体包括聚烷氧基聚硅氧烷。较好的载体是以商品名 Tegorad 2200 购自 Goldschmidt Chemical Co.(Hopewell,VA)和 Goldschmidt Chemical Co.的反应性表面活性剂 Tegorad 2700(丙烯酸化的硅氧烷)。

其它类型的合适载体是多元醇和非反应性表面活性剂。合适的多元醇和非反应性表面活性剂的例子包括购自 Lyondel(以前称为 Arco Chemicals), Newtowne Square, Pennsylvania 的多元醇 Aclaim 3201(聚(环氧乙烷-共聚-1,2-环氧丙烷))，Goldschmidt Chemical Co.的非反应性表面活性剂 Tegoglide 435(聚烷氧基-聚硅氧烷)。多元醇或非反应性表面活性剂的用量较好约为 0.01-10 pph。

合适的载体也可以是两性分子。两性分子是包含亲水和疏水链段的分子。

疏水链段也可说成是亲油(亲脂肪/油的)链段。增粘剂是这种两性分子的一个例子。增粘剂是可以改进与时间敏感的聚合物产物的流变性能的分子。通常，增粘添加剂会使聚合物产物在较高的应变速率或剪切速率下变得较刚性，并使聚合物产物在低的应变速率或剪切速率下变得较柔软。增粘剂是一种常用于粘合剂工业的添加剂，它能提高涂覆能力，以便与施涂上涂料的物体产生粘结。关于增粘剂和增粘剂树脂的其他背景，在此参考引用压敏粘合剂技术手册，第 3 版，(Warwick, RI)(1999)，参见其中的第 36、37、57-61、169、173、174 和 609-631 页。

较好的增粘剂可以分成萜烯基树脂、苯并呋喃基树脂、石油树脂、氢化石油树脂、苯乙烯树脂、酚树脂或松香基树脂。增粘剂较好的是非环氧化的。松香基树脂包括未改性的松香(例如木材、树胶或浮油)和松香衍生物。松香基树脂可以按其松香酸分类，所述松香酸是枞酸或海松酸，以枞酸型松香为佳。松香衍生物包括聚合松香、歧化松香、氢化松香和酯化松香。这种松香衍生物的代表性例子包括浮油、树胶松香、木松香的季戊四醇酯，或它们的混合物。

萜烯基树脂包括α-蒎烯、β-蒎烯、二聚戊烯(dipentel)、苧烯、月桂烯、冰片烯和茨烯树脂，和用苯酚改性这些萜烯基树脂获得的苯酚改性萜烯基树脂。

苯并呋喃基树脂例如包括苯并呋喃-茚树脂和苯酚改性的苯并呋喃-茚树脂。

石油和氢化石油树脂包括脂族石油树脂，脂环族石油树脂，使用苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、茚、甲基茚、丁二烯、异戊二烯、戊间二烯和戊烯(pentylene)作为原料的芳族石油树脂，和环戊二烯的均聚物或共聚物。石油树脂是使用碳数为 5-9 的组分作为主要组分的聚合物。

苯乙烯基树脂包括含苯乙烯作为主要组分的低分子量聚合物的均聚物，和苯乙烯与例如α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和丁二烯橡胶的共聚物。酚基树脂包括酚类如苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、对叔丁基苯酚和对苯基苯酚与醛类如甲醛、乙醛和糠醛的反应产物，和松香改性的酚树脂。

更好的增粘剂是购自 International Paper Co., Purchase, NY 的 Unitac® R-40(下面称为“R-40”)。R-40 是一种浮油松香，它包含聚醚链段，它得自枞酸酯化学系列。增粘剂在组合物中的用量较好约为 0.01-10 pph，更

好约为 0.05-10 pph。合适的供替代的增粘剂是购自 Exxon 的 Escorez 系列的烃增粘剂。关于 Escorez 增粘剂的另外信息，在此参考引用美国专利 5,643,665 的全部内容。也可以将上述载体结合起来使用。

