

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/32

C03C 25/10



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02103116.9

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1224587C

[22] 申请日 2002.1.31 [21] 申请号 02103116.9

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 28 [33] US [31] 09/818,569

[71] 专利权人 阿尔卡塔尔公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 I·V·库德雅克夫

M·B·普维斯

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

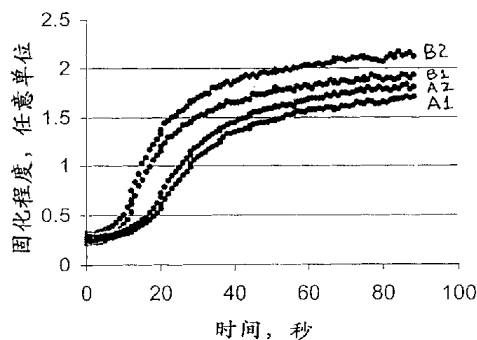
代理人 陈文平

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称 包含碳笼烯的紫外线固化型光导纤维涂料组合物

[57] 摘要

公开了一种涂覆光波导、尤其是涂覆光导纤维用的组合物，以及用其涂覆的光导纤维。该涂料组合物是一种辐射固化型组合物，包含一种辐射固化型低聚物、一种活性稀释剂或活性稀释剂的混合物、一种自由基光引发剂、以及碳笼烯。



ISSN 1008-4274

1、一种涂覆光波导用的液态、辐射固化型组合物，该组合物包含(a)一种辐射固化型低聚物，(b)一种自由基光引发剂，(c)一种活性稀释剂或活性稀释剂的混合物，以及(d)碳笼烯。

2、权利要求1的液态、辐射固化型组合物，其中辐射固化型低聚物是氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

3、权利要求1的液态、辐射固化型组合物，其中碳笼烯具有通式 C_{2n} ，且n大于15。

4、权利要求1的液态、辐射固化型组合物，其中碳笼烯是 C_{60} 碳笼烯。

5、权利要求1的液态、辐射固化型组合物，其中液态、辐射固化型组合物是底层或第二层涂料组合物，而且碳笼烯以溶在二异氰酸酯或可聚合溶剂中的饱和溶液的形式加入到底层或第二层涂料组合物中。

6、权利要求5的液态、辐射固化型组合物，其中饱和溶液是这样制备的：将占二异氰酸酯或可聚合溶剂重量的0.05wt%至3wt%的碳笼烯溶解在二异氰酸酯或可聚合溶剂中。

7、权利要求6的液态、辐射固化型组合物，其中碳笼烯在被溶解于二异氰酸酯或可聚合溶剂中之前是固态碳笼烯。

8、权利要求5的液态、辐射固化型组合物，其中液态、辐射固化型组合物含有1-3wt%的饱和溶液。

9、权利要求8的液态、辐射固化型组合物，其中液态、辐射固化型组合物是底层涂料组合物。

10、权利要求5的液态、辐射固化型组合物，其中液态、辐射固化型组合物是底层或第二层涂料组合物，而且碳笼烯以溶在二异氰酸酯中的饱和溶液的形式加入到底层或第二层涂料组合物中。

11、权利要求1的液态、辐射固化型组合物，还包含粘结促进剂。

12、权利要求11的液态、辐射固化型组合物，其中液态、辐射固

化型组合物含有 0.1-10wt%的粘结促进剂。

13、涂有权利要求 1 的液态、辐射固化型组合物的光波导。

14、用权利要求 1 的液态、辐射固化型组合物涂覆光波导的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 使光波导与所述液态、辐射固化型组合物接触；以及
- (b) 使液态、辐射固化型组合物固化。

包含碳笼烯的紫外线固化型光导纤维涂料组合物

背景技术

本发明涉及一种适合于涂覆带状基体和玻璃表面的、尤其是涂覆诸如光导纤维的光波导的可固化组合物，该涂料组合物的固化时间比以往所能达到的固化时间短。

由拉制玻璃制成的光导纤维已在电信电缆中被用作可靠的传输介质。玻璃光导纤维因具有能在长距离内携带大量信息的能力而被广泛使用。

光导纤维波导被涂覆了各种材料的塑料组合物以保护该纤维并增强其拉伸强度。光导玻璃纤维一般涂有两道叠置的涂层。与玻璃接触的涂层是一种较软的底涂层，它必须良好地粘附到纤维上，而且必须足够软以承受微小弯曲，尤其是低工作温度下的微小弯曲。外层的暴露涂层是一种非常硬的第二涂层，它提供所需的对加工力的耐性，而且还必须足够柔韧以使经涂覆的纤维能经得起反复弯曲而涂层不开裂。

