

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510102519.1

[51] Int. Cl.

C08F 20/34 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 27 日

[11] 公开号 CN 1837248A

[22] 申请日 2005.9.8

[21] 申请号 200510102519.1

[30] 优先权

[32] 2005. 3. 25 [33] JP [31] 2005 - 089916

[71] 申请人 富士施乐株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 大越雅之 冈崎仁 星尾拓郎
安野道昭

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 1 页

[54] 发明名称

光聚合性组合物和阻燃树脂制品

[57] 摘要

本发明提供一种光聚合性组合物，该组合物至少包含：含有金属水合物并具有 1nm ~ 500nm 的体积平均粒径的阻燃颗粒；和光聚合性反应物。前述金属水合物优选为选自镁、钙、铝、铁、锌、钡、铜和镍中的至少一种金属的水合物。优选在所述阻燃颗粒表面上形成包含有机化合物或聚硅氧烷的包覆层。本发明提供一种由该光聚合性组合物光聚合而形成的阻燃树脂制品。根据 UL - 94 测定的所述制品的阻燃性为 HB 或高于 HB。

1. 一种光聚合性组合物，该组合物包含：
具有 1nm~500 nm 的体积平均粒径并包含金属水合物的阻燃颗粒；
和
光聚合性反应物。
2. 如权利要求 1 所述的光聚合性组合物，其中，所述金属水合物为选自镁、钙、铝、铁、锌、钡、铜和镍中的至少一种金属的水合物。
3. 如权利要求 1 所述的光聚合性组合物，其中，在所述阻燃颗粒表面上形成包含有机化合物或聚硅氧烷的包覆层。
4. 如权利要求 1 所述的光聚合性组合物，其中，相对于 100 质量份的所述光聚合性反应物，所述光聚合性组合物中的所述阻燃颗粒的含量在 1 质量份~100 质量份的范围内。
5. 如权利要求 1 所述的光聚合性组合物，其中，所述光聚合性反应物包含由氨基甲酸酯丙烯酸酯和氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯组成的组中的至少一种物质。
6. 如权利要求 1 所述的光聚合性组合物，其中还包含光聚合引发剂。
7. 一种阻燃树脂制品，该制品由权利要求 1 的光聚合性组合物光聚合而形成。
8. 一种阻燃树脂制品，该制品由权利要求 2 的光聚合性组合物光聚合而形成。
9. 一种阻燃树脂制品，该制品由权利要求 3 的光聚合性组合物光聚合而形成。
10. 一种阻燃树脂制品，该制品由权利要求 4 的光聚合性组合物光聚合而形成。
11. 一种阻燃树脂制品，该制品由权利要求 5 的光聚合性组合物光聚合而形成。
12. 一种阻燃树脂制品，该制品由权利要求 6 的光聚合性组合物光聚合而形成。

13. 如权利要求 7 所述的阻燃树脂制品，其中，根据 UL-94 测定的阻燃性为 HB 或高于 HB。

14. 如权利要求 7 所述的阻燃树脂制品，其中，所述光聚合性组合物光聚合后的凝胶分率为 70% 或高于 70%。

光聚合性组合物和阻燃树脂制品

技术领域

本发明涉及一种在光聚合性单体中混合有阻燃颗粒的光聚合性组合物和包含该组合物的阻燃树脂制品。具体地说，本发明涉及一种具有优异的阻燃性、疏水性、疏油性、耐热性、耐候性和光聚合性等的光聚合性组合物和包含该组合物的阻燃树脂制品。

背景技术

近年来，例如高速因特网等宽带业务已经广泛用于信息产业。为了适应每个家庭所需的信息容量的迅速增长，对于光学通信，特别是光学纤维的需求正在增加。

考虑到 WDM（波分复用）技术的发展，光学纤维芯线最有希望用作“光纤到家庭（FTTH）”的光学纤维，“光纤到家庭（FTTH）”是现在计划铺设的将光学纤维引入到家庭终端的计划。作为现有的光学纤维芯线，已经知道一种具有以下组成的光学纤维芯线。这种光学纤维芯线由光学纤维（玻璃芯线或聚合物芯线）、包覆光学纤维且具有聚氨酯结构的一次包覆材料（primary）和二次包覆材料（secondary）以及构成最外层的阻燃聚乙烯包覆材料（包皮）组成。

但是，仅有阻燃聚乙烯包皮的最外层对光学纤维的阻燃是不够的。另外，现有的具有聚氨酯结构的一次和二次包覆材料的阻燃性和耐候性非常差。因此，从阻燃性和耐候性上考虑，难以将目前使用的光学纤维用于 FTTH，因此需要它的替代品。另外，对飞行器和车辆中的应用来说，对阻燃性和耐候性的需求也很高。

随着对光学纤维需求的不断增长，急需对光学纤维的包括阻燃性在内的各种性能进行改进，而且人们已经对此进行了开发。

作为混合到树脂中而使树脂阻燃的阻燃剂而言，以前使用卤素类化

合物、三氧化二锑、磷类化合物和水合金属化合物（金属水合物）等。但是，由于环境问题，应当避免使用上述卤素化合物和三氧化二锑，另外，因为上述水合金属化合物不但能减少对环境的影响，而且从树脂回收利用的角度考虑也是优异的，所以它是合适的。

但是，为了得到相当于其它有机阻燃化合物的阻燃性，需要大量配合前述水合金属化合物，这将明显降低聚合物的物理性质。为了在不降低聚合物物理性能下得到相当于前述其它有机阻燃剂的阻燃性能，必须将小粒径的水合金属化合物以在树脂中不产生凝集的颗粒单位而均匀地分散稳定化。因此，当由金属水合物组成的颗粒混合到树脂中时，为了保证在树脂中的可分散性，防止活性基团对树脂产生影响和损坏树脂性能，优选在颗粒表面形成均匀的包覆层。

作为在颗粒表面形成包覆层的方法，首先，已经知道用高级脂肪酸等进行表面处理，并形成二氧化硅层（例如，见特开昭 52-30262 号、特开 2003-253266 号公报）的方法。但是当将该方法应用到纳米颗粒时，由于颗粒在普通的反应条件下不能充分地分散，而且包覆反应速度快，所以颗粒以凝集状态进行包覆反应，结果不能得到均匀的包覆颗粒。

另外有一种用多氨基酸处理无机粉末的表面或在其表面上用气相环状有机硅氧烷进行作用（例如，见特开昭 57-145006 号、特开昭 61-268763 号公报）的方法。但是，即便将这些方法应用到纳米颗粒时也不能保证可分散性，从而产生凝集物。

另外，已经提出一种固化性树脂组合物，其中，在紫外线固化性树脂和/或热固性树脂中使用氢氧化铝作为填充物（例如，特开平 10-36682 号公报）。但是在这种方法中，特别在将大粒径的阻燃剂混合在光固化性树脂中时，固化时透光性变差，于是光固化性降低。

此外，已经提出一种将光聚合性单体或低聚物与疏水性稠环化合物混合起来的光聚合性组合物（例如，见特开 2004-131632 号公报）。但是，由于此处使用的疏水性稠环化合物是卤素化合物，所以从降低对环境影响的角度考虑，该方法存在着问题。

因此，对于前述光学纤维的包覆材料，必需经光聚合来使树脂具有

阻燃性，在这方面尚未开发出这样一种技术，这种技术能够在维持树脂的机械性能的同时不引起环境问题，并且得到高阻燃性。

发明内容

鉴于现有技术的上述问题而完成了本发明。

即，本发明提供了一种几乎不降低物理机械性能且几乎没有环境负担的新的光聚合性组合物和使用该组合物的阻燃树脂制品。具体地说，本发明提供一种具有良好的光聚合效率的光聚合性组合物和阻燃树脂制品，该阻燃树脂制品能够在光聚合后不产生有害气体并获得高阻燃性，而且不明显降低聚合物的物理性能。