与增粘剂载体结合起来使用的粘合促进剂较好的是聚(烷氧基)硅烷。然而，本发明并不仅局限于与增粘剂载体结合起来的聚(烷氧基)硅烷粘合促进剂。较好的聚(烷氧基)硅烷粘合促进剂是二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯。同样，聚(烷氧基)硅烷粘合促进剂在组合物中的用量较好为 0.1-10 pph。

尽管粘合促进剂可以是包含含反应性硅烷的化合物的任何粘合促进剂，但较好是如上所述的粘合促进剂(即包含插在至少两个反应性硅烷之间的环状结构的化合物，所述反应性硅烷独立地为烷氧基硅烷或卤代硅烷)。其它合适的粘合促进剂描述于 Lee 等的美国专利 4,921,880 和 5,188,864 中，这些专利的内容在此参考引用。

低聚物和单体组分可以是上述的那些。另外，本发明的这种组合物可以包含上述的各种聚合引发剂和/或添加剂。

本发明的另一个方面涉及一种用本发明的初级涂料组合物制得的光导纤维。参看图 1，光导纤维 10 包含玻璃芯 12、围绕并紧靠玻璃芯 12 的包层 14、与包层 14 粘合的初级涂料 16,和围绕并紧靠初级涂料 16 的一层或多层次级(或外)涂料 18。

任何常规的材料都可用于制造玻璃芯 12，例如在 Berkey 的美国专利 4,486,212 中所述的那些，所述专利的内容在此参考引用。芯一般是一种具有圆柱形横截面的石英玻璃，对于单根纤维来说其直径约为 5-10 μm，对于多根纤维来说其直径约为 20-100 μm。芯可以任选地包含各种量的其它材料，如钛、铊、锗和硼的氧化物，这些材料用于改进芯的折射率。已有技术中已知的其它掺杂剂也可以加到玻璃芯中，改进其性能。

包层 14 的折射率较好小于芯的折射率。各种包层材料，包括塑料和玻璃(如硅酸盐和硼硅酸盐玻璃)都用于制造常规的玻璃纤维。已有技术中已知的任何常规的包层材料都可用于制造本发明光导纤维中的包层 14。

本发明初级涂料组合物的优点根本上是由于粘合促进剂(如二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯)与组合物中的单体和低聚物组分发生相互作用。尽管不希望受理论束缚，但认为粘合促进剂的效率主要取决于其与单体和低聚物组分的弱的相互作用和/或在单体和低聚物组分中的溶解性。将载体与粘合促进剂

结合起来使用能进一步促进粘合促进剂的效率。

次级涂料(secondary coating material)18 一般是包含聚氨酯丙烯酸酯液体(其分子在聚合时发生交联)的涂料组合物的聚合(即固化)产物。用于次级涂料的其它合适的材料以及选择这些材料时的考虑因素在已有技术中是皆知的，它们在 Chapin 的美国专利 4,962,992 和 5,104,433 中也有描述，所述专利的内容在此参考引用。也可以存在用于提高涂料一种或多种性能的各种添加剂，包括上述加到本发明组合物中的添加剂。

次级涂料 18 可以是紧密的缓冲涂料或松散的管式涂料(tube coating)。不管所用次级涂料的种类如何，次级涂料 18 的外表面较好是不粘的，这样相邻卷绕的光导纤维(即在加工线轴上)可退绕。

本发明光导纤维的组分可以任选地包含着色材料如颜料或染料，或另外的彩色油墨涂料。

本发明的光导纤维也可以制成光导纤维带，所述带包含许多用基体材料包封的基本上排成一行、基本上共平面的光导纤维。基体材料可以是单层或复合的结构。合适的基体材料包括聚氯乙烯以及那些已知用作次级涂料的材料。在一个实例中，基体材料可以是用于制造次级涂料的组合物的聚合产物。

