



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196222.7

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1108998C

[22] 申请日 1997.5.6 [21] 申请号 97196222.7

[30] 优先权

[32] 1996. 5. 7 [33] US [31] 60/017,040

[86] 国际申请 PCT/NL97/00257 1997. 5. 6

[87] 国际公布 WO97/42130 英 1997. 11. 13

[85] 进入国家阶段日期 1999. 1. 7

[71] 专利权人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 C·P·乔拉 S·R·施米德

J·M·朱里安 J·兹梅尔曼

[56] 参考文献

EP149741 1985.07.31 C03C17/30

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 具有延长的贮存期限的可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物的制造方法及所述的组合物

[57] 摘要

本发明涉及可辐射固化的树脂涂料组合物，该组合物具有延长的贮存期限且适合用于在用于信号传输的光导玻璃纤维上形成辐射固化的涂层，当适当固化时该组合物可提供可靠和稳定的抵抗从光导玻璃纤维层离的性能，所述未固化的涂料组合物包括：可辐射固化的低聚物或单体，和偶联剂，该偶联剂含有至少一个能结合于玻璃的功能上有效的基团且该基团在所述涂料组合物正常的搁置贮存条件下易于水解；所述涂料组合物具有被控制的化学计量的含水量，该量小于所述偶联剂中存在的所述官能团的化学计量。

ISSN 1008-4274

1. 配制或生产可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物的方法，该组合物包括可辐射固化的低聚物或单体和偶联剂，

所述偶联剂含有至少一个能结合于玻璃的功能上有效的基团且该基团在所述涂料组合物正常的搁置贮存条件下易于水解，

其特征在于提供所述涂料组合物延长的贮存期限，当适当固化时所述涂料组合物可提供可靠和稳定的抵抗从光导玻璃纤维层离的性能，基本上由以下步骤组成：

在将用于配制涂料组合物的每批原料包含于组合物中之前测定每批原料的含水量，

基于上述测定结果鉴别每批原料的质量，和

维持用来配制所述涂料组合物的组分的总含水量，以使所述涂料组合物中存在的水量小于与一定量的存在于所述涂料组合物中的所述官能团通过水解而反应所必需的水的化学计量。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述维持水量的步骤进一步基本上如下组成：维持用来配制所述涂料组合物的各个组分的水含量以使涂料组合物中的水含量小于与一定量的存在于所述涂料组合物中的所述官能团通过水解而反应所必需的水的化学计量。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述偶联剂为具有至少一个功能烷氧基的巯基功能硅烷偶联剂，且所述维持水量的步骤进一步基本上如下组成：维持用来配制所述组合物的组分的水量以使所述涂料组合物的总摩尔水量与所述偶联剂水解数目的比小于 1。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中用于配制涂料组合物的每一组分中的含水量保持在小于 0.07 重量%的量。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中用于配制涂料组合物的每一组分中的含水量保持在小于 0.01 重量%的量。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述组合物在无水条件下被包装和/或重新包装。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中涂料组合物被配制用作内底涂层，且其中偶联剂具有至少一个能结合于所述玻璃纤维的功能上有效的基团。

具有延长的贮存期限的可辐射固化的
光导玻璃纤维涂料组合物的
制造方法及所述的组合物

5

发明领域

本发明提供了制造可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物的方法，当包括偶联剂时该组合物具有延长的贮存期限，该组合物当被适当固化时在光导玻璃纤维上提供了具有稳定的和可预见的抗层离性和抗微弯曲性的涂层。本发明也提供了由上述方法制造的具有延长的贮存期限的可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物，特别是内底涂层。

相关技术描述

光导玻璃纤维常常涂覆有两层或更多层重叠的可辐射固化的涂料，这些涂料一起形成底涂层（primary coating）。接触光导玻璃纤维的涂料称为内底涂层，覆盖的涂料称为外底涂层。在其它参考文献中，内底涂层经常称为一次涂层而外底涂层称为二次涂层。

内底涂层通常为提供抗微弯曲性的软涂料。微弯曲可导致涂覆的光导玻璃纤维的信号传输能力衰减并因此是不合需要的。暴露的外底涂层一般为较硬的涂料，该涂料提供所要求的耐加工力性，如当把纤维拧成缆时遇到的那些力。

