



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105229507 B

(45)授权公告日 2018.11.09

(21)申请号 201480018783.4

(22)申请日 2014.03.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105229507 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(30)优先权数据
61/806,005 2013.03.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/030160 2014.03.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/168739 EN 2014.10.16

(73)专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 S·R·别克汉姆 S·K·米什拉
M·欧坎坡 J·D·帕特森

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 徐鑫 项丹

(51)Int.Cl.
G02B 6/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 102859405 A, 2013.01.02, 全文.
CN 102193140 A, 2011.09.21, 说明书30-54
段, 图2A, 2B, 5, 6, 7.
US 2013044987 A1, 2013.02.21, 全文.
EP 1107027 A1, 2001.06.13, 全文.
US 8315495 B2, 2012.11.20, 全文.

审查员 高望

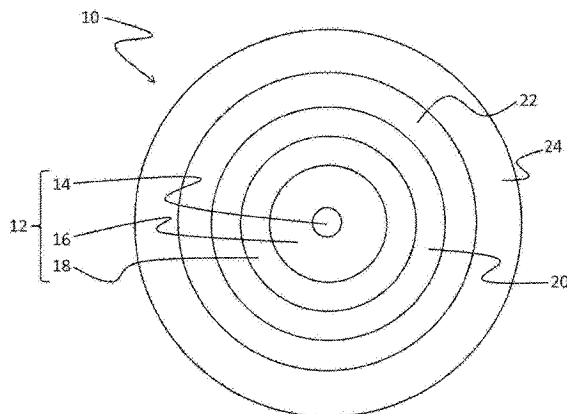
权利要求书2页 说明书22页 附图6页

(54)发明名称

具有低弯曲损耗的大有效面积光纤

(57)摘要

光纤,其具有1550nm处至少 $130\mu\text{m}^2$ 的大有效面积,以及1550nm波长处小于0.4dB/km的丝网鼓微弯曲损耗。光纤可包括纤芯(14,16)、包层(18,20)和涂层(22,24)。纤芯可包括中心纤芯区域(14)和环绕第一纤芯区域(16)。包层可包括凹陷折射率内包层区域(18)和外包层区域(20)。涂层包括环绕了包层并与之直接相邻的直径小于190微米得到第一涂层(22)和环绕了第一涂层的原位模量大于1.5GPa的第二涂层(24)。第一涂层可以由第一组合物形成,其可包含丙烯酸酯单体或N-乙烯基酰胺单体以及丙烯酸酯低聚物,其中,所述丙烯酸酯低聚物为35-55重量%。第二涂层可由第二组合物形成,其包含一种或多种丙烯酸酯或二丙烯酸酯单体以及丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯低聚物,其中,低聚物小于或等于3重量%。



1. 一种光波导光纤,其包括:

纤芯,其具有范围为 $4.8\mu\text{m} \leq r_1 \leq 10\mu\text{m}$ 的半径 r_1 以及相对于纯石英测得的相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$,所述相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$ 的单位是%并且具有范围为 $-0.15\% \leq \Delta_{1\text{最大}} \leq 0.2\%$ 的最大 $\Delta_{1\text{最大}}$;

包层;

第一涂层,其围绕所述包层并与其直接相邻,所述第一涂层的原位模量小于0.20MPa并且外直径小于 $190\mu\text{m}$;以及

第二涂层,其围绕所述第一涂层并与其直接相邻,所述第二涂层的原位模量大于1500MPa;

其中,所述相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$ 以及所述第一和第二涂层配置成使得所述光波导光纤展现出在1550nm波长处大于 $130\mu\text{m}^2$ 的有效面积以及1550nm波长处小于0.4dB/km的丝网鼓微弯曲损耗。

2. 如权利要求1所述的光纤,其特征在于,所述纤芯的有效面积 A_{eff} 至少为 $150\mu\text{m}^2$ 。

3. 如权利要求1或2所述的光纤,其特征在于,所述包层包括内包层区域和外包层区域,所述外包层区域围绕所述内包层区域,所述内包层区域围绕所述纤芯,所述内包层区域具有范围为 $13\mu\text{m} \leq r_2 \leq 30\mu\text{m}$ 的半径 r_2 以及相对于纯石英测得的相对折射率百分比分布 $\Delta_2(r)$,所述相对折射率百分比分布 $\Delta_2(r)$ 的单位是%并且具有范围为 $-0.7\% \leq \Delta_{2\text{最小}} \leq -0.27\%$ 的最小 $\Delta_{2\text{最小}}$ 。

4. 如权利要求3所述的光纤,其特征在于,所述外包层区域具有相对于纯石英测得的相对折射率百分比分布 $\Delta_3(r)$,所述相对折射率百分比分布 $\Delta_3(r)$ 的单位是%,并且其范围为 $(\Delta_{2\text{最小}}-0.3)\% \leq \Delta_3(r) \leq (\Delta_{2\text{最小}}+0.3)\%$ 。

5. 如权利要求1或2所述的光纤,其特征在于,所述第一涂层的外直径小于 $180\mu\text{m}$ 。

6. 如权利要求1或2所述的光纤,其特征在于,所述第一涂层的原位模量小于0.17MPa。

7. 如权利要求1或2所述的光纤,其特征在于,所述第一涂层包括第一组合物的固化产物,所述第一组合物包含:(1) 丙烯酸酯低聚物、二丙烯酸酯低聚物或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物;(2) 单官能(甲基)丙烯酸酯单体;以及(3) 多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

8. 如权利要求7所述的光纤,其特征在于,所述第一组合物包括:一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体,其含量为5-95重量%;N-乙烯基酰胺单体,其含量为0.1-40重量%;以及一种或多种二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,其包含多元醇和异氰酸酯,所述低聚物存在的量为5-95重量%,所述低聚物中的所述多元醇是聚丙二醇,所述低聚物中的所述异氰酸酯是脂族二异氰酸酯。

9. 如权利要求1或2所述的光纤,其特征在于,所述第二涂层包括第二组合物的固化产物,所述第二组合物包括:

40-80重量%的乙氧基化(4) 双酚A单体;

0-30重量%的乙氧基化(10) 双酚A单体;

0-25重量%的乙氧基化(30) 双酚A单体;以及

5-18重量%的环氧丙烯酸酯。

10. 如权利要求1或2所述的光纤,其特征在于,所述1550nm波长处的丝网鼓微弯曲损耗小于0.2dB/km。

11. 如权利要求1或2所述的光纤,其特征在于,所述第一涂层含有N-乙烯基己内酰胺。

具有低弯曲损耗的大有效面积光纤

[0001] 本申请根据35U.S.C. §119, 要求2013年3月28日提交的美国临时申请系列第61/806,005号的优先权, 本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

技术领域

[0002] 本发明一般地涉及光纤, 具体地, 涉及具有大有效面积和低微弯曲损耗的光纤。

背景技术

[0003] 在用于进行远距离高功率传输的远距离通讯系统中, 通常需要光学放大器技术和波分复用技术。只有在比特率、误码率、多路复用方案和(有可能)光学放大器具体指定的特定的远距离通讯系统中, 高功率和长距离的定义才有意义。本领域技术人员已知, 其它的因素也会影响高功率和长距离的定义。但是, 对于大多数的目的, 高功率表示光学功率约大于10mW。高功率系统经常遭受非线性光学效应的影响, 所述非线性光学效应包括自相位调制、四波混频、交叉相位调制和非线性散射过程, 所有这些非线性光学效应都会造成高功率系统的信号下降。在一些应用中, 等于或小于1mW的光学功率等级对非线性效应是敏感的, 因此在较低功率系统中, 非线性效应仍然是一个很重要的考量因素。此外, 其他光纤属性, 例如衰减, 也对信号下降产生影响。

[0004] 通常, 具有大有效面积(A_{eff})的光波导光纤降低信号下降非线性光学效应, 包括自相位调制、四波混频、交叉相位调制和非线性散射过程。但是, 增加光波导光纤的有效面积通常导致宏弯曲诱发的损耗和微弯曲诱发的损耗增加, 这使得通过光纤传输的信号衰减。对于长传输距离(例如大于或等于100km)和再生器、放大器、发射器和/或接收器之间具有大间隔的系统, 对于低的微弯曲损耗的需求变得越来越重要。希望开发一种具有低弯曲损耗的大有效面积(A_{eff})光纤。

发明内容

[0005] 本发明提供具有大有效面积(A_{eff})和低弯曲损耗的光纤。光纤可包括纤芯区域、包层区域和涂层。纤芯区域可包括中心纤芯区域和环绕纤芯区域。包层区域可包括具有第一折射率的内包层区域和具有第二折射率分布的外包层区域。涂层可包括环绕了包层的第一涂层和环绕了第一涂层的第二涂层。第一涂层的原位模量可低于第二涂层的原位模量。

[0006] 中心纤芯区域的半径 r_0 可小于或等于 $2\mu\text{m}$ 。环绕纤芯区域的外半径 r_1 可以是 $4\text{--}10\mu\text{m}$ 。内包层区域的外半径 r_2 可以是 $16\text{--}30\mu\text{m}$ 。