光导纤维涂料组合物，无论是底涂层还是第二涂层，在固化前通常包含一种溶解或分散在液态烯属不饱和介质中的烯属不饱和单体或低聚物以及一种光引发剂或光引发剂混合物。这种涂料组合物一般以液态形式涂覆到光导玻璃纤维上，然后暴露在光化辐射中以进行固化。

实际上，最常用的涂料得自丙烯酸酯。使用最广泛的丙烯酸酯是能够高速地紫外线辐射固化的那些，因为涂层通常是在玻璃纤维从熔融态被拉制后立刻涂覆。典型的这种丙烯酸酯是多官能的或以(甲基)丙烯酸酯为端基的单体和低聚物。最常见的第二涂层是氨基甲酸酯-丙烯酸酯共聚物或环氧-丙烯酸酯共聚物，它们也可以通过紫外线辐射而固化。

在纤维拉制期间，涂料在生产线上涂覆到纤维上。由于纤维拉制技

术的状况已考虑到增加拉制速度以获得更长和更细的光导纤维，因此更加迫切地需要一种与这种更快的拉制速度相符的能以更快速度固化的涂料组合物。由于拉制速度的提高，因而需要一种能以比传统技术所能达到的固化速度更快的速度固化的材料。

碳笼烯 (fullerene) 是一种仅由碳原子组成的中空分子，它构成了碳的同素异形形式。其骨架结构具有由碳环 (如 5 节碳环或 6 节碳环) 组成的立体构型。要求这些五边形或六边形能使其自身所构成的闭合表面弯曲并最终闭合。有关碳笼烯结构的进一步资料例如见 H. W. Kroto 等人, 91 CHEMICAL REVIEWS, 1213-1235 (1991)。

Thomann 等人的 US 5, 281, 653 阐述了一种由聚合物与足够重量的碳笼烯结合而成的聚合物组合物，使碳笼烯-聚合物组合物在粘弹性方面与未经改性的聚合物相比产生了小的改变或改进。

Shackle 的 US 5, 302, 474 阐述了一种固体电化学电池，它含有固体的反应固化型聚合物电解质和由辐射固化型聚合物电解质和碳笼烯构成的阴极。

Robert 等人的 US 5, 530, 206 公开了一种计划用在电信领域中的同轴电缆，它包括一种半导体复合材料，该材料包含一种非掺杂的聚合导体。非掺杂的聚合导体选自电子聚合导体，电子聚合导体选自基于碳笼烯的聚合物和共聚物。同轴电缆吸收由电信系统中的电子元件或连接电缆产生的电磁干扰。

Hirao 等人的 US 5, 759, 725 阐述了一种光电导体，包含选自排布成非晶结构的碳笼烯及其衍生物的材料。碳笼烯产生了一种经光辐照后电荷产生效率高的光电导体。

本发明人发现，通过向包含辐射固化型低聚物、自由基光引发剂和活性稀释剂的组合物中加入碳笼烯，可以产生固化时间短的液态、辐射固化型组合物。

概述

本发明提供了一种涂覆光波导用的液态、辐射固化型组合物，该组

合物包含(a)一种辐射固化型低聚物, (b)一种自由基光引发剂, (c)一种活性稀释剂或活性稀释剂的混合物, 以及(d)碳笼烯。

这种光导纤维用的涂料组合物可以以更快的速度固化, 从而与更快的拉制速度同步。

附图说明

图1是不含碳笼烯的底层涂料组合物(A)与含有1.5wt%的碳笼烯在苯乙烯中的饱和溶液的底层涂料组合物(B)的固化程度-时间曲线的对比图。

详述

本发明的涂料组合物可以有益地被用作光导纤维用的底涂层和/或第二涂层。

本文所用的术语“底涂层”被定义为与光导纤维的玻璃部分直接接触的涂层。未固化的底层涂料在室温下应当是液态的。未固化的底层涂料应具有适合于高速作业的粘度, 而且未固化的底层涂料应具有高的固化速度。固化了的底涂层应对玻璃表现出良好的粘附性, 从而防止涂层从光导纤维的玻璃部分上过早脱层。固化了的底涂层在低温下应具有低模量, 从而将由光导纤维自身的小应力引起的微小弯曲衰减的影响降至最低。固化了的底涂层可以具有足够高的折射率, 从而确保从玻璃芯逃逸的漂移信号能折射回光导纤维的芯中。