由于单独使用粘合促进剂或将其与载体结合起来使用所带来的好处，可以制得耐高湿度条件(即当浸没在水中)的光导纤维。

本发明光导纤维的另一个好处是在长期与水接触时，它在初级涂料和玻璃纤维之间几乎不发生微小脱层(micro-delamination)，较好是每分米光导纤维上小于 10 个微小脱层。包含用本发明较好组合物制得的初级涂料的更好的光导纤维在长期与水接触后不出现微小脱层。更具体地说，较好的光导纤维是那些在与约 20-65℃的水接触 7 天，较好接触 14 天，更好接触 30 天或更长的时间后的微小脱层小于 10 个，较好没有微小脱层的光导纤维。依据其对长期与水接触的耐久能力，认为本发明的光导纤维在其所需的使用期(即约 25 年或更长的时间)内能耐高湿度条件。

本发明的另一个方面涉及一种制造本发明光导纤维的方法。该方法基本上使用本发明的初级涂料组合物和采用标准方法。

简言之，该方法包括制造玻璃纤维(芯 12 和包层 14)，用本发明的初级涂料组合物涂覆玻璃纤维，使组合物聚合形成初级涂料 16。可以在初级涂料聚合前或后任选地将次级涂料组合物施涂到涂覆过的纤维上。在采用初级涂料

聚合后施涂时，必须采用第二聚合步骤。

采用常规的方法将初级和任选次级的涂料组合物涂覆在玻璃纤维上。

众所周知，从业已局部和均匀地加热到如约 2000℃温度的特殊制备的圆柱形预制件来拉伸玻璃纤维。当加热预制件，如将预制件送入并通过炉子时，从熔融的材料拉伸出玻璃纤维。在从预制件拉出后，较好是在冷却后立刻将初级和任选次级的涂料组合物施涂到玻璃纤维上。然后使涂料组合物固化，制得经涂覆的光导纤维。视所用涂料组合物和聚合引发剂的性能，可以用热、化学或辐射诱发法进行固化，例如将在玻璃纤维上的未固化的涂料组合物暴露在热或紫外光或电子束中。通常有利的是在拉伸过程后依次施涂初级涂料组合物和次级涂料组合物。将两层涂料组合物施涂到移动的玻璃纤维上的一种方法披露于 Taylor 的美国专利 4,474,830 中，该专利的内容在此参考引用。将两层涂料组合物施涂到玻璃纤维上的另一种方法披露于 Rannell 等的美国专利 4,581,165 中，该专利的内容在此参考引用。当然，可以施涂初级涂料组合物，并而后固化成初级涂料 16，然后施涂次级涂料组合物，再固化成次级涂料 18。

也可以使用本发明经涂覆的光导纤维 10 和常规的制备方法来制造光导纤维带。例如，使许多经涂覆的光导纤维 10 以基本共平面的关系排成一行，在保持这种排列关系的同时，用组合物涂覆经涂覆的光导纤维，而后使所述组合物固化成带状基体材料。用于制备带状基体材料的组合物可以是与次级涂料组合物相同的组合物，或是已有技术中已知的任何其它合适的组合物。制备光导纤维带的方法描述于 Mayr 的美国专利 4,752,112 和 Oestreich 等的美国专利 5,486,378 中，这些专利的内容在此参考引用。

实施例

用下述实施例来说明本发明的实例，但决不是用它们来限制本发明范围。

实施例 1-涂覆纤维的制备

用表 1 所列的组分来制备多种初级涂料组合物。将各组分加到加热罐中，在约 40-70℃，较好约 50-60℃的温度范围内共混。持续共混，直到各组分彻底混合成粘度适用于标准商业涂覆操作的组合物，该粘度在约 25℃温度时通常约为 50-150 泊，或在涂覆操作温度时约为 5-15 泊。

表 1：初级涂料组合物

	组分				
	低聚物 (wt%)	单体 (wt%)	光引发剂(wt%)	抗氧化剂(pph)	粘合促进剂 (pph)
A	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	-
B	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph
C	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph
D	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	烯丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph
E	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	乙烯基三甲氧基硅烷 1.0 pph
F	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	3-氨基丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph
G	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	苯乙基三甲氧基硅烷 1.0 pph
H	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	3-巯基丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph
I	CN986 74%	SR335 20%	Irgacure 184 6%	-	二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯 1.0 pph
J	BR3731 72%	SR335 25%	Irgacure 1850 3%	Irganox 1035 0.5 pph	二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯 1.0 pph
K	BR3731 60%	SR335 35% SR504 1.5%	Irgacure 1850 3.5%	Irganox 1035 0.5 pph	二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯 1.0 pph
L	STC3-149 55%	SR504 42%	Irgacure 1850 3%	Irganox 1035 1.0 pph	二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯 1.0 pph