[0007] 用于纤芯区域和包层区域的材料包括: 石英、碱金属或碱土金属改性的石英、和/或掺杂的石英。纤芯区域可包含不含Ge的石英。中心纤芯区域可包含不含Ge的石英, 环绕纤芯可包含掺杂的石英。环绕纤芯区域可包括第一区域和第二区域, 所述第一区域包含具有第一掺杂剂的石英, 所述第二区域包含具有第二掺杂剂的石英。环绕纤芯区域可包括第一区域和第二区域, 所述第一区域包含具有第一浓度的第一掺杂剂的石英, 所述第二区域包含具有第二浓度的第一掺杂剂的石英。掺杂剂可包括作用是增加或降低纤芯区域相对于纯

石英的折射率的元素。代表性的掺杂剂包括卤化物(例如,Cl、Br、F)、金属(例如,Al、Ti、过渡金属)、Ge和P。这些掺杂剂或者其他掺杂剂(例如碱金属,如K、Na)可用于改性纤芯区域相对于纯石英的粘度。

[0008] 包层的折射率可以小于纤芯区域的折射率。包层可包括内包层区域和外包层区域,其中,内包层区域的折射率小于外包层区域的折射率。

[0009] 可以对光纤的纤芯区域和包层区域上的相对折射率分布进行选择,以提供1550nm处小于0.195dB/km的衰减、1550nm处大于12.4 μ m的模场直径、和/或小于1530nm的光缆截止波长。1550nm处的模场直径可以大于13.2 μ m、或者13.6 μ m、或者13.8 μ m。

[0010] 第一涂层可以由具有低凝胶时间的可固化第一组合物形成。可固化第一组合物可包括:丙烯酸盐/酯、取代的丙烯酸盐/酯或者乙烯基取代的酰胺单体。可固化第一组合物还可包括低聚物。低聚物可以是氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物可包含异氰酸酯基团。氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物可包含单独的异氰酸酯。氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物可包含异氰酸酯基团和醇基团。

[0011] 第一涂层的原位模量可以小于0.2MPa、或者小于0.15MPa、或者小于0.12MPa、或者小于0.10MPa。

[0012] 第一涂层的原位玻璃转化温度(Tg)可以小于-20℃、或者小于-30℃、或者小于-40℃、或者小于-45℃。

[0013] 第一涂层的外直径可以小于195 μ m、或者小于190 μ m、或者小于185 μ m、或者小于180 μ m。

[0014] 第二涂层可由可固化第二组合物形成,其包含一个或多个烯烃单体,其中,所述烯烃单体可包含一个或多个烯基。代表性的烯烃单体包括:丙烯酸盐/酯、取代的丙烯酸盐/酯、丙烯酸烷基酯、醇基丙烯酸酯、乙烯基取代的酰胺、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯和酸酯。烯烃单体可由是聚丙烯酸酯或者烷氧基化的聚丙烯酸酯。

[0015] 第二涂层的原位模量可以高于第一涂层。第二涂层的原位模量可以大于1200MPa、或者大于1400MPa、或者大于1500MPa、或者大于1600MPa。

[0016] 第二涂层的外直径可以小于250 μ m、或者小于240 μ m。

[0017] 具有一个或多个前述属性的光纤还可展现出低的弯曲损耗。通过丝网鼓测试(wire mesh drum test)进行测量,光纤在可1550nm的波长展现出小于0.4dB/km的微弯曲损耗,或者在1550nm的波长展现出小于0.3dB/km、或者小于0.2dB/km、或者小于0.1dB/km的微弯曲损耗。

[0018] 光纤可包括以下的一个或多个特征:

[0019] 纤芯,其具有范围是 $4\mu\text{m} \leq r_1 \leq 10\mu\text{m}$ 的半径 r_1 以及相对于纯石英测得的相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$ (单位,%),所述相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$ 具有范围是 $-0.15\% \leq \Delta_{1\text{最大}} \leq 0.1\%$ 的最大 $\Delta_{1\text{最大}}$;

[0020] 包层;

[0021] 第一涂层,其围绕所述包层并与其直接接触,所述第一涂层的原位模量小于0.2MPa并且原位玻璃转化温度小于-40℃;以及

[0022] 第二涂层,其围绕所述第一涂层并与其直接接触,所述第二涂层的原位模量大于1200MPa;

[0023] 其中,所述相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$ 以及所述第一和第二涂层配置成使得所述光波导光纤展现出在1550nm波长处大于12.4 μm 的模场直径以及1550nm波长处小于0.4dB/km的丝网鼓微弯曲损耗。

附图说明

[0024] 图1是具有中心纤芯区域、第一环绕纤芯区域、第二环绕纤芯区域和包层区域的光纤的截面图。

[0025] 图2A示意性显示一个实施方式中,具有图1的设计的光纤的示例性相对折射率分布,在该实施方式中, $\Delta_{0\text{最大}} = \Delta_{1\text{最大}}$, $\Delta_{1\text{最小}} = \Delta_{2\text{最大}}$,以及 $\Delta_{3\text{最小}} = \Delta_{3\text{最大}}$ 。

[0026] 图2B示意性显示一个实施方式中,具有图1的设计的光纤的示例性相对折射率分布,在该实施方式中, $r_0 > 0$, $\Delta_{0\text{最大}} > \Delta_{1\text{最大}}$, $\Delta_{1\text{最小}} = \Delta_{2\text{最大}}$,以及 $\Delta_{3\text{最小}} = \Delta_{3\text{最大}}$ 。

[0027] 图2C示意性显示一个实施方式中,具有图1的设计的光纤的示例性相对折射率分布,在该实施方式中, $r_0 = 0$,在光纤的中心或者靠近中心处具有 $\Delta_{1\text{最大}}$, $\Delta_{1\text{最小}} = \Delta_{2\text{最大}}$,以及 $\Delta_{3\text{最小}} = \Delta_{3\text{最大}}$ 。

[0028] 图2D示意性显示一个实施方式中,具有图1的设计的光纤的示例性相对折射率分布,在该实施方式中, $r_0 > 0$,在 $r < r_1$ 处具有 $\Delta_{1\text{最大}}$, $\Delta_{1\text{最小}} = \Delta_{2\text{最大}}$,以及 $\Delta_{3\text{最小}} = \Delta_{3\text{最大}}$ 。

[0029] 图3示意性显示样品光纤的折射率分布。

具体实施方式

[0030] 在以下的详细描述中提出了示例性实施方式的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、摘要、权利要求书以及附图在内的本文所述的本发明而被认识。

[0031] 应理解,前面的一般性描述和以下示例性实施方式的详细描述都旨在用来提供理解要求保护的本发明范围的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对示例性实施方式的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了所选择的本发明的示例性实施方式,并与描述一起用来解释示例性实施方式的原理和操作。附图中所示的特征是所选择的本发明的示例性实施方式的示意,不必按比例绘制。

[0032] 下面给出所选择的本文所用术语的解释:

[0033] “折射率分布”是折射率或相对折射率与光纤半径之间的关系。

[0034] “相对折射率百分比”定义如下

$$[0035] \quad \Delta\% = 100 \frac{n^2(r) - n_s^2}{2n^2(r)}$$

[0036] 其中, $n(r)$ 是光纤在距离光纤的中心线的径向距离 r 处的折射率,除非另有说明,并且 n_s 是1.444,这是石英在波长为1550nm处的折射率。除非另有说明,否则,本文所用的相对折射率用 Δ (或“ Δ ”)或者 $\Delta\%$ (或“ $\Delta\%$ ”)表示,其数值的单位是“%”。

[0037] 除非另外说明,否则在本文中,将“色散”称作“分散”,波导光纤的色散是材料色散、波导色散和模间色散之和。对于单模波导光纤,模间色散为零。双模体质假设模间色散

的色散值为零。零色散波长 (λ_0) 是色散值等于零的波长。色散斜率表示色散相对于波长的变化率。

[0038] “有效面积”定义如下:

$$[0039] \quad A_{eff} = \frac{2\pi \left[\int_0^\infty (f(r))^2 r dr \right]^2}{\int_0^\infty (f(r))^4 r dr}$$

[0040] 其中, $f(r)$ 是导光的电场的横向分量。如本文所用, “有效面积”或“ A_{eff} ”指的是波长为1550nm的有效面积, 除非另有说明。

[0041] 术语“ α -分布”指的是相对折射率分布, 表述为 $\Delta(r)$, 其单位是“%”, 其中 r 是相对于光纤的中心线的半径, 其符合如下等式:

$$[0042] \quad \Delta(r) = \Delta(r_0) \left[1 - \left[\frac{|r - r_0|}{(r_1 - r_0)} \right]^\alpha \right]$$

[0043] 式中 r_0 是 $\Delta(r)$ 为最大值的点, r_1 是 $\Delta(r)$ % 为零的点, r 的范围是 $r_i < r < r_f$, 其中 $\Delta(r)$ 如上文所定义, r_i 是 α -分布曲线的起点, r_f 是 α -分布曲线的终点, α 是指数, 为实数。

[0044] 模场直径 (MFD) 采用彼得曼 II 方法测量, 如下方式确定:

[0045] $MFD = 2w$

$$[0046] \quad w^2 = 2 \frac{\int_0^\infty (f(r))^2 r dr}{\int_0^\infty \left(\frac{df(r)}{dr} \right)^2 r dr}$$