研究发现，对于普通的阻燃剂，混合至少约 50 质量份～150 质量份之多的粒径在 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 范围内的阻燃颗粒，才能使树脂具有阻燃性。由于混合大量的这样的颗粒降低了树脂的机械性能和光固化性能，所以还尝试了混合其它添加剂或其它树脂。

为了解决前述问题，本发明人仔细地研究了阻燃颗粒在树脂中的应用，这种阻燃颗粒是一种增加了颗粒的比表面积并且增加了与聚合物的接触面积的微粒。结果，本发明人发现，通过在光聚合性反应物中混合体积平均粒径在 $1\text{nm} \sim 500\text{ nm}$ 范围内的特定阻燃颗粒，在填充量比现有的体积平均粒径在约 $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 范围内的阻燃剂低的情况下，就能得到相同或更好的阻燃性和良好的光聚合性能，由此完成了本发明。

即，本发明提供一种光聚合性组合物，该组合物包含：阻燃颗粒，该阻燃颗粒包含金属水合物，且该阻燃颗粒的体积平均粒径在 $1\text{nm} \sim 500\text{ nm}$ 的范围；和光聚合性反应物。

附图说明

图 1 是芯线结构的示意性截面图。

图 2 是带状芯线结构的示意性截面图。

具体实施方式

下面详细地解释本发明。

光聚合性组合物

本发明的光聚合性组合物至少包含体积平均粒径为 1nm~500 nm 的包含金属水合物的阻燃颗粒和光聚合反应物。

如前所述，为了得到相当于其它有机阻燃化合物的阻燃性能，必须在基质树脂中大量地混合例如通常用作阻燃剂的水合金属化合物等阻燃颗粒，这样明显地降低了聚合物的物理性能。因此，为了防止聚合物物理性能的下降，需要降低阻燃剂的填充量。

在本发明中，术语“阻燃性”是指，当氨基甲酸酯-丙烯酸酯共聚树脂中含有 5 质量份的阻燃性化合物时，与加入阻燃性化合物前的共聚树脂相比，所得混合物按照 ISO 5660-1 所测定的最高放热速率至少减少 25 %。

另外，当基质树脂是光聚合性树脂时，通常在光聚合前将阻燃颗粒混合到光聚合性组合物中，然后进行光聚合。当光聚合性组合物中阻燃颗粒的粒径大时，或分散性不均匀时，聚合时的透光性不充分，聚合速率降低，较深的部位不能充分固化。因此，在这种情况下，降低阻燃剂的填充量是有效的。

作为降低填充量的方法，可以将阻燃颗粒进一步微粒化到纳米级以增加颗粒的比表面积，从而增加与聚合物的接触面积，这样，即使少量添加也能实现相当于普通的卤素类阻燃剂的阻燃性能。

也就是说，用作前述阻燃剂的水合金属化合物具有两个效果，即燃烧时热分解释放出水而降低燃烧时的热量的效果，和稀释聚合物燃烧时产生的燃烧气体的效果。并且还知道，如果不填充大量的阻燃剂通常不能充分地实现这种效果。但是，这确实是在普通的微米级粒径的水合金属化合物中所见到的现象。

本发明人发现，通过使阻燃剂的粒径成为纳米级，能够更切实有效地发挥降低热量的效果和稀释聚合物燃烧时产生的燃烧气体的效果。这是因为微米级和纳米级之间所产生的粒径效果是明显的，就像在对用喷壶提供的水和用喷雾形成的小水滴来熄灭燃烧物时哪个更有效进行比

较，可以清楚地看到这种效果。

特别地，在本发明中，通过将含有特定金属水合物的小直径阻燃颗粒与光聚合性反应物混合，可以得到组合物的透明性优异的光聚合性组合物。结果，由于没有降低光聚合时光照射的聚合效率，发现得到的阻燃树脂制品具有更好的生产率，可以得到成型均匀的制品。

下面解释本发明的光聚合性组合物的组成等。

光聚合性组合物

本发明的光聚合性组合物是获得本发明的阻燃树脂制品的原料，其中至少包含阻燃颗粒和光聚合反应物。

阻燃颗粒

本发明的含有金属水合物的阻燃颗粒的体积平均粒径在 1 nm 至 500 nm 的范围内。阻燃颗粒的体积平均粒径优选在 1 nm 至 200 nm 的范围内，更优选在 5 nm 至 200 nm 的范围内，进一步优选在 10 nm 至 200 nm（特别是 10 nm 至 100 nm）的范围内。

当所述阻燃颗粒的体积平均粒径小于 1 nm 时，会降低阻燃性保持能力，而若体积平均粒径大于 500 nm，将产生与市售的体积平均粒径为 1 μm 的阻燃颗粒类似的阻燃性，于是为了得到充分的阻燃性能，需要大量混合这种颗粒。

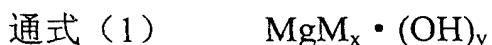
具有上述范围内的体积平均粒径的前述阻燃颗粒可以均匀地分散在光聚合性反应物中，以便得到例如下述的光固化性树脂等的聚合物。并且，具有纳米级体积平均粒径的阻燃颗粒可以形成微小的复合体，可以提供透明性高的光聚合性组合物。

就金属水合物而言，例如，可以使用选自由 Mg、Ca、Al、Fe、Zn、Ba、Cu 和 Ni 组成的组中的一种金属的水合物。由于容易将这些金属水合物制成细颗粒，而且这些水合物是稳定的，且加热的吸热性能和脱水反应性能优异，所以发挥出优异的阻燃性。在前述金属水合化合物中，特别优选 Mg、Al 和 Ca 的水合物。

金属的水合物不特别地限定，只要它们能保留住阻燃成分就可以。它们的例子包括例如氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化锌、氢氧化铜、氢氧化镍等金属水合物；例如铝酸钙、二水合硫酸钙、硼酸锌和偏硼酸钡的水合物等。并且也可以使用这些金属水合物的复合水合物。在它们中，优选氢氧化镁、氢氧化铝和氢氧化钙。

另外，就前述金属水合物而言，也可以使用包含 Mg 且包含选自由 Ca、Al、Fe、Zn、Ba、Cu 和 Ni 组成的组中的一种或多种金属的复合金属的水合物。这样，当金属 Mg 用作必需成分，各种金属和它复合时，可以改进阻燃性能。例如，当 Mg 和 Ni 或 Fe 复合时，产生使来自燃烧气化的树脂成分的烃进行脱氢的作用，并可以改善树脂组合物的阻燃效果和低发烟效果。另外，当 Mg 和 Al 复合时，调节燃烧时释放水的温度可以改善阻燃效果。

在本发明中，当使用包含 Mg 且包含选自由 Ca、Al、Fe、Zn、Ba、Cu 和 Ni 组成的组中的至少一种金属的水合物时，该金属的水合物由下列通式（1）表示。



在通式（1）中，M 表示选自由 Ca、Al、Fe、Zn、Ba、Cu 和 Ni 组成的组中的一种或多种金属；x 表示 0.1~10 的实数；y 表示 2~32 的整数。

M 的优选例子包括 Ca、Al、Fe、Zn、Ba、Cu 和 Ni。具体地， MgM_x 的优选例子包括 MgAl_x 、 MgCa_x 、 MgZn_x 、 MgFe_x 和 $\text{Mg}(\text{Al/Ca})_x$ 。