本文所用的术语“第二涂层”被定义为覆盖在光导纤维的底涂层上的涂层。固化了的第二涂层应具有足够的模量以产生耐冲击性并提供一道保护层, 并赋予光导纤维足够的拉伸强度。固化了的第二涂层应在宽的温度范围内表现出小的物理变化, 表现出良好的抗吸水性和抗吸溶剂性以及良好的颜色稳定性。

未固化的液态底层或第二层涂料组合物应具有足够低的粘度, 从而使该组合物能够容易地被涂覆以在玻璃纤维上形成连续的防护涂层。该粘度的实例包括约1,000至约10,000 mPa s (25℃), 例如约2,000

至约 8,000 mPa s (25℃)。对粘度没有特别的限制，但可以根据给定的用途用已知方法对其进行调整。例如，粘度可以根据光导纤维构成材料的种类以及涂覆方法来调节。

通常，固化了的底涂层或第二涂层的厚度取决于光导纤维的预计用途，不过厚度为约 20 至约 35 微米、尤其是厚度为约 25 至约 30 微米是合适的。

当用作底涂层时，固化了的本发明涂层的玻璃化转变温度 (T_g) 可为约 -60℃ 至约 -10℃，例如为约 -50℃ 至约 -30℃，又例如约为 -40℃，且在室温 (20℃) 和 50% 的相对湿度下具有约 0.5 MPa 至约 3.0 MPa 的低弹性模量，例如为约 1.0 MPa 至约 2.0 MPa，又如约为 1.5 MPa。

当用作第二涂层时，固化了的本发明涂层的玻璃化转变温度 (T_g) 可为约 30℃ 至约 60℃。固化了的第二涂层的 T_g 可为约 50℃ 至约 80℃，例如约为 75℃。在 80℃ 左右和 50% 的相对湿度下，固化了的第二涂层通常具有约 30 至约 60 MPa 的弹性模量，例如为约 20 MPa 至约 40 MPa，又如约为 30 MPa。

向液态、辐射固化型组合物中加入碳笼烯可以加快组合物的固化速度。添加碳笼烯还可以修整可固化涂料组合物的机械性能。例如，随着向液态、辐射固化型组合物中不断加入碳笼烯，涂层的柔韧性、玻璃化转变温度 (T_g) 和涂层的模量会增加。通常，加入较少量的碳笼烯将有助于加速固化而不会赋予涂层不希望的硬度。加入较多量的碳笼烯将导致模量、硬度和交联度不希望地升高。

碳笼烯或官能化的碳笼烯可以加入到底层或第二层涂料组合物中。碳笼烯可以用本技术领域公知的方法合成或是商购。用在本发明实施过程中的碳笼烯具有通式 C_{2n} ，其中 n 大于 15。

特别适合于本发明的碳笼烯是 C_{60} 碳笼烯。 C_{60} 碳笼烯是足球形分子，并且由 60 个碳原子构成。 C_{60} 碳笼烯被称为 buckminster 碳笼烯或 buckyball。它们可从 MER Corporation (Tucson, Arizona) 购得，等级为 99.5+% 纯。

可在聚合物中作为交联剂的碳笼烯也适合于本发明。实际上，以例

如羟基或氨基作为主要取代基的官能化的碳笼烯分子提供了一种适合于用作聚合物交联剂的独特的三维多官能前体。官能化的碳笼烯包括多羟基化碳笼烯、多(氨基)碳笼烯、多(氨基羟基)碳笼烯、多(氨基羟基乙酸基)碳笼烯、多(氨基羟基三氟乙酸基)碳笼烯、多(硝基羟基)碳笼烯和多(氨基乙酰氨基)碳笼烯。Chiang 等人的 US 5,177,248 提供了官能化碳笼烯的完整论述以及制备官能化碳笼烯的方法。

碳笼烯可以以一种处在可聚合溶剂(如苯乙烯)中的饱和溶液的形式加入到底层或第二层涂料组合物中。

现在出乎意料地发现,碳笼烯、例如 C₆₀ 碳笼烯或官能化碳笼烯也可以以一种处在二异氰酸酯(如双(4-异氰酸根合环己基)甲烷)中的饱和溶液的形式加入到底层或第二层涂料组合物中。双(4-异氰酸根合环己基)甲烷由 Bayer of Pittsburgh, Pennsylvania 以名称 Desmodur W 出售。Desmodur W 碳笼烯溶液是粉红色的。碳笼烯在二异氰酸酯中的溶解度与它在例如甲苯和其他芳族溶剂中的溶解度相当。