表 1 所列的低聚物中，CN986 是购自 Sartomer Company, Inc.的聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物，BR3731 是购自 Bomar Specialty Co.的聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物，STC3-149 是购自 Bomar Specialty Co.的聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物。

表 1 所列的单体中，SR335 是购自 Sartomer Company, Inc.的丙烯酸月桂酯单体，SR504 是购自 Sartomer Company, Inc.的乙氧基化壬基酚丙烯酸酯单体。

表 1 所列的光引发剂中，Irgacure 184 是购自 Ciba Specialty Chemical 的 1-羟基环己基苯基酮，Irgacure 1850 是购自 Ciba Specialty Chemical 的 1-羟基环己基苯基酮与二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦的混合物。

表 1 所列的抗氧化剂中，Irganox 1035 是购自 Ciba Specialty Chemical 的硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)。

一旦制得组合物，将初级和次级涂料施涂到冷却后的拉伸玻璃纤维上。将直径约为 125 μm 的玻璃纤维加到表 1 所列一种组合物的容器中。当从容器中取出涂覆过的纤维时，将涂覆的纤维通过一模头，使初级涂料组合物的厚度调整为约 32.5 μm。在光导纤维上施涂初级涂料组合物后，使初级涂料固化，随后施涂次级涂料。将经涂覆的纤维拉经盛有次级涂料组合物的第二涂料容器。从第二容器中取出涂覆的纤维时，将涂覆的纤维通过一模头，使次级涂料组合物的厚度调整为约 27.5 μm。然后使用 D 灯泡(购自 Fusion UV Systems, Inc.(Gaithersburg, MD))用剂量约为 0.25-1.0 J/cm^2 的紫外辐射使涂覆的纤维固化，制得直径约为 245±10 μm 的光导纤维。

为了清楚起见，用组合物 A 涂覆的纤维下面称为纤维 A，用组合物 B 涂覆的纤维下面称为纤维 B，依此类推。

纤维 A-I 分别接受购自 DSM Desotech(Elgin, IL)的聚氨酯丙烯酸酯次级涂料，而纤维 J-L 分别接受含有下列组分的相同次级涂料：

SR344	16%
SR602	14%
SR9020	14%
BR571	22%
CN983	30%

Irgacure 1850	3%
Irgacure 651	1%
Irganox 1035	1 pph

在次级涂料组合物的各组分中，SR344 是购自 Sartomer Company, Inc. 的聚乙二醇(400)二丙烯酸酯，SR602 是购自 Sartomer Company, Inc.的乙氧基化(10)双酚 A 二丙烯酸酯，SR9020 是购自 Sartomer Company, Inc.的丙氧基化(3)甘油基三丙烯酸酯，BR571 是购自 Bomar Specialty Co.的聚醚氨酯丙烯酸酯低聚物，CN983 是购自 Sartomer Company, Inc.的聚酯型聚氨酯丙烯酸酯低聚物，Irgacure 1850 是购自 Ciba Specialty Chemical 的 1-羟基环己基苯基酮与二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦的混合物，Irgacure 651 是购自 Ciba Specialty Chemical 的 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮，Irganox 1035 是购自 Ciba Specialty Chemical 的硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)。