为了改进纳米级阻燃颗粒在聚合后的树脂中的分散性，在本发明中优选在阻燃颗粒表面形成均匀的包覆层（此后有时将所述阻燃颗粒称为“表面包覆的阻燃颗粒”）。当形成包覆层时，阻燃组分可稳定地保留在金属水合物颗粒中，同时，与聚合后的树脂的亲和力大大改进。另外，优选包覆层包含有机化合物或聚硅氧烷。

所述有机化合物不特别地限定，优选为包含可与前述阻燃颗粒键合的有机基团的有机化合物。通过将这样的有机基团键合到阻燃颗粒上，可以在阻燃颗粒表面上均匀地形成薄的有机层。

所述有机化合物优选在前述有机基团的末端具有键合性基团，该键合性基团能够与阻燃颗粒成键。

上述键合性基团的例子包括羟基、磷酸基、𬭸盐基、氨基、硫酸基、磺酸基、羧基、亲水性杂环基、多糖基（例如山梨糖醇、山梨醇(sorbit)、脱水山梨糖醇、蔗糖酯和脱水山梨糖醇酯的残基）、聚醚基（例如亚烷基的碳原子数为2~4的聚氧化烯基，例如聚氧乙烯和聚氧丙烯基）、可水解的基团（例如具有1~4个碳原子的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基和丁氧基）和卤原子（例如溴和氯原子）。

当键合性基团为阴离子基团（例如硫酸基、磺酸基或羧基）时，该键合性基团可以与各种碱形成盐。所述碱的例子包括无机碱（例如碱土金属如钙和镁，以及碱金属例如钠和钾；和氨）和有机碱（例如胺）。并且，如果键合性基团是阳离子基团（例如氨基），该键合基团可以和酸形成盐，该酸包括无机酸（例如盐酸和硫酸）和有机酸（例如乙酸）。上述阳离子基团可以和阴离子基团（特别是羧基或硫酸基）形成盐。可选择地，所述有机化合物可以同时具有阳离子基团和阴离子基团作为键合性基团。

如上述，所述键合性基团的优选例子包括离子基团（阴离子和阳离子基团）和水解性基团，这样，该键合性基团和阻燃颗粒之间的键可以是离子键或共价键。

前述有机化合物的有机基团的例子包括在表面活性剂中作为疏水基的基团（例如高级脂肪酸残基、高级醇残基或烷芳基）和多氨基酸残基。

前述高级脂肪酸的例子包括：具有8至30个碳原子的饱和脂肪酸（优选具有10至28个碳原子的饱和脂肪酸，更优选具有12至26个碳原子的饱和脂肪酸），例如十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、辛酸、癸酸、十七烷酸、十八烷酸、褐煤酸和三十烷酸；和具有12至30个碳原子的不饱和脂肪酸（优选具有14至28个碳原子的不饱和脂肪酸，更优选具有14至26个碳原子的不饱和脂肪酸），例如反油酸、亚油酸、亚麻酸、5-十二碳烯酸、油酸、顺式9-二十碳烯酸、芥酸和巴西烯酸。

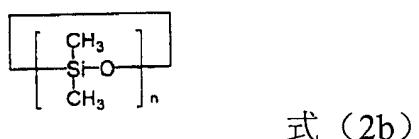
所述疏水基团可以是高级脂肪酸残基或对应于前述高级脂肪酸的高级醇残基（例如具有 8 至 24 个碳原子的高级脂肪酸残基（优选具有 10 至 22 个碳原子的高级脂肪酸残基，更优选具有 12 至 20 个碳原子的高级脂肪酸残基），如辛基、壬基、十二烷基、十四烷基、十六烷基（鲸蜡基）和十八烷基）。

前述烷芳基的例子包括烷基（具有 1 至 20 个碳原子）-芳基（具有 6 至 18 个碳原子），例如己基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基和十四烷基苯基。优选烷基（具有 6 至 18 个碳原子）-芳基（具有 6 至 12 个碳原子）基团，更优选烷基（具有 6 至 16 个碳原子）-苯基。

该疏水基团还可以具有其它各种取代基团（例如具有 1~4 个碳原子的烷基）。

所述聚硅氧烷不特别地限定，只要它具有硅氧烷键就可以，优选包括下列通式（2a）或（2b）表示的环状有机硅氧烷化合物的聚合物。

通式（2）



在上述式中，n 表示 3~8 的整数。当 n 小于 2 时，式（2a）或（2b）表示的化合物的沸点低，易挥发，吸附到阻燃颗粒上的化合物的量增加。当 n 大于 7 时，式（2a）或（2b）表示的化合物不易挥发，使得包覆处理不充分。从三维特性的角度来看，特别优选式（2a）或（2b）表示的化合物的四聚体、五聚体和六聚体。

在本发明中，式（2a）表示的化合物和式（2b）表示的化合物可以使用任意一种，或者将二者组合使用。聚合物的聚合度（重复单元的数

目) 优选在 10 至 1000 的范围内, 更优选在 10 至 100 的范围内。并且, 包覆层可组合使用所述聚合物和所述有机化合物。

通过使用前述具有低表面能的聚硅氧烷作为包覆层, 当表面包覆的阻燃颗粒与光聚合性反应物混合并且使其聚合时, 难以使树脂(阻燃树脂制品)增塑。

另外, 当形成阻燃树脂制品时, 燃烧时表面的聚硅氧烷形成热阻挡层, 在颗粒表面形成聚硅氧烷的包覆层, 由于从金属水合物颗粒释放出的水使所述热阻挡层发泡, 所以所述热阻挡层的绝热性能提高, 从而可以改善阻燃效果。

相对于所述表面包覆的阻燃颗粒的总质量, 本发明的表面包覆的阻燃颗粒表面上所述有机化合物的包覆量优选在 1 质量%~200 质量% 的范围内, 更优选在 20 质量%~100 质量% 的范围内, 特别优选在 30 质量%~80 质量% 的范围内。当包覆量小于 1 质量% 时, 因为在光聚合性组合物中产生凝集物而使分散变得不均一。当包覆量大于 200 质量% 时, 光聚合性组合物聚合形成的树脂变成塑性的。

相对于所述表面包覆的阻燃颗粒的总质量, 本发明的表面包覆的阻燃颗粒表面上聚硅氧烷的包覆量优选在 20 质量%~200 质量% 的范围内, 更优选在 20 质量%~80 质量% 的范围内。当包覆量小于 20 质量% 时, 因为在光聚合性组合物中产生凝集物而使分散变得不均一。当包覆量大于 200 质量% 时, 光聚合性组合物聚合形成的树脂变成塑性的。

通过使用透射电子显微镜观察表面包覆的阻燃颗粒, 可以确认包覆层的均一性。

表面包覆的阻燃颗粒的体积平均粒径与上述阻燃颗粒相同, 如果表面包覆的阻燃颗粒为非球状, 则其体积平均粒径可以是颗粒的外接圆的平均粒径。

本发明的阻燃颗粒的分散度优选在 0.1~3.0 的范围内, 更优选在约 0.1~1.0 的范围内, 特别优选在约 0.1~0.8 的范围内。分散度小代表阻燃颗粒的粒度分布窄, 也就是说, 颗粒的尺寸更为均一。当阻燃颗粒的分散度在上述范围内时, 这种阻燃颗粒分散在树脂中的情况下, 树脂的阻