饱和溶液形式的碳笼烯可以这样被加入到液态、辐射固化型组合物中:将固态碳笼烯(例如固态粉状碳笼烯)以占可聚合溶剂或二异氰酸酯重量的约 0.05wt% 至约 3wt% 的量溶解在可聚合溶剂或二异氰酸酯中,然后将该饱和的碳笼烯溶液以占液态、辐射固化型组合物总重量的约 1wt% 至约 3wt% 的量加入到该可固化组合物中。例如,可以以 1.5wt% 的量添加处在可聚合溶剂或二异氰酸酯中的碳笼烯饱和溶液。当将 1.5wt% 的处在可聚合溶剂或二异氰酸酯中的碳笼烯饱和溶液加入到可固化组合物中时,碳笼烯在可固化组合物中的量可能极低,例如为 0.01wt% 左右。

可固化型涂料组合物包括辐射固化型低聚物,例如氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。这些低聚物可以用本技术领域公知的方法合成或商购。

氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物可以这样形成:使多元醇(例如二元醇)与多官能异氰酸酯(例如二异氰酸酯)反应,然后用羟基-官能的丙烯酸酯封端。

多元醇可以是数均分子量约为 200-10,000 的多元醇,如聚醚多元

醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和烃类多元醇。

聚醚多元醇可以是烯化氧的均聚物或共聚物，烯化氧包括 C_2 至 C_5 烯化氧，例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃和 3-甲基四氢呋喃；以诸如 12-羟基硬脂酰醇和氢化二聚二元醇等的 C_{14} 至 C_{40} 多元醇作为引发剂所得到的以上烯化氧的均聚物或共聚物；以及以上烯化氧与双酚 A 或氢化双酚 A 的加成产物。这些聚醚多元醇可以单独使用或两种或更多种结合起来使用。

聚酯多元醇例如可以是二元醇组分与内酯的加成反应产物，二元醇组分与多元羧酸的反应产物，以及包括二元醇组分、二元酸和内酯在内的三种组分的加成反应产物。二元醇组分可以是低分子量的 C_2 至 C_{40} 脂族二元醇，如乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、12-羟基硬脂酰醇和氢化二聚二元醇；以及双酚 A 的烯化氧加成产物。内酯例如可以是 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯和 β -甲基- δ -戊内酯。多元羧酸例如可以是脂族二元羧酸，如琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸和十二双酸；以及芳族二元羧酸，如六氢化邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。

聚碳酸酯多元醇例如可以是可由短链二烷基碳酸酯与选自下述的组分反应获得的聚碳酸酯二元醇，所述组分选自上述的聚醚多元醇、聚酯多元醇和二元醇组分，如 2-甲基丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、1,5-辛二醇和 1,4-双-(羟甲基)环己烷。短链二烷基碳酸酯可以是 C_1 - C_4 烷基碳酸酯，例如二甲基碳酸酯和二乙基碳酸酯。

如需要，可以使用低分子量的多元醇。低分子量多元醇的实例包括乙二醇，丙二醇，三丙二醇，1,3-或 1,4-丁二醇，新戊二醇，1,6-己二醇，1,9-壬二醇，1,10-癸二醇，高级脂肪酸多元醇和高级烃类多元醇，如蓖麻油、椰子油、单甘油三肉豆蔻酸酯（1-单甘油三肉豆蔻酸酯和 2-单甘油三肉豆蔻酸酯）、甘油一棕榈酸酯（1-甘油一棕榈酸酯

和 2-甘油一棕榈酸酯)、甘油一硬脂酸酯(1-甘油一硬脂酸酯和 2-甘油一硬脂酸酯)、一油精(1-一油精和 2-一油精)、9,10-二羟基硬脂酸、12-羟基甘油三蓖麻油醇、12-羟基硬脂酰醇、1,16-十六烷二醇(园柏酸或它普酸的还原产物)、1,21-二十一烷二醇(二十一烷双酸的还原产物)、鲛肝醇、鲨肝醇、鲨油醇和二聚酸二醇。

本发明中使用的多官能异氰酸酯例如可以是芳族多异氰酸酯、芳族脂族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯和脂族多异氰酸酯。