实施例 2-纤维 A-L 的脱层或微小脱层的水浸评价

在老化约 2 至 3 星期后，将纤维 A-L 浸在室温和约 65℃温度的水中持续 14 天、30 天或 60 天。浸泡时被测纤维的长度必须足够长以保证使纤维的末端高于浸泡水的表面，这样就限制了水向涂层径向的渗透(即在纤维的末端没有渗透)。预定浸泡时间后，用显微镜以 100x 的放大率检测 10 厘米段各光导纤维样品上是否存在脱层(即在初级涂料和玻璃纤维之间的大面积分离)或微小脱层(“MD”)。MD 是比较小的脱层，其最大尺寸约 1 mm。记录 MD 发生的频率和尺寸，即记录 MD 数和在所检测的 10 厘米段上的最大尺寸(mm)。若样品纤维在特定的温度时发生脱层，通常不再进行随后的检测(例如 30 天或 60 天)。检测结果列于表 2。

表 2：纤维 A-L 的浸没试验结果

	室温浸泡			65℃浸泡		
	14 天	30 天	60 天	14 天	30 天	60 天
A	脱层	-	-	脱层	-	-
B	很少脱层	脱层	脱层	脱层	-	-
C	没有 MD	105MD (0.01mm)	许多 MD	伴随脱层 有许多 MD	-	-
D	许多 MD	许多 MD	许多 MD	脱层	-	-
E	脱层	-	-	脱层	-	-
F	伴随脱层 有许多 MD	-	-	脱层	-	-
G	脱层	脱层	-	脱层	脱层	-
H	没有 MD	没有 MD	-	很少 MD (0.05 mm)	很少 MD (0.04mm)	-
I	没有 MD	没有 MD	没有 MD	很少 MD (0.07mm)	-	-
J	2MD (0.12mm)	2MD (0.11mm)	5MD (0.14mm)	没有 MD	没有 MD	没有 MD
K	没有 MD	没有 MD	没有 MD	没有 MD	没有 MD	没有 MD
L	10MD (0.05mm)	2MD (0.05mm)	1MD (0.04mm)	没有 MD	没有 MD	没有 MD

在某些情况下，测量 MD 的尺寸，此时将最大的 MD 尺寸列于括号内。

不含粘合促进剂的初级涂料的纤维 A 在室温下和升高温度下浸泡 14 天后，出现明显的脱层。纤维 A 作为参照。

将纤维 B-I 进行比较，除了特定的粘合促进剂外纤维 B-I 包含相同的初级涂料配方。显见，纤维 C、D、H 和 I 在室温和升高温度下没有脱层。其中，纤维 C 和 D 在较高温度下出现许多 MD 和/或脱层，而纤维 H 和 I 在室温下无论怎么都不出现 MD，而在较高温度下出现很少的 MD。显见，当用在所述涂料体系时，受高温和水影响最小的两种粘合促进剂是 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(纤维 H)和二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯(纤维 I)。

与纤维 A-H 相比，分别包含二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯粘合促进剂的

不同初级涂料配方的纤维 I-L 在室温和升高温度下的表现通常好得多。纤维 I-L 中没有一种出现脱层迹象。纤维 K 比所有其它的纤维都好，在室温和升高温度的浸泡后不出现 MD。纤维 I 的性能很好，在室温浸泡后不出现 MD，而在升高温度下浸泡 14 天后出现很少的 MD。令人惊奇的是，纤维 J 和 L 在升高温度浸泡后不出现 MD，但在室温浸泡后出现一些 MD。

实施例 3-浸泡纤维的剥离力试验

按 FOTP-178(在此参考引用)进行剥离力试验，将涂覆的纤维放在载荷单元中，然后在特定的环境条件下以特定的速率剥离。为了在商业上应用，测量的剥离力必须在约 0.2-2.0 磅力(0.89-8.9 牛顿)之间。对干和湿纤维进行剥离力试验。在室温下将湿纤维浸在水中 14 天后进行剥离力试验。剥离力试验的结果列于表 3 中。