燃性和机械性能更均一。

在本说明书中，用激光多普勒外差型粒度分布仪（商品名：MICROTRAC-UPA 150UPA，由 Nikkiso Co. Ltd. 生产）测定体积平均粒径和分散度。具体地，基于测定的粒度分布，从小粒径一侧开始对体积绘出累积分布，在累积 50% 处的粒径作为体积平均粒径。另外，相对于质量绘出粒度分布，从小粒径一侧开始，将累积 90% 处的粒径作为 D₉₀，累积 10% 处的粒径作为 D₁₀，此时分散度定义为 log(D₉₀/D₁₀)。该测定方法在下文中是相同的。

前述表面包覆的阻燃颗粒的制备方法不特别地限定，只要是满足前述结构和性质的方法就可以。这些方法的例子包括：将金属水合物颗粒分散在溶解了有机化合物金属盐和分散剂的水性溶液中，并在该颗粒的表面上形成有机化合物层的方法；在金属水合物颗粒表面上使有机硅氧烷化合物的气化物反应而形成聚硅氧烷化合物层的方法；和将烷基酸金属盐展开到有机溶剂中形成反相胶束，然后将金属离子转变为金属氧化物而形成表面包覆的颗粒的方法。

相对于 100 质量份的下述光聚合性反应物，本发明的光聚合性组合物中前述阻燃颗粒的含量优选在 1 质量份～100 质量份的范围内，更优选在 5 质量份～100 质量份的范围内。

光聚合性反应物

本发明中光聚合性反应物包括光照射时吸收光而活化并引发聚合的物质，和被光解离生成活性基团而引发聚合的物质等。具体地，这些物质包括光聚合性单体或低聚物、以及光聚合性树脂等。

所述光聚合性单体或低聚物（此后有时称为“光聚合性化合物”）不特别地限定，只要该化合物具有光照时可聚合或可交联（或可固化）的部位就可以。这样的部位的例子包括反应性氮原子，例如键合氢原子的氮原子。具体地，本发明中使用的光聚合性单体或低聚物优选具有含氮原子的连接基，例如氨基甲酸酯键（或氨基甲酸酯基）、酰胺键（或酰胺基）和脲键（或脲基）。

另外，所述光聚合性化合物通常在分子中具有光聚合性基团（例如（甲基）丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、1,2-亚乙烯基等）。光聚合性单体或低聚物可以具有通过连接基（例如酯键、氨基键、氨基甲酸酯键、脲键、环氧键等）连接的前述光聚合性基团。所述光聚合性基团可以位于光聚合性单体或低聚物的主链上，在许多情况下通常位于末端和/或侧链上。

光聚合性化合物的具体例子包括以下单体和低聚物（或预聚物），这类单体和低聚物（或预聚物）具有前述含有氮原子的连接基，且具有（甲基）丙烯酰基等光聚合性基团。

作为这样的光聚合性单体或低聚物，例如可以使用具有反应性基团（a）（羟基、羧基、氨基、异氰酸酯基等）的碱性化合物（单体、低聚物（包括聚合物）等）和具有可以与该碱性化合物反应的基团（b）（羟基、羧基、氨基、异氰酸酯基、环氧基等）的聚合性化合物（c）的反应产物。

例如，对应于作为碱性化合物的反应性基团（a）的下列（a1）至（a4），作为进行组合的聚合性化合物的反应性基团（b），可以举出如下列（b1）至（b4）的组合方式。括号内的说明指明每个反应性基团（a）和反应性基团（b）之间的键合方式。

（a1）羟基：

（b1）羧基（酯键）、异氰酸酯基（氨基甲酸酯键）

（a2）羧基：

（b2）羟基（酯键）、氨基（酰胺键）、环氧基（酯键）、异氰酸酯基（酰胺键）

（a3）氨基：

（b3）羧基（酰胺键）、环氧基（亚氨基键）、异氰酸酯基（脲键）

（a4）异氰酸酯基：

（b4）羟基（氨基甲酸酯键）、羧基（酰胺键）、氨基（脲键）

所述聚合性化合物（c）的例子包括：具有羟基的聚合性化合物（例如，C₃₋₆（是指“碳原子数为3~6”，下同）烯醇，例如烯丙醇；（甲基）

丙烯酸羟基 C₂₋₆ 烷基酯，例如（甲基）丙烯酸-2-羟基乙酯、（甲基）丙烯酸-2-羟基丙酯、丁二醇单（甲基）丙烯酸酯；聚氧 C₂₋₆ 亚烷基二醇单（甲基）丙烯酸酯，例如二乙二醇单（甲基）丙烯酸酯；N-羟基 C₁₋₄ 烷基（甲基）丙烯酰胺，例如 N-羟甲基（甲基）丙烯酰胺；具有羧基（或酰卤基）的聚合性化合物（例如，C₃₋₆ 烯羧酸，如（甲基）丙烯酸；C₃₋₆ 烯酰卤，例如（甲基）丙烯酰氯）；具有氨基的聚合性化合物（例如丙烯胺等）；具有环氧基的聚合性化合物（例如烯丙基缩水甘油醚、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯等）；和具有异氰酸酯基团的聚合性化合物（例如异氰酸乙烯酯等）。在这些化合物中，特别地，优选具有羟基的（甲基）丙烯酸酯，例如（甲基）丙烯酸羟基 C₂₋₆ 烷基酯。

关于所述碱性化合物与所述聚合性化合物（c）之间的反应，根据反应基团（a）和反应基团（b）的种类的不同，可以使用任何惯用方法。

例如，当反应基团（a）为异氰酸酯基，反应基团（b）为羟基时，可以使用普通的方法，例如，在催化剂的存在下，在惰性气氛或加热下进行氨基甲酸酯化反应。

具体的光聚合性单体和低聚物举例如下。

具有氨基甲酸酯键的光聚合性单体和低聚物

具有氨基甲酸酯键的光聚合性单体和低聚物的例子包括以下碱性化合物与聚合性化合物（c）的反应产物，所述碱性化合物至少具有异氰酸酯基团，例如氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯，所述聚合性化合物（c）具有能与异氰酸酯基团反应的基团（例如羟基）。

具有异氰酸酯基团的碱性化合物的例子包括聚异氰酸酯成分和末端具有异氰酸酯基团的氨基甲酸酯预聚物（聚异氰酸酯成分和多元醇成分的缩合产物）。优选的碱性化合物的例子包括具有氨基甲酸酯键的碱性化合物（氨基甲酸酯预聚物等）。

聚异氰酸酯成分的例子包括二异氰酸酯，例如脂肪族二异氰酸酯（可以具有取代基的亚烷基二异氰酸 C₂₋₁₀ 酯，例如六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和赖氨酸二异氰酸酯）；脂环族二异氰酸酯（C₅₋₈ 环烷-二异氰酸酯，例如环己烷二异氰酸酯；异氰酸根合 C₅₋₈ 环烷基-C₁₋₄

烷基-异氰酸酯，例如异佛尔酮二异氰酸酯；二(异氰酸根合 C₁₋₄ 烷基)C₅₋₆ 环烷，例如氢化亚二甲苯基二异氰酸酯；双(异氰酸根合 C₅₋₈ 环烷基)C₁₋₄ 烷，例如氢化二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯；芳香族二异氰酸酯 (C₆₋₁₂ 亚芳基-二异氰酸酯，例如甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯和联甲苯胺二异氰酸酯；芳香族二异氰酸酯，例如二(异氰酸根合 C₆₋₁₀ 芳基)C₁₋₄ 烷，例如二苯基甲烷二异氰酸酯；芳香脂肪族二异氰酸酯，例如二(异氰酸根合 C₁₋₄ 烷基)C₆₋₁₀ 亚芳基，例如苯亚甲基二异氰酸酯；具有杂原子（氧原子、硫原子等）的芳香族二异氰酸酯，例如二(异氰酸根合苯基)醚、二(异氰酸根合苯基)砜和 2,5-二(4-异氰酸根合苯基)-3,4-二苯基噻吩）。这些聚异氰酸酯可以单独使用，也可以两种或多种组合地使用。