芳族多异氰酸酯的实例包括二异氰酸酯,如间-亚苯基二异氰酸酯、对-亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯和 4,4'-二苯基醚二异氰酸酯;以及多异氰酸酯,如三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸酯苯、2,4,6-三异氰酸酯甲苯和 4,4'-二苯甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯。

芳族脂族多异氰酸酯的实例包括二异氰酸酯,如 1,3-或 1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯或其混合物和 1,3-或 1,4-双(1-异氰酸酯-1-甲基乙基)苯或其混合物;以及多异氰酸酯如 1,3,5-三异氰酸酯甲基苯。

脂环族多异氰酸酯的实例包括二异氰酸酯,如 1,3-亚环戊基二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、3-异氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯和 1,3-或 1,4-双(异氰酸酯甲基)环己烷;以及多异氰酸酯,如 1,3,5-三异氰酸酯环己烷、1,3,5-三甲基异氰酸酯环己烷、2-(3-异氰酸酯丙基)-2,5-二(异氰酸酯甲基)-双环(2.2.1)庚烷、2-(3-异氰酸酯丙基)-2,6-二(异氰酸酯甲基)-双环(2.2.1)庚烷、3-(3-异氰酸酯丙基)-2,5-二(异氰酸酯甲基)-双环(2.2.1)庚烷、5-(2-异氰酸酯乙基)-2-异氰酸酯甲基-3-(3-异氰酸酯丙基)-双环(2.2.1)庚烷、6-(2-异氰酸酯乙基)-2-异氰酸酯甲基-3-(3-异氰酸酯丙基)-双环(2.2.1)庚烷、5-(2-异氰酸酯乙基)-2-异氰酸酯甲基-2-(3-异氰酸酯丙基)-双环(2.2.1)庚烷和 6-(2-异氰酸酯乙基)-2-

异氰酸酯甲基-2-(3-异氰酸酯丙基)-双环(2.2.1)庚烷。

脂族多异氰酸酯的实例包括二异氰酸酯，如三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯和2,6-二异氰酸酯甲基己酸酯；以及多异氰酸酯，如赖氨酸酯三异氰酸酯、1,4,8-三异氰酸酯辛烷、1,6,11-三异氰酸酯十一烷、1,8-二异氰酸酯-4-异氰酸酯甲基辛烷、1,3,6-三异氰酸酯己烷和2,5,7-三甲基-1,8-异氰酸酯-5-异氰酸酯甲基辛烷。

另外，还可以使用以上多异氰酸酯的衍生物。这些衍生物的实例包括二聚体、三聚体、缩二脲、脲基甲酸酯、碳化二亚胺、多亚甲基多苯基多异氰酸酯（被称为粗MDI或聚合MDI）、粗TDI以及异氰酸酯化合物与低分子量多元醇的加成产物。

羟基-官能的丙烯酸酯例如可以是2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、戊二醇单(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯基氧丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟烷基(甲基)丙烯酰基磷酸酯，4-羟基环己基(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。另外的实例包括可由含缩水甘油基的化合物与(甲基)丙烯酸的加成反应获得的化合物，如烷基缩水甘油醚(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。以上的含羟基(甲基)丙烯酸酯可以单独使用或者两种或更多种结合起来使用。

基于聚醚的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物可从UCB Chemical Corp购得。它们以名称Ebecryl出售，并包括Ebecryl 230。基于聚酯的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物可从Sartomer或从Henkel (Ambler, Pennsylvania)购得。它们以名称CN966xxx出售，包括CN966J75，还以名称Photomer出售，包括Photomer 6010。

根据对本发明的底涂层或第二涂层的具体性能要求，低聚物的分子

量范围可为 500 至 20,000。

涂料组合物中可以包含自由基光引发剂。合适的自由基型光引发剂例如包括酰基氧化膦光引发剂，更具体地是苯甲酰基二芳基氧化膦光引发剂。合适的苯甲酰基二芳基氧化膦光引发剂的实例包括：双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(Irgacure 819, 可从 Ciba Additives 购得)，(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧膦(Lucerin TPO, 可从 BASF of Parsippony, New Jersey 购得)；双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基苯基氧化膦，它是从 Ciba Additives, Tarrytown, New York 购得的 Irgacure 1700 的第一组分(25wt%)。Irgacure 1700 的第二组分(75wt%)是 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮。2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮也可作为一种独立的光引发剂以名称 Darocur 1173 购得。自由基型光引发剂的其他实例包括：羟基环己基苯基酮、羟基甲基苯基丙酮、二甲氧基苯基乙酰苯、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-2(2-羟基-2-丙基)-酮、二乙氧基苯基乙酰苯、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦和上述物质的混合物。