[0047] 其中, $f(r)$ 是导光的电场分布的横向分量, r 是光纤中的径向位置。

[0048] 波导光纤的抗弯曲性可以通过规定测试条件下所诱发的衰减进行度量。各种测试被用于评估弯曲损耗, 包括用于测量微弯曲损耗的丝网鼓测试以及用于测量宏弯曲损耗的心轴缠绕测试。微弯曲损耗表示由于对光纤的扰动 (例如, 应力、应变、作用力) 所导致的存在于短的长度规格 (例如, 小于或等于1mm) 上的导光强度的损耗。宏弯曲损耗表示由于对光纤的扰动 (例如, 应力、应变、作用力) 所导致的存在于长的长度规格 (例如, 大于或等于5mm) 上的导光强度的损耗。

[0049] 在丝网覆盖的鼓微弯曲测试 (WMCD) 中, 用丝网缠绕400mm直径的铝鼓。网是没有拉伸情况下的紧密缠绕, 并且不应该有孔、下沉或损坏。丝网材料由抗腐蚀型304不锈钢编织丝布制造, 具有如下特征: 每线性英寸网为165x165, 网直径为0.0019”, 宽度开口为0.0041”, 开放区域%为44.0。将规定长度 (750m) 的波导光纤以1m/s绕到丝网鼓上, 当施加80 (+/-1) 克的张力时, 具有0.050cm的拉紧间距。规定长度光纤的端部胶带固定, 以维持张力, 并且没有光纤交叉。在选定的波长 (通常在1200-1700nm范围内, 例如, 1310nm或1550nm或1625nm) 测量光纤的衰减。测量绕到光滑鼓上的光纤的参比衰减。衰减的增加 (单位, dB/km) 是在选定波长处的波导的丝网覆盖的鼓衰减。

[0050] 在心轴缠绕测试中, 光纤缠绕到具有具体直径的心轴上, 确定由于弯曲导致的衰减的增加。心轴缠绕测试中的衰减的单位为dB/转, 其中一转指的是光纤绕着心轴一次回转。

[0051] 可以通过标准2m光纤截止测试(FOTP-80(EIA-TIA-455-80))测量光纤截止,得到“光纤截止波长”,也被称作“2m光纤截止”或者“测量截止”。通过进行FOTP-80标准测试从而使用受控量的弯曲提取出较高级的模式,或者将光纤的光谱响应标准化至多模光纤的光谱响应。

[0052] 由于光缆环境中较高水平的弯曲和机械压力,光缆截止波长,或“光缆截止”(也称作“22米截止”)通常低于测得的光纤截止。实际的光缆条件可以用EIA-445光纤光学测试步骤所述的光缆截止测试近似化,所述测试步骤是EIA-TIA光纤光学标准的一部份(电子工业联盟-电信工业联盟光纤光学标准(Electronics Industry Alliance--Telecommunications Industry Association Fiber Optics Standards),更常称为FOTP)。光缆截止测量参见EIA-455-170,通过透射功率测量单模光纤的光缆截止波长(Cable Cutoff Wavelength of Single-mode Fiber by Transmitted Power),或者“FOTP-170”所述。除非本文另有说明,否则光学性质(例如,色散、色散斜率等)报道是LP01模式的。

[0053] 本发明提供了具有小衰减损耗和低微弯曲损耗的大有效面积光纤。本发明的光纤可包括:纤芯、围绕纤芯的包层、围绕包层的第一涂层和围绕第一涂层的第二涂层。纤芯可包括中心纤芯区域以及一个或多个围绕环形区域。纤芯的折射率分布可设计成使得衰减损耗最小化同时维持光纤的大有效面积。可以对第一和第二涂层进行选择,以保护纤芯和包层的机械完整性,并且使得外部机械扰动对于光纤中引导的光的特性的影响最小化。第一和第二涂层可确保由于弯曲和其他扰动作用力所导致的损坏的最小化。下面将详细参见所选择的本发明示意性实施方式。只要有可能,在所有附图中使用相同的附图标记来表示相同或类似的部分。

[0054] 示例性光纤如图1所示。光波导光纤10包括:纤芯12、内包层18、外包层20、第一涂层22和第二涂层24。在图1中,纤芯12包括中心纤芯区域14和第一纤芯区域16。但是,纤芯12可排除中心纤芯区域14。第一纤芯区域16、内包层区域18、外包层区域20、第一涂层22和第二涂层24可以是环形的。

[0055] 纤芯和包层是基于石英的玻璃,并且可任选地包含正掺杂剂和负掺杂剂。基于石英的玻璃可以是经由碱金属元素或碱土元素改性的石英玻璃。可以提供掺杂或组成改性,以促进衰减和/或弯曲损耗下降的方式,来控制纤芯和包层区域上的折射率分布。纤芯可不含Ge。

[0056] 纤芯12可导致光纤在1550nm波长处具有大于 $90\mu\text{m}^2$ 、或者大于 $120\mu\text{m}^2$ 、或者大于 $130\mu\text{m}^2$ 、或者大于 $135\mu\text{m}^2$ 、或者大于 $140\mu\text{m}^2$ 、或者大于 $150\mu\text{m}^2$ 的有效面积。

[0057] 纤芯12的相对折射率百分比分布可以是 α -分布, α 值是如下范围: $12 \leq \alpha \leq 100$,或者 $12 \leq \alpha \leq 20$,或者 $4 \leq \alpha \leq 12$,或者 $1 \leq \alpha \leq 12$,或者 $1 \leq \alpha \leq 6$ 。可以通过诸如等离子体化学气相沉积(PCVD)之类的工艺实现更大的 α 值(例如 >20)。

[0058] 中心纤芯区域14可以从中心线向外径向延伸到半径 r_0 ,并且可具有相对折射率百分比分布 $\Delta_0(r)$,其具有最大相对折射率百分比($\Delta_{0\text{最大}}$)。第一纤芯区域16可延伸到外半径 r_1 ,并且可具有相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$,其具有最小相对折射率百分比($\Delta_{1\text{最小}}$)和最大相对折射率百分比($\Delta_{1\text{最大}}$)。内包层区域18可以与第一纤芯区域16直接相邻。内包层区域18可延伸到半径 r_2 ,并且可具有相对折射率百分比分布 $\Delta_2(r)$,其具有最大相对折射率百分

比 ($\Delta_{2\text{最大}}$) 和最小相对折射率百分比 ($\Delta_{2\text{最小}}$)。外包层区域20围绕纤芯12,并且可具有相对折射率百分比分布 ($\Delta_3(r)$)。

[0059] 如本文所用,半径 r_0 和相对折射率百分比分布 $\Delta_0(r)$ 涉及中心纤芯区域14,半径 r_1 和相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$ 涉及第一纤芯区域16,半径 r_2 和相对折射率百分比分布 $\Delta_2(r)$ 涉及内包层区域18,以及半径 r_3 和相对折射率百分比分布 $\Delta_3(r)$ 涉及包层20。径向位置 r_0 、 r_1 、 r_2 和 r_3 分别涉及区域14、16、18和20的最外半径。

[0060] 根据本发明的光纤的示例性折射率分布 (相对折射率 Δ vs 半径) 如图2A-2D示意性所示。图2A显示具有如下设计的光纤的示例性相对折射率分布,其中, $\Delta_{0\text{最大}} = \Delta_{1\text{最大}}$, $\Delta_{1\text{最小}} = \Delta_{2\text{最大}}$, 以及 $\Delta_{3\text{最小}} = \Delta_{3\text{最大}}$ 。图2B显示具有如下设计的光纤的示例性相对折射率分布,其中, $r_0 > 0$, $\Delta_{0\text{最大}} > \Delta_{1\text{最大}}$, $\Delta_{1\text{最小}} = \Delta_{2\text{最大}}$, 以及 $\Delta_{3\text{最小}} = \Delta_{3\text{最大}}$ 。图2C显示具有如下设计的光纤的示例性相对折射率分布,其中, $r_0 = 0$, 在光纤的中心或者靠近中心处具有 $\Delta_{1\text{最大}}$, $\Delta_{1\text{最小}} = \Delta_{2\text{最大}}$, 以及 $\Delta_{3\text{最小}} = \Delta_{3\text{最大}}$ 。图2D显示具有如下设计的光纤的示例性相对折射率分布,其中, $r_0 > 0$, 在 $r < r_1$ 处具有 $\Delta_{1\text{最大}}$, $\Delta_{1\text{最小}} = \Delta_{2\text{最大}}$, 以及 $\Delta_{3\text{最小}} = \Delta_{3\text{最大}}$ 。

[0061] 中心纤芯区域14的半径 r_0 可以是 $0\mu\text{m} \leq r_0 \leq 2\mu\text{m}$ 。中心纤芯区域14的相对折射率百分比分布 $\Delta_0(r)$ 可以使得: $-0.2\% \leq \Delta_0(r) \leq 0.2\%$, 或者 $-0.2\% \leq \Delta_0(r) \leq 0.1\%$, 或者 $-0.1\% \leq \Delta_0(r) \leq 0.15\%$, 或者 $-0.1\% \leq \Delta_0(r) \leq 0.1\%$, 或者 $-0.1\% \leq \Delta_0(r) \leq 0.05\%$, 或者 $-0.1\% \leq \Delta_0(r) \leq 0\%$, 或者 $-0.075\% \leq \Delta_0(r) \leq 0\%$ 。 $\Delta_{0\text{最大}}$ 可以是在光纤的中心处或者靠近中心处。