多元醇的例子包括二元醇，例如低分子量二元醇[亚烷基二醇 (C₂₋₁₂ 亚烷基二醇，例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇等)、芳香族二醇 (亚芳基二醇，例如间苯二酚、苯二甲醇、芴二甲醇、双酚 A 等)、脂环族二元醇 (环己二醇、环己二甲醇、氢化双酚 A 等)、聚醚二醇 (例如聚(氧 C₂₋₄ 亚烷基)二醇，例如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇和聚氧四亚甲基二醇、双酚 A-烯化氧加成物) 等]、聚酯二元醇 [例如内酯 (C₄₋₁₂ 内酯，例如 ε-己内酯) 的开环聚合物、低分子量二醇和内酯 (C₄₋₁₂ 内酯，例如 ε-己内酯) 的开环共聚物、低分子量二醇和二羧酸 (上面举例的二羧酸，例如己二酸) 的反应产物]、聚酯醚二醇 (使用前述聚酯二醇作为二醇成分的一部分的聚酯二醇)、聚碳酸酯二醇和聚氨酯二醇。这些多元醇可以单独使用，也可以两种或两种以上组合地使用。

在所述氨基甲酸酯预聚物中，聚异氰酸酯成分和多元醇成分的组合不特别地限定，它们的例子包括前述芳香族二异氰酸酯和前述低分子量二元醇的缩合产物，以及前述脂肪族二异氰酸酯和前述聚酯二醇或聚醚二醇的缩合产物。

具有能和异氰酸酯基反应的基团的聚合性化合物 (c) 的例子包括具有羟基的聚合性化合物和具有羧基的聚合性化合物。在这些化合物中，特别优选含有 (甲基) 丙烯酰基的化合物，例如 (甲基) 丙烯酸羟基 C₂₋₆ 烷基酯。

优选的具有氨基甲酸酯键的光聚合性树脂的例子包括使至少具有异氰酸酯基团的化合物（前述聚异氰酸酯组分或前述氨基甲酸酯预聚物）与前述具有羟基的（甲基）丙烯酸酯（例如前述（甲基）丙烯酸羟基 C₂₋₆ 烷基酯）得到的氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯（氨基甲酸酯丙烯酸酯或氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯）。

在本发明中，光聚合性反应物优选包括氨基甲酸酯丙烯酸酯和/或氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯，这是因为它们具有光聚合性，而且具有优异的柔韧性。

具有氨基甲酸酯键的光聚合性树脂通常由碱性化合物和聚合性化合物 (c) 的反应制备，引入例如（甲基）丙烯酰基团等光聚合性基团的时间不特别地限定。形成氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯的反应的例子包括使聚异氰酸酯和具有羟基的聚合性化合物反应的方法，和使聚异氰酸酯、具有羟基的聚合性化合物和多元醇反应的方法。在所述后一种方法中，可以将聚异氰酸酯、具有羟基的聚合性化合物和多元醇加入到反应体系中进行反应，或者可以使具有羟基的聚合性化合物和多元醇中的一种成分与过量的聚异氰酸酯反应，生成在末端具有异氰酸酯基团的化合物，该化合物再与其他组分反应。

在前述氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯的制备中，相对于聚异氰酸酯组分中 1 摩尔的异氰酸酯基，总羟基成分（多元醇和具有羟基的（甲基）丙烯酸酯）的比例一般优选在约 0.7 当量～1.5 当量的范围内，更优选在 0.8 当量～1.2 当量的范围内，进一步优选在 0.9 当量～1.1 当量的范围内。另外，在总羟基成分中，多元醇组分和具有羟基的（甲基）丙烯酸酯组分的比例为，前者/后者（摩尔比）优选在 0/100～70/30 的范围内，更优选在 0/100～50/50 的范围内，进一步优选在 0/100～30/70 的范围内。

具有环氧键的光聚合性单体和低聚物

具有环氧键的光聚合性单体和低聚物的例子包括：聚缩水甘油醚和聚缩水甘油酯，它们是在碱性催化剂的存在下，使例如双酚 A、卤代双酚 A、邻苯二酚或间苯二酚等多元酚或例如甘油等多元醇与表氯醇或甲

基表氯醇反应而得到的；环氧线型酚醛树脂(epoxy novolak)，它是由线型酚醛型酚树脂(novolak-type phenol resin)和表氯醇或甲基表氯醇缩合而得到的；和用过氧化方法环氧化的环氧化聚烯烃、环氧化聚丁二烯、二环戊二烯化的氧化物以及环氧化植物油。

这些可以单独使用或两种或更多种组合地使用。

具有酰胺键的光聚合性单体或低聚物

具有酰胺键的光聚合性单体或低聚物的例子包括以下碱性化合物与聚合性化合物(c)的反应产物，所述碱性化合物具有选自氨基和羧基中的至少一个反应性基团，所述聚合性化合物(c)具有能和氨基或羧基反应的基团(例如羧基、环氧基和异氰酸酯基)。

所述碱性化合物的例子包括含有二元胺组分和酰胺键的低聚物(例如二元胺成分与多元羧酸或其酸酐成分的缩合产物)。

所述二元胺的例子包括脂肪族二元胺、脂环族二元胺和芳香族二元胺等。所述脂肪族二元胺的例子包括C₂₋₁₄烷二胺，例如丁二胺、1,6-己二胺、2,5-二甲基-1,6-己二胺和三甲基-1,6-己二胺。所述脂环族二元胺的例子包括：C₄₋₁₀环烷二胺，例如环己烷二胺；双(氨基C₅₋₈环烷基)C₁₋₄烷，例如双(4-氨基环己基)甲烷；氨基C₅₋₈环烷基-C₁₋₄烷基胺，例如薄荷烷二胺和异佛尔酮二胺。所述芳香族二元胺的例子包括：C₆₋₁₄亚芳基二胺，例如苯二胺；二(氨基C₆₋₁₄芳基)C₁₋₄烷，例如二氨基二苯基甲烷；二(氨基C₁₋₄烷基)C₆₋₁₀芳烃，例如二甲苯二胺(xylylenediamine)；和二(氨基C₆₋₁₄芳基)醚，例如二氨基二苯基醚等。

这些二元胺可以单独使用，或两种或多种组合地使用。

多元羧酸或其酸酐的例子包括：二元羧酸，例如脂肪族二元羧酸、脂环族二元羧酸和芳香族二元羧酸；三元羧酸；芳烃四元羧酸；和它们的酸酐。该脂肪族二元羧酸的例子包括C₄₋₂₀烷二羧酸，例如己二酸、癸二酸、十二烷二酸。该脂环族二元羧酸的例子包括C₅₋₈环烷二羧酸，例如环己烷-1,4-二羧酸。该芳香族二元羧酸的例子包括C₆₋₁₀芳烃二羧酸，例如邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸。