制造内底涂层的涂料组合物通常包括多烯属不饱和单体或溶于或分散于液态烯属不饱和介质的低聚物。这些涂料组合物一般也包括玻璃增粘剂，该增粘剂提供聚合物内底涂层和光导玻璃纤维表面间的键合。硅烷类偶联剂已用作此类玻璃增粘剂。

光导玻璃纤维暴露于水则强度降低。例如，空气中的湿气可引起光导玻璃纤维强度降低并最终破坏。因此要求内底涂层能防止湿气侵蚀光导玻璃纤维。

除引起光导玻璃纤维强度降低外，湿气也可引起内底涂层从光导玻璃纤维上层离。由于层离的结果衰减会增加。此外，内底涂层从光导玻璃纤维上层离通常产生强度降低的光导玻璃纤维，因为内底涂层不能再保护光导玻璃纤维免受湿气的侵蚀。

为避免湿气损害光导玻璃纤维，要求使用可辐射固化的内底光导

玻璃纤维涂料组合物，当适当固化时该组合物提供了可靠和稳定的抵抗从光导玻璃纤维上层离的性能。

对某些应用，常规可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物不提供在抵抗由湿气引起的层离方面具有可靠性和稳定性的固化的内底涂
5 层。

当把涂覆的光导玻璃纤维浸入水时（在下文中称为“水浸泡”），一般的具有由同类但不同批次的材料制成的内底涂层的光导玻璃纤维表现出不同程度的层离。因此，已知的可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物具有这样的问题，即提供的已固化内底涂层具有不可靠和不
10 稳定的抗层离性。

有必要解决上述问题并提供可辐射固化的内底光导玻璃纤维涂料组合物，该组合物当适当固化时提供具有改善的可预见和稳定的对光导玻璃纤维的粘附特性的内底涂层。

也已发现抵抗固化的内底涂层从光纤层离的性能随可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物的熟化而降低，并且从组合物的一个批次至另一批次此降低会无规律。
15

有必要解决上述贮存稳定性的问题并提供贮存稳定的可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物，该组合物应表现出稳定的所要求的粘附特性。
20

发明概述

本发明的一个目的是提供制造可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物的方法，该组合物具有延长的贮存期限，并且该组合物当适当固化时提供具有可靠和稳定的对光导玻璃纤维的粘附特性的内底涂层。

本发明的另一个目的是提供具有延长的贮存期限的可辐射固化的内底光导玻璃纤维涂料组合物，该组合物当适当固化时提供稳定和可靠的对光导玻璃纤维的粘附特性。
25

本发明的另一个目的是提供具有延长的贮存期限的可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物，该组合物在熟化后包括稳定水平的反应性增粘剂。

令人惊讶地，广泛检验可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物中的许多组分后，已发现未固化涂料组合物的贮存期限和已固化内底涂层对光导玻璃纤维的最终粘附特性依赖于未固化涂料组合物中存在的
30

水的量。

因此本发明是根据这样的发现，即制造可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物时必须小心控制水的量以便给未固化组合物提供延长的贮存期限并提供具有可靠和可预见的粘附特性的固化的涂料。

5 特别是，本发明提供了一种方法，该方法延长了可辐射固化的树脂涂料组合物的有用的贮存期限，该组合物适合用于在信号传输的光导玻璃纤维上形成涂层，并且该组合物含有偶联剂，该偶联剂具有功能上有效的玻璃结合基团且该基团在涂料组合物正常的搁置贮存条件下易于水解。固化的涂料提供可靠和稳定的抵抗从光导玻璃纤维层离
10 的性能。

本发明的方法基本上由以下步骤组成：确定并控制用于制备涂料组合物的每个组分的含水量以使最终涂料组合物的总摩尔当量水分与功能上有效的玻璃结合基团的总摩尔量的比维持在小于1的水平。