[0062] 第一纤芯区域16的半径 r_1 可以是 $4\mu\text{m} \leq r_1 \leq 10\mu\text{m}$ 。半径 r_1 可以定义为从中心线 ($r=0$) 向外径向移动到 $\Delta(r) = \Delta_{3\text{最大}}$ 处的第一半径。第一纤芯区域16的相对折射率百分比分布 $\Delta_1(r)$ 可以使得: $\Delta_{0\text{最大}} \geq \Delta_{1\text{最大}}$ 和/或 $\Delta_{1\text{最小}} \leq -0.1\%$, 或者 $-0.1\% \leq \Delta_{1\text{最大}} \leq 0\%$ 和/或 $-0.3\% \leq \Delta_{1\text{最小}} \leq -0.1\%$, 或者 $-0.3\% \leq \Delta_{1\text{最小}} \leq -0.2\%$, 或者 $-0.27\% \leq \Delta_{1\text{最小}} \leq -0.23\%$, 或者 $-0.15\% \leq \Delta_{1\text{最大}} \leq 0.1\%$, $-0.15\% \leq \Delta_{1\text{最大}} \leq 0.2\%$ 。当 $r_0=0$ 时,第一纤芯区域16完全占据光纤的中心部分。

[0063] 内包层区域18的半径 r_2 可以是如下范围: $16\mu\text{m} \leq r_2 \leq 30\mu\text{m}$ 或者 $20\mu\text{m} \leq r_2 \leq 30\mu\text{m}$ 。半径 r_2 可以定义为从中心线 ($r=0$) 向外径向移动到 $\Delta(r) = \Delta_{3\text{最大}}$ 处的第二半径,其中, $r_2 > r_1$ 。 r_1/r_2 之比可以使得 $0.2 \leq r_1/r_2 \leq 0.3$ 。内包层区域18的相对折射率百分比分布 $\Delta_2(r)$ 可以使得: $-0.7\% \leq \Delta_{2\text{最小}} \leq -0.27\%$, 或者 $-0.5\% < \Delta_{2\text{最小}} < -0.27\%$, 或者 $-0.4\% < \Delta_{2\text{最小}} < -0.27\%$, 或者 $\Delta_{2\text{最小}} < \Delta_{1\text{最小}}$ 和/或 $\Delta_{2\text{最大}} = \Delta_{1\text{最小}}$ 。例如, $\Delta_{2\text{最小}}$ 可以是 -0.29% 、 -0.3% 、 -0.35% 、 -0.38% 、 -0.4% 、 -0.47% 、 -0.5% , 或者之间的任意数字。内包层区域可以被视作为凹陷折射率区域、凹槽区域或者光纤折射率分布的槽区域。

[0064] 为了实现负的相对折射率分布,内包层区域18可以是负向掺杂 (downdoped) 或组成改性的。合适的负掺杂剂包括氟和硼。负掺杂剂可以是氟,内包层区域18可以掺杂0.1-2重量%的氟,或者0.1-1.6重量%的氟,或者0.4-2重量%的氟。

[0065] 外包层区域20的相对折射率百分比分布 $\Delta_3(r)$ 可以使得: 对于所有的 $r > r_2$, $\Delta_3(r) \geq \Delta_{2\text{最小}}$, 或者 $\Delta_{2\text{最小}} \leq \Delta_3(r) \leq \Delta_{2\text{最小}} + 0.2\%$ 或者 $-0.4\% \leq \Delta_{3\text{最小}} \leq -0.2\%$, 或者 $-0.4\% \leq \Delta_{3\text{最小}} \leq -0.3\%$, 或者 $-0.4\% \leq \Delta_{3\text{最大}} \leq -0.2\%$, 或者 $-0.3\% \leq \Delta_{3\text{最大}} \leq -0.2\%$ 。

[0066] 关于根据本发明的折射率百分比分布的其他信息可参见美国专利第8,315,495号,其全文通过引用结合入本文。

[0067] 纤芯12、内包层区域18和/或外包层区域20可包含F作为负掺杂剂。第一纤芯区域16和内包层区域18中存在的F的浓度可以大于中心纤芯区域14中存在的F的量。纤芯12还可包含至少一种碱金属氧化物改性剂,其中,碱金属是K、Na、Li、Cs和/或Rb。例如,纤芯12可以含有K₂O,含量为20-1000ppm,以K的重量计。光纤10还可以包含氯。应注意的是,除非另有说明,否则术语“ppm”指的是每百万份重量份数,或者以重量计的ppm,并且重量%的测量可以通过乘以10000的因数转变成ppm。

[0068] 可以对光纤10的纤芯和包层区域上的相对折射率分布进行选择,以提供波长 λ 为1550nm处不超过0.195dB/km,或者不超过0.175dB/km,或者不超过0.170dB/km,或者不超过0.165dB/km的衰减。1550nm处的衰减包括例如,0.150dB/km、0.155dB/km、0.160dB/km、0.165dB/km或者0.170dB/km。

[0069] 还可以对光纤10的纤芯和包层区域上的相对折射率分布进行选择,以提供波长1550nm处大于12.4 μ m、或者大于13.2 μ m、或者大于13.6 μ m、或者大于13.8 μ m的模场直径。

[0070] 还可对光纤10的纤芯和包层区域上的相对折射率分布进行选择,以提供小于1530nm、或者小于1500nm、或者小于1475nm、或者小于1450nm的光缆截止波长。

[0071] 还可以对本发明的光纤的纤芯和包层区域上的相对折射率分布进行选择,以提供1550nm处的衰减、模场直径和光缆截止波长的任意具体值的一个或多个的组合。举例来说,可以对本发明的光纤的纤芯和包层区域上的相对折射率分布进行选择,以提供1550nm处小于0.195dB/km的衰减以及1550nm处大于12.4 μ m的模场直径。光纤可额外地或者任选地具有例如小于1530nm的光缆截止波长。

[0072] 本发明光纤的第一涂层的模量可小于第二涂层。第一涂层可以由包含可固化低聚物的第一组合物形成。可固化的第一组合物还可包含单体、聚合引发剂以及一种或多种添加剂。除非本文另有说明或暗示,否则可固化第一组合物中的特定组分的重量百分比(重量%)指的是以不含添加剂计,可固化第一组合物中组分存在的量。通常,单体、低聚物和引发剂的重量%加和至100%。当存在时,添加剂的量在本文中记录为相对于单体、低聚物和引发剂的总量的每百份份数(pph)。例如,以1pph水平存在的添加剂是对于每100g的单体、低聚物和引发剂的总量,存在1g的量。

[0073] 可固化第一组合物的低聚物可以是:氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,或者包含一个或多个异氰酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,或者包含一个或多个脂族异氰酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,或者包含单个异氰酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,或者包含单个脂族异氰酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

[0074] 低聚物可以是丙烯酸酯封端的低聚物。用于第一可固化组合物的优选的丙烯酸酯封端的低聚物包括:购自Dymax低聚物和涂料公司(Dymax Oligomers&Coatings)的BR3731、BR3741、BR582和KWS4131;聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(例如,CN986,购自沙多玛公司(Sartomer Company));聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(例如,CN966和CN973,购自沙多玛公司,以及BR7432,购自Dymax低聚物和涂料公司);聚醚丙烯酸酯低聚物(例如,GENOMER 3456,购自拉姆AG公司(Rahn AG));以及聚酯丙烯酸酯低聚物(例如,EBECRYL 80、584和657,购自赛泰克工业有限公司(Cytec Industries Inc))。其他低聚物参见美国专利第4,609,718号、第4,629,287号和第4,798,852号所述,其全文通过引用结合入本文。

[0075] 第一可固化组合物的低聚物可包含数均分子量(Mn)约为大于或等于4000g/摩尔

的软嵌段。此类低聚物的例子参见美国专利申请系列第09/916,536号所述,其全文通过引用结合入本文。低聚物可具有柔性主链、低多分散性和/或可以提供低交联密度的固化涂层。

[0076] 低聚物可以单独使用,或者组合使用以控制涂层性质。第一可固化组合物的低聚物总含量可以约为5-95重量%,或者约为25-65重量%,或者约为35-55重量%。