或其酸酐。所述三元羧酸的例子包括 C₆₋₁₀ 芳烃三羧酸，例如偏苯三酸、偏苯三酸酐。四元羧酸的例子包括：C₆₋₁₄ 芳烃四元羧酸，例如均苯四酸和均苯四酸酐；C₁₀₋₂₀ 烷的四元羧酸，例如联苯四酸；和双(二羧基 C₆₋₁₀ 芳基)C₁₋₄ 酮，例如二苯甲酮四酸。具体地，C₁₀₋₂₀ 多环烃的酸酐的例子包括联苯基四酸酐。

这些多元羧酸或它们的酸酐可以单独使用，或两种或多种地组合地使用。

含有酰胺键的低聚物的例子包括：前述二元胺与前述多元羧酸或其酸酐的反应产物；氨基羧酸（所述氨基羧酸的例子包括：氨基 C₄₋₂₀ 烷羧酸，例如氨基十一烷酸；氨基芳香羧酸，例如氨基苯甲酸；或其反应性衍生物（酰卤，例如酰氯））的缩聚反应得到的低聚物或内酰胺（内酰胺的例子包括 C₄₋₂₀ 内酰胺，例如己内酰胺和十二内酰胺）开环反应得到的低聚物。在氨基羧酸的缩聚反应中，为了捕集产生的氯化氢，可以向其加入碱性物质（例如吡啶）。

前述含有酰胺键的低聚物的例子包括由前述四元羧酸（例如二苯甲酮四酸）或其酸酐与前述二元胺（例如选自脂肪族二元胺、脂环族二元胺和芳香族二元胺中的至少一种二元胺，例如二氨基二苯基甲烷）反应得到的聚酰胺酸（聚酰亚胺树脂的前体）的低聚物。

通过调节氨基和羧基的比例，可以控制含酰胺键的低聚物中的末端的反应基团。在本发明使用的含酰胺基的低聚物中，相对于 1 摩尔氨基，羧基的比例优选在 0.3 摩尔～2 摩尔的范围内，更优选在 0.5 摩尔～2 摩尔的范围内，进一步优选在 0.8 摩尔～2 摩尔的范围内。

具有反应性基团的聚合性化合物 (c) 的例子包括具有羧基的聚合性化合物和具有环氧基的聚合性化合物。在这些化合物中，特别优选含有（甲基）丙烯酰基的化合物，例如（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸缩水甘油酯。另外，相对于 1 摩尔的末端氨基或羧基，聚合性化合物 (c) 的比例优选在 0.7 摩尔～1.3 摩尔的范围内，更优选在 0.8 摩尔～1.2 摩尔的范围内，进一步优选 0.9 摩尔～1.1 摩尔的范围内。

具有脲键的光聚合性单体或低聚物

具有脲键的光聚合性单体或低聚物的例子包括由具有脲键的碱性化合物与聚合性化合物 (c) 的反应产物，所述聚合性化合物 (c) 能够与该碱性化合物的反应性基团（氨基、异氰酸酯基）反应。

就所述具有脲键的碱性化合物而言，可以使用这样的低聚物，该低聚物用前述多元胺（特别是二元胺）来代替在前述具有氨基甲酸酯键的光聚合性单体或低聚物（特别是氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯）中所说明的多元醇成分中的至少一部分。

可以根据反应性基团 (a) 的种类来选择与具有脲键的碱性化合物反应的聚合性化合物 (c)。与异氰酸酯基 (a) 反应的聚合性化合物 (c) 的例子包括具有羟基的聚合性化合物和具有羧基的聚合性化合物。与氨基 (a) 反应的聚合性化合物 (c) 的例子包括具有羧基或酰卤基的聚合性化合物和具有环氧基的聚合性化合物。在这些化合物中，特别优选含有（甲基）丙烯酰基的化合物，例如（甲基）丙烯酸羟基 C₂₋₆ 烷基酯和（甲基）丙烯酸。

光聚合性低聚物可以是均聚物或共聚物。例如，光聚合性低聚物可以是这样一种共聚物，其中，含氮单体和共聚单体中的至少一种成分使用多种单体。该共聚物的例子包括对于二元醇与二异氰酸酯反应得到氨基甲酸酯低聚物，使用二元胺作为链增长剂而形成的共聚物。

其它组分

本发明的光聚合性组合物还可以包含光聚合引发剂。可以根据照射光源（例如高压汞灯和金属卤化物灯）的发射光谱选择光聚合引发剂。光聚合引发剂的例子包括苯偶姻或其衍生物（苯偶姻、苯偶姻烷基醚）、二苯甲酮或其衍生物（二苯甲酮、4,4-二甲氧基苯甲酮）、烷基苯基酮或其衍生物（苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、苯甲基二甲基缩酮）、蒽醌或其衍生物（蒽醌、2-甲基蒽醌）和噻吨酮或其衍生物（2-氯噻吨酮、烷基噻吨酮）等。

上述光聚合引发剂可以单独使用或两种或两种以上组合地使用。

相对于 100 质量份的光聚合性组分（所述光聚合性单体或低聚物），光聚合引发剂的比例优选在 0.5 质量份～40 质量份的范围内，更优选在 1 质量份～30 质量份的范围内，进一步优选 2 质量份～20 质量份的范围内。

另外，根据需要，本发明的光聚合性组合物可以包含光聚合性稀释剂和/或惯用的添加剂，例如着色剂、稳定剂（例如热稳定剂、抗氧剂或紫外线吸收剂）、填充剂、防静电剂、阻燃助剂、均化剂、硅烷偶联剂或热聚合阻碍剂。光聚合性稀释剂和添加剂可以单独使用，或两种或两种以上组合地使用。

所述光聚合性稀释剂的例子包括单官能单体（包括含氮单体，例如上面例举的反应性聚合性化合物（c）或乙烯基吡咯烷酮）和多官能单体[包括双官能（甲基）丙烯酸酯类（例如 C₂₋₁₀ 烷二醇二（甲基）丙烯酸酯，例如乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯或新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯；聚 C₂₋₄ 烷二醇二（甲基）丙烯酸酯，例如二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯或聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯；甘油二（甲基）丙烯酸酯；三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯；或季戊四醇二（甲基）丙烯酸酯）；和三官能或多官能（甲基）丙烯酸酯类（包括甘油三（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯和季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯）]。

光聚合性稀释剂可以单独使用，或两种或两种以上组合地使用。

所述阻燃助剂的例子包括：含硅阻燃剂；醇类阻燃剂；金属氧化物（例如氧化铝、氧化钨、氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化铜、氧化锌、氧化铝、氧化镍、氧化铁、氧化锰）或金属硫化物（例如硫化钼）等无机阻燃剂。

所述阻燃助剂可以单独使用，或两种或两种以上组合地使用。

本发明的光聚合性组合物可以合适地用作涂布基材的光聚合性涂布剂（或光聚合性包覆组合物）。因此，为了改进对基材的涂布性能，本发明的光聚合性组合物可以用作含有普通溶剂的溶液或分散液，所述溶剂例如醇（例如异丙醇等）、醚（例如四氢呋喃等）、酮（例如丙酮、甲乙

酮等)、酯(例如乙酸乙酯等)、脂肪烃(例如己烷等)、芳香烃(例如甲苯等)或酰胺(例如二甲基甲酰胺等)。

在本发明的光聚合性组合物中，溶液或分散液中所述阻燃颗粒和光聚合性反应物的总量的浓度优选在1质量%～50质量%的范围内，更优选在5质量%～30质量%的范围内，进一步优选在5质量%～20质量%的范围内。

可以通过混合前述阻燃颗粒、光聚合性反应物以及根据需要的光聚合引发剂和/或阻燃助剂，并使用混合器混合这些组分而得到本发明的光聚合性组合物。

所述混合器不特别地限定。从得到高分散度的角度看，优选使用密封防爆型亨舍尔(Henschel)混合机分散的方法。在这种情况下，可以同时或混合后添加作为稀释剂的各种溶剂。