自由基光引发剂可以是氧化膦光引发剂的混合物，其实例是 Darocur 4265。适于用在本发明中的自由基型光引发剂可从 Ciba Additives 购买。它们以名称 Irgacure®和 Darocur®出售。

以组合物的总重量计，自由基型光引发剂的用量可为 10wt%或更少，例如为约 0.25wt%至约 5wt%，又如约为 3wt%。

涂料组合物中可以包含一种活性稀释剂或包含活性稀释剂的混合物。尽管不希望被理论所束缚，但从理论上讲，在氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物聚合期间，活性稀释剂将氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物的链钩接在一起。活性稀释剂的存在促进了本发明涂料组合物充分固化。活性稀释剂也可作为氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物的溶剂。使用活性稀释剂使配制者能够调节溶液的粘度以改进操作性能。

活性稀释剂例如可以是低分子量的、液态的丙烯酸酯-官能型化合

物，包括以下的二丙烯酸酯和单官能丙烯酸酯：丙烯酸十三烷基酯、二丙烯酸-1,6-己二醇酯、二丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二甲基丙烯酸-1,4-丁二醇酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸三异丙二醇酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯和丙烯酸异冰片酯。活性稀释剂的其他实例是 n-乙基己内酰胺。

本发明的辐射固化型涂料组合物可以不含非活性稀释剂，如水或不含烯属不饱和性的有机溶剂。

涂料组合物中活性稀释剂的用量可以占组合物总重量的约 80wt% 或更低，例如为约 5wt% 至约 60wt%，又如约为 20wt%。

底层涂料组合物可以包含粘结促进剂。粘结促进剂的实例包括酸官能材料和有机官能的硅烷。例如，有机官能的硅烷可以是氨基官能的硅烷、丙烯酰氨基官能的硅烷、巯基官能的硅烷、烯丙基官能的硅烷、乙烯基官能的硅烷、丙烯酸甲酯官能的硅烷和丙烯酸酯官能的硅烷。有机官能的硅烷可以是巯基烷基三烷氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷、氨基烷基三烷氧基硅烷、乙氧基三烷氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基(γ -巯基丙基)三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3-乙氧基硫代丙基三甲氧基硅烷、乙烯基-三-(β -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和它们的混合物。一种具体的粘结促进剂是可从 Shin Etsu Silicones of America, Inc, of Torrance, California 购得的 KBM 803。

如果使用粘结促进剂，它在底层涂料组合物中的存在量可占组合物总重量的约 0.1wt% 至约 10wt%，例如为约 0.1wt% 至约 3wt%，又如为 0.1wt% 至约 1wt%。

可用在涂料组合物中的其他成分包括抗氧化剂、流动调节剂、增敏剂、稳定剂、润滑剂和润湿剂。

前述的涂料成分可以用任何已知的设备混合在一起，可以通过任何已知的光导纤维生产技术给光导纤维涂覆涂料组合物。

上述技术可包括一种拉制塔 (draw tower)，预成型的玻璃棒在其中被加热以制成细的玻璃纤维。该纤维经拉制塔而被竖向拉伸，沿着该方向，纤维穿过一个或多个涂覆站，在此被涂覆上各种涂料，并在生产线上被固化成为新拉制纤维。各涂覆站可具有一个带引出孔的模具，引出孔的尺寸被设定得能按所需的厚度将特定的涂料涂覆到纤维上。监控及测量装置可以布置在各涂覆站附近以确保在这些涂覆站涂覆的涂料能同轴涂覆并能达到所需的直径。可用在本发明中的光导纤维涂覆技术的实例包括 US 4, 512, 281、US 4, 531, 959、US 4, 539, 219、US 4, 792, 347 和 US 4, 867, 775 中公开的方法。

实施例 1

光导纤维底层涂料组合物

对比两种底层涂料组合物。

第一底层涂料组合物 (A) 包含 OD1-65，一种不含光引发剂的标准底层涂料组合物，可从 DSM 购得。向 OD1-65 中加入：(i) 4wt% 的光引发剂，具体地是 Ciba Additives 的 Darocur 4265，和 (ii) 1.5wt% 的苯乙烯。

第二底层涂料组合物 (B) 包含 OD1-65，向 OD1-65 中加入：(i) 4wt% 的光引发剂，具体地是 Darocur 4265，和 (ii) 1.5wt% 的 C₆₀ 碳笼烯在苯乙烯中的饱和溶液。