[0077] 可以选择第一可固化组合物的单体组分与低聚物相容,以提供低粘度制剂和/或增加第一涂层的折射率。还可以对单体进行选择,以提供具有降低的凝胶时间和低模量的可固化组合物。第一可固化组合物可含有单一单体或单体的组合。单体可包括烯键式不饱和化合物、乙氧基化丙烯酸酯、乙氧基化烷基酚单丙烯酸酯、环氧丙烷丙烯酸酯、n-环氧丙烷丙烯酸酯、环氧异丙烷丙烯酸酯、单官能丙烯酸酯、单官能脂族环氧丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯、多官能脂族环氧丙烯酸酯,及其组合。单体组分可包括:具有如下通式的化合物, $R_2-R_1-O-(CH_2CH_2CH-O)_n-COCH=CH_2$,其中 R_1 和 R_2 是脂族、芳族或者这两种的混合物,以及 $n=1-10$,或者 $R_1-O-(CH_2CH_2CH-O)_n-COCH=CH_2$,其中 R_1 是脂族或芳族,以及 $n=1-10$ 。代表性例子包括:烯键式不饱和单体,例如丙烯酸月桂酯(例如,购自沙多玛有限公司(Sartomer Company, Inc)的SR335、购自巴斯夫公司(BASF)公司的AGEFLEX FA12,以及购自IGM树脂公司的PHOTOMER4812);乙氧基化壬基酚丙烯酸酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR504,以及购自IGM树脂(IGM Resins)公司的PHOTOMER 4066);己内酯丙烯酸酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR495,以及购自陶氏化学品公司(Dow Chemical)的TONE M-100);丙烯酸苯氧基乙酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR339,购自巴斯夫公司的AGEFLEX PEA,以及购自IGM树脂公司的PHOTOMER 4035);丙烯酸异辛基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR440,以及购自巴斯夫公司的AGEFLEX FA8);丙烯酸十三烷基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR489);丙烯酸异冰片基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR506,以及购自CPS化学品公司(CPS Chemical Co)的AGEFLEX IBOA);丙烯酸四氢化糠基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR285);丙烯酸硬脂基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR257);丙烯酸异癸基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR395,以及购自巴斯夫公司的AGEFLEX FA10);丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR256);环氧丙烯酸酯(例如,购自沙多玛有限公司的CN120,以及购自赛泰克工业有限公司的EBECRYL 3201和3604);丙烯酸月桂氧基缩水甘油基酯(例如,购自沙多玛公司的CN130);以及丙烯酸苯氧基缩水甘油基酯(例如,购自沙多玛公司的CN131),及其组合。

[0078] 第一可固化组合物的单体组分还可包含多官能(甲基)丙烯酸酯。本文所用术语“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯是每个分子具有两个或更多个可聚合的(甲基)丙烯酸酯部分的(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯可以每个分子具有三个或更多个可聚合的(甲基)丙烯酸酯部分。多官能(甲基)丙烯酸酯的例子包括:五丙烯酸二季戊四醇单羟基酯(例如,购自IGM树脂公司的PHOTOMER 4399);烷氧基化和没有烷氧基化的羟甲基丙烷聚丙烯酸酯,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如,IGM树脂公司的PHOTOMER 4355);三丙烯酸烷氧基化甘油基酯,例如丙氧基化大于或等于3的三丙烯酸丙氧基化甘油基酯(例如,IGM树脂公司的PHOTOMER 4096);以及烷氧基化和没有烷氧基化的赤藓醇聚丙烯酸酯,例如季戊四醇四丙烯酸酯(例如,购自宾夕法尼亚州威彻斯特市(Westchester, Pa.)的沙多玛有限公司的SR295);乙氧基

化季戊四醇四丙烯酸酯(例如,沙多玛公司的SR494);以及二季戊四醇五丙烯酸酯(例如,IGM树脂公司的PHOTOMER 4399和沙多玛有限公司的SR399)。第一可固化组合物中存在的多官能(甲基)丙烯酸酯的浓度可以是0.05-15重量%或者0.1-10重量%。

[0079] 第一可固化组合物的单体组分可包含N-乙烯基酰胺,例如N-乙烯基内酰胺或N-乙烯基吡咯烷酮或N-乙烯基己内酰胺。第一可固化组合物中存在的N-乙烯基酰胺单体的浓度可以是0.1-40重量%或者2-10重量%。

[0080] 可固化第一涂料组合物可包含一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体,含量为5-95重量%、或者0-75重量%、或者40-65重量%。可固化第一涂料组合物可包含一种或多种单官能脂族环氧丙烯酸酯单体,含量为5-40重量%、或者10-30重量%。

[0081] 第一可固化组合物的单体组分可包含羟基官能单体。羟基官能单体是除了其他反应性官能度(例如(甲基)丙烯酸酯)之外,还具有侧接羟基部分的单体。包含侧接羟基基团的羟基官能单体的例子包括:己内酯丙烯酸酯(购自陶氏化学品公司,TONE M-100);聚(亚烷基二醇)单(甲基)丙烯酸酯,例如聚(乙二醇)单丙烯酸酯、聚(丙二醇)单丙烯酸酯和聚(丁二醇)单丙烯酸酯(分别购自单体、聚合物和Dajac实验室(Monomer, Polymer&Dajac Labs));(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙基酯和(甲基)丙烯酸4-羟丁基酯(分别购自艾尔德瑞奇公司(Aldrich))。

[0082] 羟基官能单体存在的量可以足以改善第一涂层与光纤的粘附。在第一可固化组合物中存在的羟基官能单体的量约为0.1-25重量%,或者约为5-8重量%。使用羟基官能单体可以降低使得第一涂层与光纤的充分粘附所需的粘合促进剂的量。使用羟基官能单体还会倾向于增加第一涂层的亲水性。羟基官能单体参见美国专利第6,563,996号更详细描述,其全文通过引用结合入本文。

[0083] 第一可固化组合物的单体总含量可以约为5-95重量%,或者约为30-75重量%,或者约为40-65重量%。

[0084] 第一可固化组合物中存在的单体可包含浓度为0.1-40重量%或2-10重量%的N-乙烯基酰胺单体结合含量为5-95重量%或25-65重量%或35-55重量%的一种或多种二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

[0085] 第一涂层组合物可包含:含量约为5-95重量%的一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体;含量约为0.1-40重量%的N-乙烯基酰胺单体;以及一种或多种二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,其包含多元醇和异氰酸酯,其中低聚物存在的量约为5-95重量%。低聚物中的多元醇可以是聚丙二醇,异氰酸酯可以是脂族二异氰酸酯。

[0086] 第一涂层组合物可包含:一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体,其含量约为40-65重量%;N-乙烯基酰胺单体,其含量约为2-10重量%;以及一种或多种基于聚丙二醇的二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,其含量约为35-60重量%。

[0087] 第一涂层的玻璃转化温度会影响光纤在低温的微弯曲性能。可能希望第一涂层的玻璃转化温度低于经涂覆的光纤的最低预计使用温度。第一涂层的玻璃转化温度可以小于或等于-15℃、或者小于或等于-25℃、或者小于或等于-30℃。

[0088] 第一涂层的弹性模量可以低于第二涂层。低模量可以允许第一涂层通过有效地消散内应力来保护纤芯和包层,所述内应力是当光纤外部被弯曲或者经受外部作用力的时候产生的。第一涂层的原位模量可以小于或等于0.50MPa、或者小于或等于0.25MPa、或者小于

或等于0.20MPa、或者小于或等于0.19MPa、或者小于或等于0.18MPa、或者小于或等于0.17MPa、或者小于或等于0.16MPa、或者小于或等于0.15MPa。

[0089] 第一可固化组合物还可包含聚合引发剂、抗氧化剂和本领域技术人员熟悉的其他添加剂。

[0090] 聚合引发剂可促进与第一组合物的固化相关的聚合过程的引发,以形成第一涂层。聚合引发剂可包括热引发剂、化学引发剂、电子束引发剂和光引发剂。对于许多基于(甲基)丙烯酸酯的涂料制剂,可以采用光引发剂,例如酮类光引发添加剂和/或氧化膦添加剂。当用于本发明的第一涂层的光成形时,光引发剂存在的量足以提供快速紫外固化。

[0091] 合适的光引发剂包括:1-羟基环己基苯基酮(例如,购自巴斯夫公司的IRGACURE 184);二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物(例如,购自巴斯夫公司的商用掺混物IRGACURE 1800、1850和1700);2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(例如,购自巴斯夫公司的IRGACURE 651);二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物(IRGACURE 819);(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦氧化物(购自德国慕尼黑巴斯夫公司的LUCIRIN TPO);乙氧基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物(购自巴斯夫公司的LUCIRIN TPO-L);及其组合。

[0092] 第一可固化组合物中的光引发剂组分可以由单一的光引发剂或者两种或更多种光引发剂的组合构成。第一可固化组合物中的光引发剂的总含量可以高至约10重量%,或者约为0.5-6重量%。

[0093] 除了单体、低聚物和聚合引发剂之外,第一可固化组合物可包含其他添加剂,例如粘合促进剂、强度添加剂、反应性稀释剂、抗氧化剂、催化剂、稳定剂、光学增亮剂、性能强化添加剂、胺协合剂、蜡、润滑剂和/或滑爽剂。一些添加剂可以具有控制聚合过程的作用,从而影响由第一可固化组合物形成的聚合产物的物理性质(例如模量、玻璃转化温度)。其它添加剂可影响第一可固化组合物中的聚合产物的整体性(例如保护免受解聚或氧化劣化)。例如,第一可固化组合物可包含载剂,如美国专利第6,326,416号和第6,539,152号所述,其全文通过引用结合入本文。

[0094] 可能希望在第一可固化组合物中包含粘合促进剂。粘合促进剂是可促进第一涂层和/或第一组合物与包层的粘附的化合物。合适的粘合促进剂包括烷氧基硅烷、有机钛酸盐和锆酸盐。代表性的粘合促进剂包括:3-巯基丙基-三烷氧基硅烷(例如购自宾夕法尼亚州塔利镇的格勒斯特公司(Gelest (Tullytown, Pa.))的3-MPTMS);二(三烷氧基甲硅烷基-乙基)苯;丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷(例如,购自格勒斯特公司的(3-丙烯酰氧基丙基)-三甲氧基硅烷);甲基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷、二(三烷氧基甲硅烷基乙基)己烷、烯丙基三烷氧基硅烷、苯乙烯基乙基三烷氧基硅烷和二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯(购自宾夕法尼亚州布里斯托尔的联合化学品科技公司(United Chemical Technologies (Bristol, Pa.)));参见美国专利第6,316,516号,其全文通过引用结合入本文。