15 本发明也提供了一种方法，该方法延长了可辐射固化的涂料组合物的贮存期限，该组合物适合用于在信号传输的光导玻璃纤维上形成涂层，并且该组合物含有偶联剂，该偶联剂具有官能团，该官能团能与玻璃结合且在涂料组合物正常的搁置贮存条件下易于水解。固化的内底涂层应提供对光导玻璃纤维的可靠和稳定的粘附。该方法基本上由以下步骤组成：由分别具有足够低的含水量的组分配制涂料组合物
20 以使配制后该配制的涂料组合物的总摩尔当量水分与官能团的总摩尔当量含量的比小于1。

在已知的配制或生产可辐射固化的涂料组合物的方法中，该组合物适合用于在信号传输的光导玻璃纤维上形成涂层并且该组合物包括偶联剂，该偶联剂含有至少一个功能上有效的玻璃结合基团且该基团
25 在涂料组合物正常的搁置贮存条件下易于水解，根据本发明的给该组合物提供延长的贮存期限的改进基本上由以下步骤组成：维持用于配制组合物的组分的总含水量以使涂料组合物中存在的水含量小于与一定量存在于涂料组合物中的功能上有效的玻璃结合基团通过水解而反应所需要的水的化学计量。

30 本发明进一步提供了可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物，该组合物具有延长的贮存期限并且当适当固化时表现出稳定和可靠的抵抗从光导玻璃纤维层离的性能。涂料组合物包括可辐射固化的低聚物

或单体以及偶联剂，该偶联剂含有至少一个功能上有效的玻璃结合基团且该基团在所述涂料组合物正常的搁置贮存条件下易于水解。涂料组合物具有控制的化学计量的水分，该量小于存在于偶联剂中的所述官能团的化学计量。

- 5 虽然本发明已描述了可辐射固化的内底光导玻璃纤维涂料组合物，但应理解为本发明适用于可辐射固化的单层组合物，该单层组合物适用于光导玻璃纤维。

优选实施方案详述

- 10 本发明适用于所有可辐射固化的光导玻璃纤维涂料组合物（下文
中为“内底组合物”），该组合物含有偶联剂，该偶联剂具有功能上有效的玻璃结合基团且该基团在内底组合物正常的搁置贮存条件下易于水解。如果该涂料组合物用作内底涂层，偶联剂具有与玻璃纤维结合的功能上有效的玻璃结合基团。由于内底涂层一般含有偶联剂，本发明特别适用于可辐射固化的内底涂层。然而，假如其它涂料包括偶
15 联剂，本发明也同样适用于那些涂料组合物。作为实例，进一步的描述将描述内底涂层。

适宜的内底组合物的实例包括美国专利 4, 624, 994; 4, 682, 851; 4, 782, 129; 4, 794, 133; 4, 806, 574; 4, 849, 462; 5, 219, 896; 5, 336, 563 和 4, 932, 750 所公开者，这些专利在此引入作为参考。

- 20 内底组合物含有一种或多种可辐射固化的低聚物或单体，它们具有至少一个当暴露于光化辐射时能聚合的官能团。适宜的可辐射固化的低聚物或单体是现在熟知的且在本领域的技术范围之内。

- 通常，使用的可辐射固化的官能度为烯不饱和型，它可通过自由基聚合或阳离子聚合而聚合。适宜的烯不饱和型的具体实例为含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、N-取代丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、马来酸酯和富马酸酯的基团。优选地，烯不饱和
25 型由含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或苯乙烯官能度的基团提供。

- 另一种类通常使用的官能度由例如环氧基、或硫醇-烯或胺-烯体系提供。环氧基可通过阳离子聚合而聚合，然而硫醇-烯和胺-烯体系经常通过自由基聚合而聚合。环氧基可，例如，均聚。在硫醇-
30 烯和胺-烯体系中，例如，聚合可在含烯丙型不饱和的基团和含叔胺或硫醇的基团之间发生。

内底涂层含有偶联剂，该偶联剂具有与玻璃纤维结合的功能上有效的玻璃结合基团且在内底组合物正常的搁置贮存条件下易于水解。偶联剂可含有许多玻璃结合基团，所有这些基团可以不是功能上有效的玻璃结合基团。功能上有效的玻璃结合基团在此处用来意指能结合于光导玻璃纤维的那些玻璃结合基团。水解形式的硅烷与玻璃反应。