使用从 Spectra Group Ltd. Of Maumee, Ohio 购买的 CM 1000 固化监控器。试验在室温下进行，样品的温度不进行控制。聚合反应由分光荧光计的激发光引发，该激发光的波长 λ 被选定为 380nm。在搅拌下将一种购自 Acros 的 4-二甲基氨基-4'-硝基芪 (DMANS) 荧光探针以 5×10^{-4} % 的量加入到组合物中。为了监控单体的光聚合，按照设备说明书中推荐的方法制备样品。即，在两个标准显微镜载片之间制备一个“树脂夹心”。用一种厚度约为 0.1 mm 的胶带作为隔片。用弹簧夹将

两个载片相互压紧。在将样品层压到玻璃片之间以前，在空气中或在氦气或氩气的强烈冲洗下制备样品。固化样品显示出蓝移的 DMANS 的发射极限。

图 1 展示了存在 C_{60} 碳笼烯和不存在 C_{60} 碳笼烯时最大观察跨度内的树脂固化分布。两条曲线 A1 和 A2 代表用底层涂料组合物 A 进行的两项试验。另外两条曲线 B1 和 B2 代表用底层涂料组合物 B 进行的两项试验。

图 1 表明，添加 1.5wt% 的 C_{60} 碳笼烯在苯乙烯中的饱和溶液促进了标准底层涂料组合物的固化，这是由于 C_{60} 碳笼烯作为自由基型反应引发剂的活性不仅能获取紫外光，而且能获取可见光。因此，出乎意料地发现，添加 C_{60} 碳笼烯促进了底层涂料组合物中二官能丙烯酸酯的交联，这样就能允许更快地拉制光导纤维。

实施例 2

光导纤维底层涂料组合物的固化动力学

对比两种底层涂料组合物。

第一底层涂料组合物包含 OD1-66，一种含有光引发剂的标准底层涂料组合物，可从 DSM 购得。向 OD1-66 中加入 1.5wt% 的苯乙烯。

第二底层涂料组合物包含 OD1-66，向 OD1-66 中加入 1.5wt% 的 C_{60} 碳笼烯在苯乙烯中的饱和溶液。

以 ATR 模式使用购自 Nicolet of Madison, Wisconsin 的 Magna 550 FT 红外光谱仪。用 SERIES 软件来监测第一和第二底层涂料组合物的固化动力学。

将一薄层涂料放置在光谱仪的金刚石晶体上。在试验前和试验期间用氦气冲洗样品。样品的温度为室温。用紫外线聚光灯照射第一和第二底层涂料组合物，光源型号为 Lightnincure 200，购自 Hamamatsu of Bridgewater, New Jersey。监测丙烯酸酯基团的消失，丙烯酸酯基团在 810 cm^{-1} 处具有特征吸收谱带。聚合动力学很好地符合一级定律。

具体地，第一底层涂料组合物（含有 1.5wt% 苯乙烯的 OD1-66）的

光聚合特征在于速度常数 $k = 0.18 \text{ s}^{-1}$ 。另一方面，第二底层涂料组合物（含有 1.5wt% 的 C_{60} 碳笼烯在苯乙烯中的饱和溶液的 OD1-66）的光聚合特征在于速度常数 $k = 0.32 \text{ s}^{-1}$ 。因此，与不含碳笼烯的第一底层涂料组合物相比，存在于第二底层涂料组合物中的 C_{60} 碳笼烯促进了聚合反应。

实施例 3

对含或不含碳笼烯的配方进行 PhotoDSC 试验

对比两种底层涂料组合物。

第一底层涂料组合物包含 OD1-66，向 OD1-66 中加入 1.5wt% 的苯乙烯。

第二底层涂料组合物包含 OD1-66，向 OD1-66 中加入 1.5wt% 的 C_{60} 碳笼烯在苯乙烯中的饱和溶液。

PhotoDSC 试验测量了下述样品的放热量，该样品在光引发剂量的辐射中暴露了一定的时间，以便模拟放热（或吸热）化学反应。这种情况下，使用 Perkin-Elmer DSC7 (Norwalk, Connecticut)，其全部的光来自一个 50°C 的 100 W 汞氙灯。在每次试验之前进行 5 分钟氮气清洗。照射样品 0.05 分钟产生了以下的放热量：