[0095] 在第一组合物中存在的粘合促进剂的量约为0.02-10pph,或者约为0.05-4pph,或者约为0.1-2pph,或者约为0.1-1pph。

[0096] 第一涂层组合物还可包含强度添加剂,如美国公开专利申请第20030077059号所述,其全文通过引用结合入本文。代表性的强度添加剂包括:巯基官能化合物,例如N-(叔丁氧基羰基)-L-巯基丙氨酸甲基酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、(3-巯基丙基)-三甲氧基硅

烷；(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷和十二烷基硫醇。在第一可固化组合物中存在的强度添加剂的量可小于约1pph,或者小于约0.5pph,或者约为0.01-0.1pph。

[0097] 代表性的抗氧化剂是硫代二亚乙基二[3-(3,5-二叔丁基)-4-羟基-苯基]丙酸酯(例如,购自巴斯夫公司的IRGANOX 1035)。

[0098] 可能希望在第一可固化组合物中包含光学增亮剂。代表性的光学增亮剂包括TINOPAL OB(购自巴斯夫公司);Blankophor KLA(购自拜耳公司(Bayer));双苯并噁唑化合物;苯基香豆素化合物;以及二(苯乙烯基)二苯基化合物。第一可固化组合物中存在的光学增亮剂的浓度可以是0.005-0.3pph。

[0099] 还可能希望在第一可固化组合物中包含胺协合剂。代表性的胺协合剂包括:三乙醇胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、三乙基胺和甲基二乙醇胺。胺协合剂存在的浓度可以是0.02-0.5pph。

[0100] 第二涂层设计成保护光纤免受机械损坏和外部环境。第二涂层可以由包含一种或多种单体的可固化第二组合物形成。单体可包括烯键式不饱和化合物。可固化第二组合物还可包含一种或多种低聚物、一种或多种聚合引发剂以及一种或多种添加剂,如本文详述。

[0101] 除非本文另有说明或暗示,否则可固化第二组合物中的特定组分的重量百分比(重量%)指的是以不含添加剂计,可固化第二组合物中组分存在的量。通常,单体、低聚物和引发剂的重量%加和至100%。当存在时,添加剂的量在本文中记录为相对于单体、低聚物和引发剂的总量的每百份份数(pph)的单位。例如,以1pph水平存在的添加剂是对于每100g的单体、低聚物和引发剂的总量,存在1g的量。

[0102] 为了降低成本,可以使得第二组合物的低聚物含量最小化。相对于现有技术中主流的第二组合物,本发明的第二组合物中的低聚物含量特别低。本发明的第二组合物中,低聚物可作为次要组分存在或者完全不存在。第二组合物中存在的低聚物的量可以小于或等于约3重量%,或者小于或等于约2重量%,或者小于或等于约1重量%。第二组合物也可不含低聚物。

[0103] 可固化第二组合物的单体组分可包含一种或多种单体。第二组合物中存在的一种或多种单体的量可以大于或等于50重量%,或者约为75-99重量%,或者约为80-99重量%,或者约为85-98重量%。

[0104] 可固化第二组合物的单体组分可包含烯键式不饱和化合物。烯键式不饱和单体可以是单官能或者多官能的。官能团可以是可聚合基团和/或促进或实现交联的基团。在两种或更多种单体的组合中,组成单体可以是单官能、多官能或者单官能和多官能化合物的组合。烯键式不饱和单体的合适的官能团包括但不限于,(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、酸酯,及其组合。

[0105] 示例性单官能烯键式不饱和单体包括但不限于,丙烯酸羟烷基酯,例如2-羟乙基-丙烯酸酯、2-羟丙基-丙烯酸酯和2-羟丁基-丙烯酸酯;长链和短链丙烯酸烷基酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十一烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸硬脂基酯;丙烯酸氨基烷基酯,例如丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯和丙烯酸7-氨基-3,7-二

甲基辛基酯;丙烯酸烷氧基烷基酯,例如丙烯酸丁氧基乙基酯、丙烯酸苯氧基乙基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR339)和丙烯酸乙氧基乙氧基乙基酯;单环和多环的环状芳族或非芳族丙烯酸酯,例如丙烯酸环己基酯、丙烯酸苄基酯、双环戊二烯丙烯酸酯、丙烯酸二环戊烷酯(dicyclopentanyl acrylate)、丙烯酸三环癸烷酯、丙烯酸保米磷酯(bomyl acrylate)、丙烯酸异冰片酯(例如,SR423,沙多玛有限公司)、丙烯酸四氢糠基酯(例如,SR285,沙多玛有限公司)、己内酯丙烯酸酯(例如,SR495,沙多玛有限公司)和丙烯酰吗啉;基于醇的丙烯酸酯,例如聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲氧基乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯,以及各种烷氧基化的烷基酚丙烯酸酯,例如乙氧基化(4)壬基酚丙烯酸酯(例如,Photomer 4066,IGM树脂公司);丙烯酰胺,例如双丙酮丙烯酰胺、异丁氧基甲基丙烯酰胺、N,N'-二甲基-氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺和叔辛基丙烯酰胺;乙烯基化合物,例如N-乙烯基吡咯烷酮N-乙烯基己内酰胺;以及酸酯,例如马来酸酯和富马酸酯。对于上文所列的长链和短链丙烯酸烷基酯,短链丙烯酸烷基酯是具有小于或等于6个碳的烷基,长链丙烯酸烷基酯是具有大于或等于7个碳的烷基。

[0106] 最合适的单体是市售可得或者采用本领域已知的反应方案易于合成的。例如,上文所列的大部分单官能单体可以通过合适的醇或酰胺与丙烯酸或丙烯酰氯的反应合成。

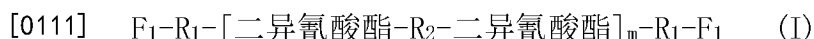
[0107] 除了作为可聚合部分,单官能烯键式不饱和单体还可出于其他目的被包含在可固化第二组合物中。例如,单官能单体组分可影响固化的产物吸收水的程度、与其他涂层材料的粘附程度或者应力下的行为。

[0108] 代表性多官能烯键式不饱和单体包括但不限于,烷氧基化双酚A二丙烯酸酯,例如乙氧基化双酚A二丙烯酸酯,烷氧基化程度大于或等于2。第二组合物的单体组分可包括:乙氧基化程度是2至约30的乙氧基化双酚A二丙烯酸酯(例如,购自宾夕法尼亚州西切斯特市沙多玛有限公司的SR349和SR601和购自IGM树脂公司的Photomer 4025和Photomer 4028)或者丙氧基化程度大于或等于2(例如2至约30)的丙氧基化双酚A二丙烯酸酯;烷氧基化和没有烷氧基化的羟甲基丙烷聚丙烯酸酯,例如乙氧基化程度大于或等于3(例如3至约30)的乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,Photomer 4149,IGM树脂公司,和SR499,沙多玛有限公司);丙氧基化程度大于或等于3(例如3-30)的丙氧基化-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,Photomer 4072,IGM树脂和SR492,沙多玛公司);二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如,Photomer 4355,IGM树脂公司);烷氧基化甘油基三丙烯酸酯,例如丙氧基化程度大于或等于3的丙氧基化甘油基三丙烯酸酯(例如,Photomer 4096,IGM树脂公司和SR9020,沙多玛公司);烷氧基化和没有烷氧基化的赤藓醇聚丙烯酸酯,例如季戊四醇四丙烯酸酯(例如,购自宾夕法尼亚州西切斯特市沙多玛有限公司的SR295),乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(例如,SR494,沙多玛有限公司)和二季戊四醇五丙烯酸酯(例如,Photomer 4399,IGM树脂公司和SR399,沙多玛有限公司);通过合适官能的异氰脲酸酯与丙烯酸或丙烯酰氯反应形成的异氰脲酸酯聚丙烯酸酯,例如三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(例如,SR368,沙多玛有限公司)和三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯二丙烯酸酯;烷氧基化和没有烷氧基化的醇聚丙烯酸酯,例如三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(例如,CD406,沙多玛有限公司)和乙氧基化程度大于或等于2(例如约2-30)的乙氧基化聚乙二醇二丙烯酸酯;通过双酚A二缩水甘油醚等与丙烯酸酯的加合形成的环氧丙烯酸酯(例如,Photomer 3016,IGM树脂公司);以及单环和多环