适宜的玻璃结合官能团的实例包括甲氧基、乙氧基和丁氧基。适宜的偶联剂的特定实例为 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷。

内底组合物也可含有反应性稀释剂，该稀释剂用来调整内底组合物的粘度。反应性稀释剂可以为低粘度单体，该单体含有至少一个当暴露于光化辐射时能聚合的官能团。此官能团可以具有与用于可辐射固化的单体或低聚物中的官能团相同的特征。优选地，存在于反应性稀释剂中的官能团能与存在于可辐射固化的单体或低聚物上的可辐射固化官能团共聚。

例如，反应性稀释剂可为含丙烯酸酯或乙烯基醚官能度和 $C_4 - C_{20}$ 烷基或聚醚部分的单体或单体的混合物。此类反应性稀释剂的特别实例包括：丙烯酸己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八酯、2-乙氧基乙氧基-乙基丙烯酸酯、月桂基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、N-乙烯基甲酰胺、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异辛酯、乙烯基-己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮等。

可使用的另一类反应性稀释剂为含芳基的化合物。含芳基的反应性稀释剂的特别实例包括：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，如聚乙二醇-壬基苯基醚-丙烯酸酯。

反应性稀释剂也可包括含两个或多个能聚合的官能团的稀释剂。此类单体的特别实例包括： $C_2 - C_{18}$ 烃二醇二丙烯酸酯、 $C_4 - C_{18}$ 烃二乙烯基醚、 $C_3 - C_{18}$ 烃三丙烯酸酯及其聚醚类似物等，如 1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己二醇二乙烯基醚、三乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯和三丙二醇二丙烯酸酯。

如果可辐射固化单体或低聚物的可辐射固化官能团为环氧基，例如，一个或多个下列化合物可用作反应性稀释剂：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-环氧乙基环己烷、聚乙二醇的二环氧甘油醚、双酚A的二环氧甘油醚等。

5 如果可辐射固化单体或低聚物的可辐射固化官能团具有胺-烯或硫醇-烯体系, 可使用的含烯丙型不饱和的反应性稀释剂的实例包括: 邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、异氰酸三烯丙酯和间苯二甲酸二烯丙酯。对胺-烯体系, 可使用的胺功能性稀释剂包括, 例如, 三羟甲基丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯和二(甲)乙基乙醇胺的加成物, 己二醇、异佛尔酮二异氰酸酯和二丙基乙醇胺的加成物, 及三羟甲基丙烷、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和二(甲)乙基乙醇胺的加成物。

其它可用于内底组合物的添加剂包括, 但不限于, 光敏和光吸收组分、光引发剂、催化剂、润滑剂、润湿剂、抗氧剂和稳定剂。此类添加剂的选择和使用在本领域的技术范围之内。

15 经广泛检验后, 现已发现当配制内底组合物时即使其中仅存在有少量水, 在组合物正常的搁置贮存条件期间也可发生水解反应。似乎此反应与存在于偶联剂中的玻璃结合官能团(即, Si-OR)发生。如此, 预计量的功能上有效的玻璃结合基团将在正常的搁置贮存期间显著改变和减少。结果, 当使用时涂料组合物的预计和期望的性能会无规律、不稳定且下降。功能上有效的玻璃结合官能团的量的减少似乎导致了由最终固化的内底涂层所表现出的不可靠和不稳定的粘附性能特性。实际上, 由此类在正常条件下贮存一定期间后的组合物获得的涂层与由新制备的组合物获得的涂层相比性能将显著下降。目前, 为可靠地获得所要求的未降低的涂层性能特性, 组合物应在较短的贮存时间期间内使用。即, 组合物的水分导致未固化内底组合物的贮存期限明显降低。

因此, 在内底组合物的生产期间, 应把水的量小心控制在小于与功能上有效的玻璃结合基团反应所必需的水的量, 以使于光导玻璃纤维上辐射固化的内底组合物在使用和应用时该功能上有效基团的基本部分将存在。