第一底层涂料组合物	216 J/g
第二底层涂料组合物	255 J/g

该结果表明，经过短时间的照射，含有 C_{60} 碳笼烯的涂料中丙烯酸酯基团转化得较多。

实施例 4

对比两种底层涂料组合物。

第一底层涂料组合物包含 Desmodur W，一种二异氰酸酯（双（4-异氰酸根合环己基）甲烷），购自 Bayer of Pittsburgh, Pennsylvania。具体地，第一底层涂料组合物具有以下成分：

35 g Desmodur W;

1.0g 二月桂酸二丁基锡，一种锡催化剂，购自 Aldrich of Milwaukee, Wisconsin;
180 g Acclaim 2220N，一种聚亚乙基聚丙二醇，购自 Bayer;
0.2 g 2,4,6-三-叔丁基酚（抗氧化剂），购自 Aldrich;
40 g SR489，一种活性稀释剂，购自 Sartomer of Exton, Pennsylvania;
30 g SR506，一种活性稀释剂，购自 Sartomer;
2 g N-乙烯基-2-己内酰胺，购自 ISP Technologies of Wayne, New Jersey;
13 g 2-羟乙基丙烯酸酯，购自 Aldrich;
0.02 g BYK 331，一种流动调节剂，购自 BYK Chemical USA of Wallingford, Connecticut;
3 g Irgacure 819，购自 Ciba Additives; 和
5 g N-甲基二乙醇胺，购自 Aldrich.

第二底层涂料组合物包含溶有 C₆₀ 碳笼烯的 Desmodur W。C₆₀ 碳笼烯在 Desmodur W 中的溶解度为每 100 g Desmodur W 溶解 3 g C₆₀ 碳笼烯。C₆₀ 碳笼烯溶解在 Desmodur W 中的饱和溶液是粉红色的。具体地，第二底层涂料组合物具有以下成分：

35 g C₆₀ 碳笼烯在 Desmodur W 中的饱和溶液;
1.0 g 二月桂酸二丁基锡;
180 g Acclaim 2220N;
0.2 g 2,4,6-三-叔丁基酚;
40 g SR489;
30 g SR506;
2 g N-乙烯基-2-己内酰胺;
13 g 2-羟乙基丙烯酸酯;
0.02 g BYK 331;
3 g Irgacure 819; 和
5 g N-甲基二乙醇胺。

第一和第二底层涂料组合物按照制备二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯

的标准方法来制备。具体地，在高温下使 Desmodur W（在第一组合物中为其自身，在第二组合物中是含有 C₆₀ 碳笼烯的饱和溶液）与 Acclaim 2220N 反应。用 2-羟乙基丙烯酸酯将剩余的未反应的异氰基封端。N-甲基二乙醇胺未与异氰酸酯反应。

第一和第二液态底层涂料组合物的分子量均为 8,700 g/mol。

由第一液态底层涂料组合物所形成的固化涂层其特征在于玻璃化转变温度 T_g 为 -18℃，模量为 1.4 MPa，断裂伸长为 144%。

由第二液态底层涂料组合物所形成的固化涂层其特征在于 T_g 为 -15℃，模量为 1.7 MPa，断裂伸长为 120%。

此外，按照与实施例 2 中相同的方法分析第一和第二底层涂料组合物的固化动力学。具体地，以 ATR 模式使用购自 Nicolet of Madison, Wisconsin 的 Magna 550 FT 红外光谱仪。用 SERIES 软件来监测固化动力学。

将一薄层涂料放置在光谱仪的金刚石晶体上。在试验前和试验期间用氮气冲洗样品。样品的温度为室温。用紫外线聚光灯照射第一或第二底层涂料组合物，光源型号为 Lightnincure 200，购自 Hamamatsu。监测丙烯酸酯基团的消失，丙烯酸酯基团在 810 cm⁻¹ 处具有特征吸收谱带。聚合动力学很好地符合一级定律。

具体地，第一底层涂料组合物（含有无碳笼烯的 Desmodur W）的光聚合特征在于速度常数 $k = 0.15 \text{ s}^{-1}$ 。另一方面，第二底层涂料组合物（含有 C₆₀ 碳笼烯在 Desmodur W 中的饱和溶液）的光聚合特征在于速度常数 $k = 0.20 \text{ s}^{-1}$ 。

因此，含有溶解在二异氰酸酯中的碳笼烯的底层涂料组合物比不含碳笼烯的底层涂料组合物固化得快，而由第一底层涂料组合物形成的固化涂层表现出可与由第二底层涂料组合物形成的固化涂层相匹敌的机械性能。