在混合后的光聚合性组合物中，优选所述阻燃颗粒以一次粒径均匀地分散。通过测定光聚合性组合物薄片对紫外线和/或可见光的透射率，可以容易地测定该分散状态。

通常的测定方法有，将10g光聚合性组合物溶解在100mL甲苯中；将这样得到的样品溶液浇在玻璃基板上，用1.0J/cm²的紫外线照射1分钟，形成厚度为100μm的膜；以该膜作为试样，用紫外-可见分光光度计测定该膜的透射率。

使用550nm的波长进行测定，由上述测定方法得到的透射率优选在40%至90%的范围内，更优选在60%至90%的范围内。

本发明的光聚合性组合物可以用作各种光聚合性(或光固化性)树脂组合物。特别地，由于光聚合性树脂(例如氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)赋予了前述各种功能(包括高阻燃性和高速聚合性)，所以，所述组合物可以合适地用作光聚合涂布剂，该光聚合涂布剂用于采用例如简便的涂布方法来涂布各种基材(例如在容易因水解而发生损坏或变性的用途、需要较高阻燃性的用途或需要高速聚合性的用途中的基材)。

阻燃树脂制品

将含有本发明的前述光聚合性组合物的组合物浇铸到模具中或涂布到基材表面上，然后再用光照射使其光聚合（光固化）以将其成型，从而得到本发明的阻燃树脂制品。

进行光照射的光源的例子包括高压汞灯。根据光聚合性反应物的种类和光聚合性组合物固定后的形状来改变光照射条件。例如，对于固定后的厚度为 0.01~1 mm 的光聚合性组合物，优选采用光强度为 0.1~10 J/cm² 的光照射 0.1~1 秒钟来进行聚合、固化。

本发明的成型的阻燃树脂制品的形状不特别地限定，可以是片状、棒状、丝状等。另外，对它的大小没有限定。

当本发明的光聚合性组合物用作光聚合涂布剂时，相对于不同的基材，可以使光聚合性组合物成为不同厚度的包覆层。所述组合物形成包覆膜时，优选厚度在约 0.01μm~100 μm 的范围内，更优选在约 0.1μm~10 μm 的范围内，进一步优选在约 0.1μm~1 μm 的范围内。

作为本发明的阻燃树脂制品的用途，用作光学纤维的包覆材料（具体地说，是构成一次包覆层或二次包覆层的包覆材料）是特别有用的。该用于光学纤维的包覆材料可适用的光学纤维结构有，例如芯线结构、带状芯线和多芯线结构。

图 1 表示前述芯线结构的一个例子的示意截面图，图 2 表示带状芯线结构的一个例子的示意截面图。

在图 1 中，芯线结构由玻璃芯线 1、包覆这个芯线 1 的一次包覆层 2 和二次包覆层 3、为这个一次包覆层 2 和二次包覆层 3 屏蔽水的水屏蔽带 4 和包覆这个水屏蔽带 4 的线缆皮 5 构成。在图 2 中，带状芯线结构由多根平行布置的玻璃芯线 1、以带状包覆这些玻璃芯线的一次包覆层 2 和包覆该带状的一次包覆层 2 的二次包覆层 3 构成。

制备光学纤维的方法不特别地限定。例如，光学纤维由惯用的方法制备，例如在纺丝得到的纤维芯线上，涂布本发明的光聚合性组合物（特别地，优选使用含有前述氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯的光聚合性组合物）作为一次包覆层 2 和二次包覆层 3 中的至少一个包覆层，然后用光源照射使之聚合。

使用了本发明的阻燃树脂制品作为包覆材料的光学纤维不仅可以提供前述各种功能（高阻燃性等），而且在制备光学纤维时具有各种优势。这些优势例举如下。包含本发明的阻燃颗粒（特别是具有前述包覆层的阻燃颗粒）时，例如，(i) 由于分子结构变成刚性的，所以线性膨胀率降低，纤维包覆材料（一次包覆层2和/或二次包覆层3）因温度变化的膨胀和收缩变小，在连接器等的精密加工作业中的次品率降低，(ii) 因阻燃颗粒的分散性得到改进，所以纤维之间的滑动性改进，在长尺寸的光学纤维制备过程中容易卷取，和(iii) 光聚合速率提高，在长尺寸的光学纤维制备过程中可以缩短光固化步骤，从而提高了制备速率。

另外，本发明的阻燃树脂制品可以在下列用途中使用，例如，除用作前述光学纤维的包覆材料外，还可以用于各种涂布材料（木工涂布材料等）、密封剂（用于液晶的密封材料等）、图案形成材料（遮光材料等）、半导体材料、汽车用光固化型修补材料、绝缘膜、印刷电路多层板、柔软多层板、低绝缘防反射膜等用途，特别在需要高速光聚合性、高阻燃性和高疏水性等的用途中是有用的。

在本发明的阻燃树脂制品中，通过使本发明的前述光聚合性组合物光聚合，可以得到充分的阻燃性。具体地，根据UL-94测定的制品的阻燃性优选为HB或高于HB，更优选V-2或高于V-2。

另外，在本发明的阻燃树脂制品中，光聚合后固化状态的凝胶分率优选在70%～90%的范围内，更优选在75%～85%的范围内。当凝胶分率低于70%时，会引起流淌或沾粘，有时该制品不能用作产品。当凝胶分率超过90%时，制品的固化材料没有柔性，难以将该材料用作制品。

将阻燃树脂制品的约10mm×10mm×0.1mm的方块样品放在甲苯中，在80℃下回流24小时，干燥剩余的样品，用干燥制品的质量除以放在甲苯中之前的样品质量，从而求得凝胶分率。

实施例

下面通过实施例来具体说明本发明，但是本发明并不局限于这些实施例。

制备本发明的具有表面层的阻燃颗粒的实施例如下所示。并且，使用该阻燃颗粒制备阻燃树脂组合物并评价其特性。

阻燃颗粒的制备

解释在下列实施例中使用的具有表面层的阻燃颗粒。

分别在不同的玻璃容器中，称量 200 g 的体积平均粒径为 80 nm 的氢氧化镁颗粒（商品名：MAGNESIA 50H，由 Ube Material 生产）作为阻燃颗粒，和称量 200 g 的八甲基环四硅氧烷作为环状有机硅氧烷化合物。将它们带容器一起放在能减压和密封的干燥器中。用真空泵将干燥器的内部压力降低到 80 mmHg，密封。然后将干燥器和容器在 60°C 的环境下放置 12 小时进行处理。处理后，从玻璃容器中取出经过表面处理的表面包覆的阻燃颗粒（阻燃颗粒）。

得到的表面包覆的阻燃颗粒的体积平均粒径为 80 nm，颗粒的分散度为 0.5。另外，精确称量表面包覆的阻燃颗粒，计算出表面包覆量为 50 质量%，用透射电子显微镜（商品名：TECNAI G”，由 FEI 公司生产）观察也证实了包覆是均一的。

实施例 1

光聚合性组合物和阻燃树脂制品的制作

混合 100 份氨基甲酸酯丙烯酸酯（商品名：CN-983，由东亚合成（株）生产）、5 份体积平均粒径为 80 nm 的氢氧化镁（商品名：500H，由 Ube Material 生产）和 200 份四氢呋喃，得到一组合物，在三颈烧瓶中在 60 °C 下和在氮气气氛中使用作为搅拌子的磁力搅拌器搅拌 5 小时。然后，向该组合物中加入 5 份光聚合引发剂（商品名：IRGACURE® 1850，由 Ciba Geigy 生产），再在常温下混合搅拌。得到的组合物在 60°C 的真空干燥器中干燥 12 小时，得到光聚合性组合物。其产率为 99.8%。