30 该水量包括任何起初存在于内底组合物的组分中的水, 以及在内底组合物的配制期间引入的任何水。也应考虑包装和重新包装内底组

合物期间引入的水。

优选地，在正常的搁置贮存温度下贮存 100 天后至少 5% 的功能上有效的烷氧基被保留。更特别是至少 50% 的功能上有效的基团被保留。

因此，优选组分含很少或不含水，特别是小于 0.01 重量%。优选鉴别每批原料的质量以在将其包含于组合物中之前测定含水量。此外，优选在无水条件下完成涂料组合物的制造和（重新）包装。因而，根据本发明优选包含最少量水的组分。然而，本领域技术熟练人员能确定产生贮存稳定的涂料可接受的水量。因此经济的考虑允许含可接受量水的组分，只要遵守本发明的教导。

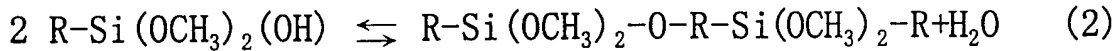
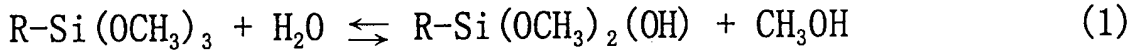
测定内底组合物中的水的量的方法在本领域中是已知的。例如，用来制造内底组合物的组分中存在的水的量和形成的内底组合物中的水的量可通过熟知的费歇尔（Karl-Fischer）滴定法测定。费歇尔滴定法的实例描述于下文的实施例部分。

通常，应把水的量小心控制在小于将与存在的功能上有效的玻璃结合基团反应的水的化学计量。因此，对每当量所述基团应控制水量小于 1 当量。

当测定内底组合物中允许的水量时，应考虑一个或多个所述官能团的水解对其它未水解的功能上有效的玻璃结合官能团的影响。例如，通过水解偶联剂上的玻璃结合官能团之一，剩下的未水解官能团可不再能接合于玻璃。如此，对于所述官能团的水的化学计量可小于受水影响之前原来存在于偶联剂中的此类基团的实际数目。具体而言，应考虑到尽管偶联剂上可存在三个官能团但这些官能团中仅有一个将对增粘和玻璃结合官能度有效。如果一个此类基团水解，其它两个官能团会不能有效地接合于玻璃表面。在此情况下计算的水的化学计量应根据第一个活性基团而不应根据其它两个非活性（或低活性）的官能团。

在某些情况下，由于通过组合物内发生的自缩合反应而产生副产物水的结果，将足以水解所有功能上有效的玻璃结合基团（不包括在偶联剂上存在的一个或多个其它玻璃结合基团水解之后不能键合于玻璃的那些官能团）的水量会显著小于计算的水化学计量。如果产生此类水副产物，应把组合物组分的游离水量控制在小于与所有上述官能团反应的计算的水的化学计量水平。

可通过缩合产生水的偶联剂体系的实例由下列两个反应所描述:



其中 R 为烃、或包括醚基的烃。

- 5 根据式 1 和 2 的水解官能团所必需的水量的测定将通过以下含 1 重量% 三甲氧基- γ -巯基丙基硅烷偶联剂的组合物的实例来解释。在 100 g 配制的组合物的内底组合物中, 1 g 上述巯基硅烷将提供 0.0051 摩尔当量的功能上有效的玻璃结合-Si-OCH₃ 基团。此计算假定可从该当量计算中排除两个-Si-OCH₃ 基团, 由于一旦三个-Si-OCH₃ 基团之一
10 水解, 其它两个通常在一般的辐射固化涂料条件下对结合于玻璃是功能上无效的。

- 如果该组合物中也存在有 0.04 克水, 这实际上是 0.0022 摩尔当量的 OH 基团。在式 1 的水解反应中, 0.0022 当量水将水解 0.0022 当量功能上有效的玻璃结合-Si-OCH₃ 基团, 在该内底组合物中留下 0.0029
15 当量功能上有效的玻璃结合-Si-OCH₃ 基团。然而, 如果在该第一个-Si-OCH₃ 基团如此水解后, 剩余的-Si-OCH₃ 基团的一个或多个是功能上有效的, 应调整该计算以包括那些另外当量的-Si-OCH₃ 基团。可是, 产生的水解巯基硅烷可仍然进行根据上述式 2 的缩合反应就地产生额外的 0.0011 当量副产物水。然后此额外的 0.0011 当量水能水解另外
20 0.0011 当量功能上有效的玻璃结合-Si-OCH₃ 基团, 等等。