表 3：剥离力试验

	干 SF(lb)	SF(牛顿)	置信度(牛顿)	湿 SF(lb)	SF(牛顿)	置信度(牛顿)	
A	0.84	3.74	0.12	0.53	0.24	1.07	0.03	0.13
B	0.99	4.40	0.23	1.02	0.63	2.80	0.09	0.40
C	0.95	4.23	0.16	0.71	0.78	3.47	0.13	0.58
D	1.21	5.38	0.13	0.58	0.63	2.80	0.09	0.40
E	1.18	5.25	0.2	0.89	0.33	1.47	0.08	0.36
F	1.14	5.07	0.1	0.44	0.50	2.22	0.14	0.62
G	0.94	4.18	0.18	0.80	0.28	1.25	0.01	0.04
H	0.83	3.69	0.14	0.62	0.86	3.83	0.14	0.62
I	0.75	3.34	0.07	0.31	0.68	3.03	0.05	0.22
J	0.55	2.45	0.08	0.36	0.41	1.82	0.05	0.22
K	1.01	4.49	0.08	0.36	0.48	2.14	0.05	0.22
L	0.78	3.47	0.13	0.58	0.52	2.31	0.08	0.36

所有的组合物在干和湿时都显示出合适的剥离力，满足 Bellcore 规范。将纤维 B-I 进行比较，所述纤维 B-I 除了特定的粘合促进剂外，包含相同的初级涂料配方，显见，受水影响最小的两种粘合促进剂是 3-巯基丙基三甲氧基

硅烷(纤维 H)和二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯(纤维 I)。纤维 E 和 G 的干/湿剥离力减小，与纤维 A(参照)相似。因此，在高湿条件下，乙烯基三甲氧基硅烷和苯乙基三甲氧基硅烷似乎是不合适的粘合促进剂。将纤维 I-L 进行比较，所述纤维 I-L 具有不同的初级涂料配方但分别包含二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯粘合促进剂，纤维 I 的干/湿剥离力减小最少，所有的纤维都比纤维 A(参照)好。纤维 I-L 性能上的差异归因于不同配方(即不同的低聚物/单体)和其它组分与二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯的相互作用。

实施例 4-包含或不含载体的粘合促进剂的配方

用表 4 所列的组分制备多种初级涂料组合物。将各组分加到加热罐中混和。在约 40-70℃，较好在约 50-60℃的温度范围内进行共混。持续共混，直到各组分彻底混合成粘度适用于标准商业涂覆操作的组合物，该粘度在约 25℃温度时通常约为 50-150 泊，或在涂覆操作温度时约为 5-15 泊。

表 4：初级涂料组合物

	低聚物 (wt%)	单体 (wt%)	组分 光引发剂(wt%)	抗氧化剂(pph)	粘合促进剂 (pph)	载体 (pph)
M	BR3731 52%	SR504 45%	Irgacure 1850 3%	Irganox 1035 1.0 pph	二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯 1.0 pph	-
N	BR3731 52%	SR504 45%	Irgacure 1850 3%	Irganox 1035 1.0 pph	二(三甲氧基甲硅烷基)己烷 1.0 pph	-
O	BR3731 52%	SR504 45%	Irgacure 1850 3%	Irganox 1035 1.0 pph	3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph	-
P	BR3731 52%	SR504 45%	Irgacure 1850 3%	Irganox 1035 1.0 pph	3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph	Tegorad 2200 0.5 pph
Q	BR3731 52%	SR504 45%	Irgacure 1850 3%	Irganox 1035 1.0 pph	3-巯基丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph	-
R	BR3731 52%	SR504 45%	Irgacure 1850 3%	Irganox 1035 1.0 pph	3-巯基丙基三甲氧基硅烷 1.0 pph	Tegorad 2200 0.5 pph

除了 Tegorad 2200(购自 Goldschmidt Chemical Co.的丙烯酸化的聚烷氧基聚硅氧烷)、Photomer 4003(a.k.a.PH4003)(购自 Henkel 的乙氧基化壬基酚丙烯酸酯)外，表 4 所列的所有组分都与实施例 1 中的相同。