环状芳族或非芳族聚丙烯酸酯,例如二环戊二烯二丙烯酸酯和二环戊烷二丙烯酸酯。

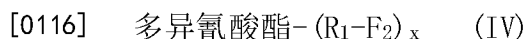
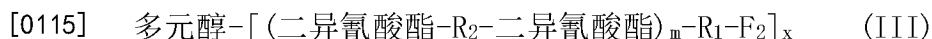
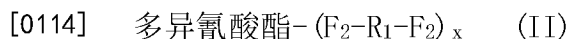
[0109] 第二组合物可以包含或不包含低聚组分。如上文所述,如果存在的话,低聚物作为第二组合物中的次要组分存在。第二组合物中可以存在一种或多种低聚物。可以包含在第二组合物中的一类低聚物是烯键式不包含低聚物。当使用的时候,合适的低聚物可以是单官能低聚物、多官能低聚物,或者单官能低聚物和多官能低聚物的组合。如果存在的话,第二组合物中的低聚组分可包括:脂族和芳族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸低聚物、脲(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯和聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物、丙烯酸酯化丙烯酸低聚物、聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物以及三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯低聚物,或其组合。

[0110] 第二组合物中的低聚组分可包括二官能低聚物。二官能低聚物可具有如下化学式(I)的结构:



[0112] 其中, F_1 可以独立地是反应性官能团,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯或者本领域已知的其他官能团; R_1 可以独立地包括 $-C_{2-12}O-$ 、 $-(C_{2-4}O)_n-$ 、 $-C_{2-12}O-(C_{2-4}O)_n-$ 、 $-C_{2-12}O-(CO-C_{2-5}O)_n-$ 或 $-C_{2-12}O-(CO-C_{2-5}NH)_n-$,其中 n 是1-30的整数,包括例如1-10; R_2 可以是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲,或其组合;以及 m 是1-10的整数,包括例如1-5。在化学式(I)的结构中,二异氰酸酯部分可以是二异氰酸酯与 R_2 和/或 R_1 反应形成的残基。本文所用术语“独立地”表示每个 F_1 可以与另一个 F_1 是不同的,这对于每个 R_1 也是如此。

[0113] 可固化第二组合物中的低聚物组分可包含多官能低聚物。多官能低聚物可以具有如下化学式(II)、化学式(III)或化学式(IV)的结构:



[0117] 其中, F_2 可以独立地表示1-3个官能团,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯或者本领域已知的其他官能团; R_1 可以包括 $-C_{2-12}O-$ 、 $-(C_{2-4}O)_n-$ 、 $-C_{2-12}O-(C_{2-4}O)_n-$ 、 $-C_{2-12}O-(CO-C_{2-5}O)_n-$ 或 $-C_{2-12}O-(CO-C_{2-5}NH)_n-$,其中 n 是1-10的整数,包括例如1-5; R_2 可以是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲,或其组合; x 是1-10的整数,包括例如2-5;以及 m 是1-10的整数,包括例如1-5。在化学式(II)的结构中,多异氰酸酯基团可以是多异氰酸酯与 R_2 反应形成的残基。类似地,化学式(III)的结构中的二异氰酸酯基团可以是二异氰酸酯与 R_2 和/或 R_1 键合形成的反应产物。

[0118] 氨基甲酸酯低聚物可通过如下方式制备:脂族或芳族二异氰酸酯与二氢聚醚或聚酯,最典型的是聚氧化亚烷基二醇如聚乙二醇反应得到。可以类似的方式合成抗湿性低聚物,不同之处在于,避免极性聚醚或聚酯二醇,有利的主要是饱和以及主要是非极性脂族二醇。这些二醇可包括具有约2-250个碳原子的烷烃二醇或亚烷基二醇,并且可以基本上没有醚或酯基团。

[0119] 可将聚脲元素结合到通过这些方法制备的低聚物中,例如通过在合成过程中用二胺或多胺代替二醇或多元醇。只要合成中使用的二胺或多胺具有充分的非极性和饱和性,以免损及体系的抗湿性,就可以认为第二涂层组合物中存在少量聚脲无害于涂覆性能。

[0120] 第二涂料组合物还可含有聚合引发剂,以促进第二组合物在其施加到玻璃光纤或预先涂覆了第一层或其他层的玻璃光纤之后的聚合(固化)。适用于所述组合物的聚合引发剂可包括热引发剂、化学引发剂、电子束引发剂、微波引发剂、光化辐射引发剂和光引发剂。对于许多基于丙烯酸酯的涂料制剂,可以采用光引发剂,例如已知的酮类光引发添加剂和/或氧化膦添加剂。当用于所述组合物中的时候,光引发剂存在的量足以提供快速紫外固化。光引发剂存在的量约为0.5-10重量%、或者约为1.5-7.5重量%、或者约为3重量%。

[0121] 将光引发剂的量调节至促进辐射固化,以通过合理的固化速度而不造成涂料组合物的过早凝胶化。所希望的固化速度可以是足以引起大于约90%(或者大于95%)的涂料组合物的固化的速度。如在剂量相对于模量曲线中所测量,对于厚度约为25-35 μm 的涂层而言,固化速度可以是例如小于1.0J/ cm^2 ,或者小于0.5J/ cm^2 。

[0122] 合适的光引发剂包括但不限于,2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基膦氧化物(例如, Lucirin TP0);1-羟基环己基苯基酮(例如,购自巴斯夫公司的Irgacure 184);(2,6-二乙氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物(例如,市售可得掺混物Irgacure 1800、1850和1700,巴斯夫公司);2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(例如,Irgacure 651,巴斯夫公司);二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物(例如,Irgacure 819,巴斯夫公司);(2,4,6-三乙基苯甲酰基)二苯基膦氧化物(例如,市售可得掺混物Darocur 4265,巴斯夫公司);2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(市售可得掺混物Darocur 4265,巴斯夫公司),及其组合。

[0123] 除了上文所述的组分,第二涂层组合物可任选地包含添加剂或者添加剂的组合。代表性添加剂包括但不限于,抗氧化剂、催化剂、润滑剂、低分子量非交联树脂、粘合促进剂和稳定剂。添加剂可以具有控制聚合过程的作用,从而影响由组合物形成的聚合产物的物理性质(例如模量、玻璃转化温度)。添加剂可影响组合物的聚合产物的整体性(例如防止解聚或氧化劣化)。

[0124] 第二组合物可包含硫代二亚乙基二(3,5-二叔丁基)-4-羟基氢化肉桂酸酯(例如,购自巴斯夫公司的Irganox 1035)作为氧化剂。第二组合物可包括丙烯酸酯化的酸粘合促进剂(例如,Ebecryl 170(购自佐治亚州士麦那市拉德固化公司(UCBUCB Radcure (Smyrna Ga.)))).用于第二涂层材料的其他合适材料以及与这些材料的选择相关的考虑是本领域众所周知的,参见美国专利第4,962,992号和第5,104,433号所述,其全文通过引用结合入本文。

[0125] 即使具有低的低聚物含量,本发明的第二组合物可产生具有高拉伸强度和高的弹性模量(杨氏模量)的第二涂层材料。第二涂层可具有比第一涂层高的弹性模量和玻璃转化温度。当以固化棒的形式制备时,本发明的第二组合物的聚合产物的拉伸强度可以是至少50MPa。当在固化的涂层棒上测量时,第二组合物的固化产物的弹性模量可以约为1400-2200MPa,或者约为1700-2100MPa。第二涂层的原位弹性模量可以是大于或等于1200MPa,或者大于或等于1500MPa,或者大于或等于1800MPa。

[0126] 高模量的第二涂层可以为光纤提供更好的保护免受机械损坏和更好的微弯曲性能。但是,在拉制塔中高模量的第二涂层的高速加工可能是挑战,原因在于,拉制过程在第二涂层中产生缺陷(例如扁平点和风致点缺陷(WIPD))的趋势的增加,这最终危害了光纤性能。

[0127] 在不含低聚物的涂层的发展过程中,发现从制剂去除低聚物而不改性其他组分,

导致模量约为2000MPa的第二涂层。可能难以在拉制塔中以高速对此类第二涂层进行加工。因此,可能希望通过配制第二组合物以包含在官能团之间具有长的挠性(例如,乙氧基化)链的单体,来补偿去除低聚物的影响。长的挠性链可增加交联之间的距离,可降低交联密度并且可最终降低固化的第二涂层的模量。此类单体的潜在缺陷在于,它们可能具有较低的玻璃转化温度(Tg)并且可能倾向于降低固化的第二涂层的Tg。具有低Tg的第二涂层可能是不合乎希望的,因为低Tg可能导致在施涂时过于柔软的材料,并且可能导致高速加工过程中的缺陷。较高Tg的第二涂层可能在室温下较硬,并且可以为光纤提供更好的机械保护。但是,如果Tg过高,则涂层可能足够僵硬,使得光纤在加工过程中更倾向于具有缺陷。

[0128] 可以将本发明的第二涂层设计成实现如下第二涂层,其具有中等的Tg,该中等的Tg赋予光纤足够机械保护和弯曲不敏感性,同时仍允许光纤在高速拉制塔中无缺陷地进行加工。由第二涂层组合物的固化产物制备的固化棒的Tg可以至少约50℃。第二涂层的玻璃转化温度可以至少为50℃,或者至少55℃,或者至少60℃,或者55-65℃。

[0129] 第二组合物可以不含低聚组分,并且单体组分可包含乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体、乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体和环氧二丙烯酸酯单体。乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为50-90重量%,或者约为60-80重量%,或者约为70-75重量%。乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-20重量%,或者约为7-15重量%,或者约为8-12重量%。环氧二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-25重量%,或者约为10-20重量%,或者约为12-18重量%。