当选择的偶联剂在正常贮存条件下根据式 1 和 2 发生作用时, 足以水解功能上有效的玻璃结合官能团的水量将大约是计算的功能上有效的玻璃结合官能团的化学计量水的一半。该量可由以下公式估计:

$$25 \quad X = \sum_{n=0}^{\infty} X_n \quad \text{其中 } X_n = 1 / 2^{n-1}$$

其中 1/X 等于与 1 当量功能上有效的玻璃结合官能团反应所必需的水的当量, 和 n 代表水解和缩合反应重复的次数, 该次数理论上是无穷的。当 n 逼近无穷时, 该式收敛于数 2。因此, 1/2 当量的水足以与 1 当量功能上有效的玻璃结合基团反应。

- 30 根据此处的内容, 一个本领域普通技术人员一般将能决定有效水解一定当量存在于其它体系的所述功能上有效的玻璃结合官能团的水

的当量数，该其它体系可表现出不同于式 1 和 2 所描述的水解/缩合反应行为。

内底组合物的正常贮存条件包括内底组合物的运输和处理，以及由最终用户在应用于玻璃纤维之前贮存内底组合物的条件。因为内底组合物是反应性的，通常把它们贮存于室温或低于室温。在高温下内底组合物可反应。优选贮存温度低于约 40°C 并高于组合物的冰点。

本发明将进一步由以下非限制性实施例解释。

实施例 1

测定水解 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷的功能上有效的玻璃结合基团所必需的水量。 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷含有三个能结合于玻璃的烷氧基。已发现当三个烷氧基之一通过水解与水反应形成羟基时，其它两个烷氧基是明显低活性的或完全不能在一般的辐射固化条件下引起涂料组合物与玻璃纤维表面的结合。

也已发现由 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷水解形成的 γ -巯基丙基二甲氧基羟基硅烷在正常搁置贮存条件下将进行根据上述式 2 的原位缩合反应产生水。

实施例 2

测试存在于可辐射固化的内底玻璃光导纤维组合物中的水量对固化的内底涂层粘附于玻璃的影响。使用示于表 1 的组分制造了两种可辐射固化的组合物。水的量是变化的，如表 2 所示。

表 1

| 组分 | 重量% |
|------------------------|------|
| 可辐射固化的低聚物 ¹ | 56 |
| 光引发剂 ² | 3 |
| 抗氧化剂 ³ | 0.5 |
| 丙烯酸异癸酯 | 14 |
| 乙氧基化壬基苯酚单丙烯酸酯 | 25.5 |
| γ -巯基丙基三甲氧基硅烷 | 1 |

¹ HEA-(IPDI-PPG 1025)_{1.06}-(IPDI-Permanol)_{1.14}-IPDI-HEA

HEA = 丙烯酸羟乙酯

IPDI = 异佛尔酮二异氰酸酯

PPG 1025 = 聚丙二醇

Permanol = 聚碳酸酯多元醇

² 75/25 的 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧磷的混合物

³ 硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基)氯化肉桂酸酯

5

表 2

| 样品 | 水的量 (重量%) | 有效的增粘剂的量(重量%) | | |
|----|--------------|---------------|------|------|
| | | 初始 | 1个月 | 3个月 |
| 1 | 0.02 | 1.05 | 1.04 | 0.98 |
| 2 | 0.07 | 0.98 | 0.80 | 0.57 |

测试步骤

含水量的测定

10 含水量是使用费歇尔滴定法测定的, 如 ASTM D 1364 所描述。因为已知硫醇干扰费歇尔滴定法, 在加入 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷之前检测样品。将样品各自溶于吡啶并直接用费歇尔试剂滴定至电测量终点。加入催化剂 1-乙基哌啶, 以加速水和费歇尔试剂中存在的二氧化硫-碘之间的反应。

15 使用 Brinkmann-Metrohm-Herisau 装置。该装置包括 658 KF 处理机、655 dosimat, 681 泵装置、带盖的滴定容器、两个深色玻璃瓶(一个装溶剂且另一个装剩余液体)、把这些连接到泵和滴定容器盖的结合管、以及磁性搅拌棒(涂覆特氟隆)。