用旋转涂布机（商品名：ASS-301，由 Active 生产）将该光聚合性组合物制成厚度为 100 μm 的 10 cm 见方的试验片，用约 1.0 J/cm² 光强度的紫外光照射 30 秒钟使之光聚合，得到固化的树脂片（阻燃树脂制品）。这个固化的树脂是茶色透明的，且具有柔性，其凝胶分率为 77%。

阻燃树脂制品的评价

对上述制备的片状制品进行下列阻燃性试验 (UL-94)。

关于阻燃性试验(UL-94), 根据已知方法进行 50W 的垂直燃烧试验。

对 2 mm 厚的样品进行试验。对于阻燃性试验的合格品, 最高的阻燃效果的水平记为 V0, 接下来顺次记为 V1、V2 和 HB。另一方面, 达不到这些水平的制品记为不合格。

结果如表 1 所示。

实施例 2

以实施例 1 中所述的相同方式制备实施例 2 的光聚合性组合物和阻燃树脂制品, 不同的是, 将氢氧化镁 (商品名: 500H, 同上) 的配合量改为 80 份。

以实施例 1 中所述的相同方式对实施例 2 的阻燃树脂制品进行阻燃性试验。结果如表 1 所示。

实施例 3

以实施例 1 中所述的相同方式制备实施例 3 的光聚合性组合物和阻燃树脂制品, 不同的是, 将氢氧化镁 (商品名: 500H, 同上) 的配合量改为 100 份。

以实施例 1 中所述的相同方式对实施例 3 的阻燃树脂制品进行阻燃性试验。结果如表 1 所示。

实施例 4

以实施例 1 中所述的相同方式制备实施例 4 的光聚合性组合物和阻燃树脂制品, 不同的是, 使用 5 份前述表面包覆的阻燃颗粒代替氢氧化镁 (商品名: 500H, 同上)。

以实施例 1 中所述的相同方式对实施例 4 的阻燃树脂制品进行阻燃性试验。结果如表 1 所示。

实施例 5

以实施例 1 中所述的相同方式制备实施例 5 的光聚合性组合物和阻燃树脂制品, 不同的是, 使用 5 份的体积平均粒径为 200 nm 的氢氧化镁

(商品名： MGZ-3，由 Sakai Chemical Industry Co. Ltd. 生产) 代替氢氧化镁 (商品名： 500H，同上)。

以实施例 1 中所述的相同方式对实施例 5 的阻燃树脂制品进行阻燃性试验。结果如表 1 所示。

实施例 6

以实施例 1 中所述的相同方式制备实施例 6 的光聚合性组合物和阻燃树脂制品，不同的是，使用 5 份的体积平均粒径为 10 nm 的氢氧化镁 (商品名： 100H，由 Ube Material 生产) 代替氢氧化镁 (商品名： 500H，同上)。

以实施例 1 中所述的相同方式对实施例 6 的阻燃树脂制品进行阻燃性试验。结果如表 1 所示。

比较例 1

在常温下混合和搅拌 100 份氨基甲酸酯丙烯酸酯 (商品名： CN-983，同上) 和 5 份光聚合引发剂 (商品名： IRGACURE[®] 1850，同上) 得到组合物。用旋转涂布机 (商品名： ASS-301，同上) 由该组合物制备厚度为 100 μm 的 10 cm 见方的试验片，用约 1.0 J/cm² 光强度的紫外光照射 30 秒钟，从而得到光固化的样品。以实施例 1 所述的相同方式对比较例 1 的光固化样品进行评价。

结果如表 1 所示。

比较例 2

在常温下混合和搅拌 100 份氨基甲酸酯丙烯酸酯 (商品名： CN-983，同上)、5 份体积平均粒径为 800 nm 的氢氧化镁 (商品名： KISUMA 5A，由协和化学生产) 和 5 份光聚合引发剂 (商品名： IRGACURE[®] 1850，同上) 得到组合物。用旋转涂布机 (商品名： ASS-301，同上) 由该组合物制备厚度为 100 μm 的 10 cm 见方的试验片，用约 1.0 J/cm² 光强度的紫外光照射 30 秒钟，从而得到光固化的样品。以实施例 1 所述的相同方式对比较例 2 的光固化样品进行评价。

结果如表 1 所示。

比较例 3

以比较例 2 所述的相同方式制备比较例 3 的固化树脂样品，不同的是，氢氧化镁（商品名：KISUMA 5A，由协和化学生产）的配合量改为 30 份。以实施例 1 所述的相同方式对比较例 3 的光固化样品进行评价。

结果如表 1 所示。

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3
阻燃颗粒粒径 (nm)	80	80	80	80	200	10	-	800	800
阻燃颗粒配合量 (份)	5	80	100	5	5	5	0	5	30
阻燃性 (UL-94)	HB	V2	V2	V2	V2	V2	不合格	不合格	不合格
凝胶分率 (%)	77	75	75	78	72	85	78	5	5

如表 1 所示，对于包含实施例的纳米级阻燃颗粒的光聚合性组合物，含有该光聚合性组合物的阻燃树脂制品的凝胶分率在 72%~85% 的范围内，这与比较例 1 的不含阻燃剂的样品的凝胶分率 78% 大致相当。另一方面，比较例 2 和 3 的使用粒径为 800 nm 的氢氧化镁的组合物几乎不固化。另外看到，与比较例相比，在实施例中阻燃性得到提高。

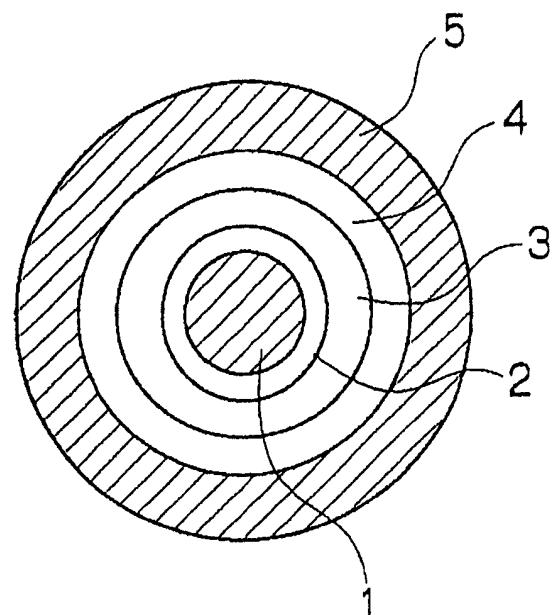


图 1

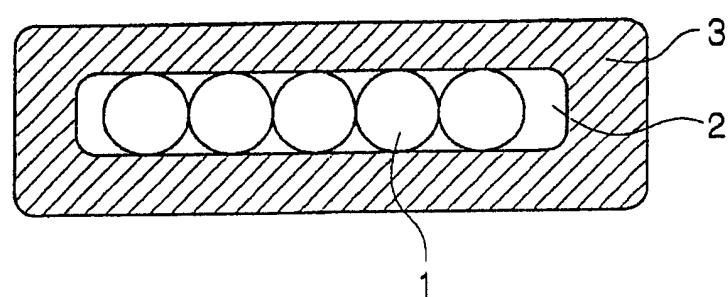


图 2