一旦制得组合物，将初级和次级涂料施涂到冷却后的拉伸玻璃纤维上。将直径约为 125 μm 的玻璃纤维加到表 4 所列的一种组合物的容器中。从容器中取出涂覆过的纤维时，将涂覆的纤维通过一模头，使初级涂料组合物的厚度调整为约 32.5 μm。在光导纤维上施涂初级涂料组合物后，使初级涂料固化，随后将次级涂料施涂到固化的初级涂料上。将经涂覆的纤维拉经盛有次级涂料组合物的第二涂料容器。从第二容器中取出涂覆的纤维时，将涂覆的纤维通过一模头，使次级涂料组合物的厚度调整为约 27.5 μm。然后使用 D 灯泡(购自 Fusion UV Systems, Inc.)用剂量约为 0.25-1.0 J/cm^2 的紫外辐射使涂覆的纤维固化，制得直径约为 245 μm ± 10 μm 的光导纤维。

为了清楚起见，用组合物 M 涂覆的纤维下面称为纤维 M，用组合物 N 涂覆的纤维下面称为纤维 N，依此类推。

纤维 M-R 分别接受如实施例 1 纤维 J-L 相同的次级涂料。

实施例 5-对纤维 M-T 的脱层或微小脱层的水浸评价

老化约 2 至 3 星期后。将从纤维 M-R 制得的样品浸在室温和约 65℃温度的水中持续 14 天、30 天或 60 天。浸泡时被测纤维的长度必须足够长以保证纤维的末端高于浸泡水的表面，这样就限制了水向涂层径向的渗透。预定浸泡时间后，按实施例 2 所述，用显微镜以 100x 的放大率检测各 10 厘米长的样品是否存在脱层或 MD。检测结果列于表 5。

表 5：纤维 M-T 的浸没试验结果

	室温浸泡			65℃浸泡		
	14 天	30 天	60 天	14 天	30 天	60 天
M	4100MD	4100MD	5500MD	2MD (0.44mm)	没有 MD	1MD (0.040mm)
N	5MD (0.10mm)	1MD (0.13mm)	-	没有 MD	没有 MD	28MD (0.17mm)
O	没有 MD	没有 MD	-	没有 MD	没有 MD	-
P	很少脱层	很少脱层	-	140MD (0.04mm)	152MD (0.06mm)	-
Q	没有 MD	没有 MD	没有 MD	没有 MD	没有 MD	没有 MD
R	19 脱层	26 脱层	29 脱层	4MD (0.03mm)	没有 MD	274 脱层

含有二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯但不含 Tegorad 2200 的初级涂料的纤维 M 在短至 2 星期的时间内出现大量的 MD。

与这些结果明显相反的是，当在初级涂料中加入载体 Tegorad 2200 时，包含常规粘合促进剂 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或 3-巯基丙基三甲氧基硅烷的纤维 O-R 出现增加的 MD。

尽管为了例举的目的已对本发明的细节作了描述，但应明白的是这种细节只用于例举的目的，在不偏离下述权利要求书所限定的本发明的精神和范围的情况下本领域的技术熟练者可以作出改变。例如，有或没有载体体系的粘合促进剂可用于光导纤维的单层涂层体系中，而非使用于初级和次级涂料的涂层体系中。

说 明 书 附 图

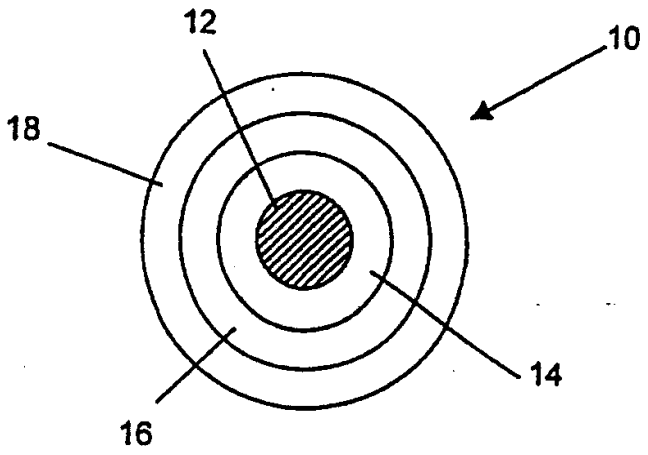


图 1