20 通过在 1 升容量瓶中加入 50 ml 1-乙基哌啶并用吡啶稀释至 1 升的标记而制备溶剂。使该溶液充分混合以确保组成均匀, 并倾入指定为溶剂供给的深色玻璃瓶。

25 首先如下标定费歇尔试剂。将溶剂加入容器。开启搅拌马达并调整速度以使溶剂中形成的旋涡至少深 1 cm。按下处理机键盘上的“状态”(COND) 钮使费歇尔试剂泵入容器直至检测到终点。当达到终点时, “准备”(ready) 灯出现。然后按下处理机键盘上的“待用”(Standby) 钮且键盘上标记“St. by”的灯出现, 显示滴定步骤准备就绪。在 50 μ l 注射器中吸入 20-40 μ l 水并称量注射器和水精确至 0.1 mg。然后穿过盖上的隔膜将水注入容器并称量空注射器。注入水的重量由重量测量

获得的差计算。按下标有“样品质量” (Sample Mass) 的钮并输入水的重量。

然后通过加入费歇尔试剂而开始注入水的滴定过程。溶液为浅色，虽然费歇尔试剂为深褐色，由于其碘含量。终点的接近由容器中液体颜色的变暗所预兆。Dosimat 在发现变暗后立即停止加入试剂。滴定结束，在打印纸上打印出三个值：样品（刚才输入的重量）、滴定体积 (TITR. VOL) (以 ml 计) 和 KFR 滴定度 (KFR TITER) (以 mg/ml 计)。然后将装置复位并再重复上述过程两次以完成总共三次滴定度测定。然后计算三个值的平均值。然后输入平均值作为滴定度测定。

然后测定试样中的水量。下表用来根据样品的预计水量选择适当的样品重量：

| 预计水量 % | 样品重量 (g) |
|------------|----------|
| 0.02 - 0.5 | 10 |
| 0.5 - 5.0 | 1 |
| 5.0 - 10.0 | 0.1 |

根据预计的水量，将适当量的样品液体吸入一次性注射器并称重精确至 0.1 mg。然后把样品注入容器。称量空注射器并由记录的重量测量间的差计算样品的量。

然后滴定样品。在终点，打印出三行信息：“参考号” (REF. NO)、 “滴定体积” (TITR. VOL) 和“水”。每一样品重复此过程。

用该式计算每一重复样品的含水量：

$$\text{水 \%} = \frac{0.1 \times \text{水的重量 (mg)}}{\text{样品重量 (克)}}$$

计算重复实验的平均值并记录为样品的含水量。

偶联剂活性的测定

使用费歇尔滴定法的水量的以下测定，在样品中加入巯基丙基三甲氧基硅烷。

将一滴样品置于洁净、干燥的氯化钠圆片上。然后在圆片上放置垫圈。用第二个圆片覆盖此圆片并加压以使涂料均匀地蔓延至圆片的

边缘。这些圆片间的膜没有气泡。夹层圆片中的涂料通过暴露于紫外光而固化。使用不同量的样品重复此过程。

5 固化样品的红外透射光谱是使用带标准 TGS 探测器的 Nicolet 5SXC 如下获得的。首先获得空样品室的光谱并存于计算机文件中。随后扫描样品。然后把光谱转换为吸光度。在光谱的 700 cm^{-1} - 1000 cm^{-1} 区域检验每一光谱。790 cm^{-1} - 920 cm^{-1} 区域的最大吸光度为 0.5 - 1.3。

10 制备涂料的标准样品，该样品含大约 0%、0.25%、0.5%、0.75%、1.0% 和 1.25% 的巯基硅烷。用上述步骤一式两份制备各个标样的固化膜。然后扫描固化的膜。计算每个校准光谱中的巯基硅烷吸光度比。测定每个校准标准的两个重复样品的平均吸光度比。使用各个标样的吸光度比和浓度，用线性回归分析获得经过数据点的最佳拟合直线的方程。使用此方程，从光谱确定样品中的巯基硅烷的量。测定每一样品的两个重复样品的平均值并记录。