[0130] 第二组合物可以不含低聚组分,并且单体组分可包含乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体、乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体和环氧二丙烯酸酯单体。乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为30-80重量%,或者约为40-70重量%,或者约为50-60重量%。乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为10-50重量%,或者约为20-40重量%,或者约为25-35重量%。环氧二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-25重量%,或者约为10-20重量%,或者约为12-18重量%。

[0131] 第二组合物可以不含低聚组分,并且单体组分可包含乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体、乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体、乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体和环氧二丙烯酸酯单体。乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为40-80重量%,或者约为60-70重量%。乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为1-30重量%,或者约为5-10重量%。乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-20重量%,或者约为10重量%。环氧二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-25重量%,或者约为15重量%。

[0132] 第二组合物可以不含低聚组分,并且单体组分可包含乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体、三丙二醇二丙烯酸酯单体、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体和环氧二丙烯酸酯单体。乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为10-50重量%。三丙二醇二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-40重量%。乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为10-55重量%。环氧二丙烯酸酯单体存在的量可以高至约15重量%。

[0133] 第二组合物可包含:约40-80重量%的乙氧基化(4)双酚A单体、约0-30重量%的乙氧基化(10)双酚A单体、约0-25重量%的乙氧基化(30)双酚A单体、约5-18重量%的环氧丙烯酸酯、约0-10重量%的三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体、约0.1-40重量%的一种或多种光引发剂,约0-5重量pph的滑爽添加剂,以及0至约5重量pph的抗氧化剂。第二组合物还可

包含小于或等于3%的低聚物,或者小于或等于1%的低聚物,或者可以不含低聚物。环氧丙烯酸酯可以是环氧丙烯酸酯单体。环氧丙烯酸酯可以是双酚A环氧二丙烯酸酯。环氧丙烯酸酯可以是未改性的环氧丙烯酸酯,例如,没有被脂肪族、胺、酸或芳族官能改性的环氧丙烯酸酯。此类组合物在45℃的粘度可以至少约为3泊,并且当固化时,可展现出约为1400-2100MPa的杨氏模量。组合物可展现出至少约55℃的玻璃转化温度。单体组分可包含具有至少10个烷氧基团的烷氧基化双酚A二丙烯酸酯单体。

[0134] 可以采用常规方法(例如在拉制塔上),将第一和第二可固化组合物作为涂层施加到包层的外表面。在拉制过程中,将专门制备的、圆柱形玻璃光纤预成形件局部且对称地加热至约为2000℃的温度。可以通过进料到炉中并通过炉,来对预成形件进行加热。随着预成形件的加热,可以从熔融材料拉制玻璃光纤。在将预成形件拉制成玻璃纤维之后,包括在立即冷却之后,施涂第一和第二可固化组合物。然后,可以使得可固化组合物固化以产生经涂覆的光纤。固化方法可以是热固化、化学固化或辐射感应固化,例如使玻璃纤维上施涂的可固化组合物暴露于紫外光、光化辐射、微波辐射或电子束,这取决于涂层组合物的性质和所用的聚合引发剂。在拉制过程之后依次施加第一可固化组合物和第二可固化组合物通常是有利的。美国专利第4,474,830号和第4,585,165号揭示了对移动的玻璃光纤施涂双层可固化组合物的方法,其全文通过引用结合入本文。可以施涂并固化第一可固化组合物以形成第一涂层材料,然后施涂并固化第二可固化组合物以形成第二涂层。

[0135] 实施例

[0136] 制造并测试根据本发明的代表性光纤,以证实其所选的优势。光纤是图1所示的类型,并且包括:具有半径 r_0 和折射率百分比分布 Δ_0 的中心纤芯区域,具有外半径 r_1 和折射率百分比分布 Δ_1 的第一纤芯区域,具有外半径 r_2 和折射率百分比分布 Δ_2 的内包层区域,具有外半径 r_3 和折射率百分比分布 Δ_3 的外包层区域,具有外半径 r_4 的第一涂层,以及具有外半径 r_5 的第二涂层。

[0137] 中心纤芯区域、第一纤芯区域、内包层区域和外包层区域对于所有的光纤都是通用的。一种光纤的中心纤芯区域、第一纤芯区域、内包层区域、外包层区域上的折射率分布以及半径位置 r_0 、 r_1 和 r_2 如图3所示。每种光纤都具有62.5 μm 的外包层半径 r_3 。对于该实施例制备的所有光纤,分布都是基本相同的。

[0138] 光纤涂层

[0139] 以常规拉制方法制备光纤。在拉制过程中,施涂可固化的第一和第二组合物并用UV辐射固化。拉制工作站装配有两个第二UV灯和一个第一UV灯来固化组合物,以制造涂层。制备一系列14根光纤样品并进行测试。在该系列光纤样品中,改变第一和/或第二涂层的厚度和/或组成,以评估涂层特性对于光纤的光学和机械性能的影响。本文所列光纤的样品编号为1-14。光纤1-6和11-14是示意性光纤,其包含根据本发明的第一或第二涂层。光纤7-10是对比光纤,其包含现有技术的涂层。

[0140] 第一涂层的代表性可固化组合物A-H如下所示。可固化组合物I是基于现有商用配方的对比组合物。

[0141]

组分	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Photomer 4003 (重量%)	41.5	0	61.5	41.5	46.5	46.5	45.5	47	41.5
Photomer 4960 (重量%)	0	41.5	0	0	0	0	0	0	0
BR3741 (重量%)	55	55	35	55	50	50	50	50	52
N-乙烯基己内酰胺 (重量%)	2	2	2	2	2	2	2	1.5	0
己内酯丙烯酸酯 (重量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	2
Irgacure 819 (重量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5
TPO (重量%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	1.5	0
(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷 (pph)	1	1	1	1	1	0.8	0.8	0.8	1
Irganox 1035 (pph)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
季戊四醇巯基丙酸酯 (pph)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Uvitek OB (pph)	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0

[0142] Photomer 4003是购自IGM树脂公司的乙氧基化壬基酚丙烯酸酯(现作为Photomer 4066销售)。Photomer 4096是购自IGM树脂的丙氧基化壬基酚丙烯酸酯。BR3741是购自Dymax低聚物和涂料公司的脂族聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。N-乙烯基己内酰胺购自ISP科技有限公司。己内酯丙烯酸酯是购自沙多玛公司的单官能丙烯酸酯(SR495)。IRGACURE 819是购自巴斯夫公司的光引发剂。TPO是购自巴斯夫公司的光引发剂。IRGANOX 1035是购自巴斯夫公司的抗氧化剂。(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷是购自格勒斯特公司的粘合促进剂。季戊四醇巯基丙酸酯购自艾尔德瑞奇公司。UVITEX OB是购自巴斯夫公司的光学增亮剂。将低聚物和单体在60℃掺混在一起,持续至少10分钟。然后加入光引发剂和添加剂,继续掺混1小时。最后,加入粘合促进剂,掺混持续30分钟。将所得到的溶液最终施涂到光纤并UV固化,以形成第一涂层。

[0143] 第二涂层的代表性可固化组合物J-L如下所示。组合物M是基于现有商用配方的对比组合物。

[0144]

组分	J	K	L	M
SR601/Photomer4028 (重量%)	72	52	72	82
CD9038 (重量%)	10	0	10	0
Photomer3016 (重量%)	15	15	15	5
SR602 (wt%) (重量%)	0	30	0	0

KWS4131 (重量%)	0	0	0	10
Irgacure 184 (重量%)	1.5	1.5	1.5	1.5
TPO (重量%)	1.5	1.5	1.5	1.5
DC190流体滑爽添加剂 (pph)	0	0	1	0
Irganox 1035 (pph)	0.5	1	1	0.5

[0145] SR601/Photomer 4028是购自沙多玛公司或IGM树脂公司的乙氧基化(4)双酚A单体。CD9038是购自沙多玛公司的乙氧基化(30)双酚A单体。Photomer 3016是购自IGM树脂公司的环氧二丙烯酸酯单体。SR602是购自沙多玛公司的乙氧基化(10)双酚A单体。KWS4131是购自Dymax低聚物和涂料公司的聚醚-氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物。IRGACURE 184是购自巴斯夫公司的光引发剂。TPO是购自巴斯夫公司的光引发剂。DC190是购自道康宁公司(Dow Corning)的流体滑爽添加剂。IRGANOX 1035是购自巴斯夫公司的抗氧化剂。利用所列组分,采用商用掺混设备制备该实施例的施涂到光纤的第二组合物。称重单体组分,引入到加热的釜中,在约为50-65℃的温度掺混到一起。持续掺混直至获得均匀混合物。接着,称重光引发剂并引入到均匀溶液中,同时掺混。最后,称重余下组分并引入到溶液中,同时掺混。持续掺混直至再次获得均匀混合物。将均匀溶液最终施涂到光纤并UV固化,以形成第二涂层。

[0146] 测试方法

[0147] 第一原位模量

[0148] 六英寸的光纤样品用于该测量。六英寸样品中心处的一英寸区段窗口剥离,并用异丙醇擦拭。将样品安装到装配有10mm x 5mm铝片的样品支架/对准站,将样品粘合到所述铝片。放置两个片从而水平平放了10mm长度,两个片之间具有5mm的间隙。光纤水平平放在样品支架上,横跨片。光纤的涂覆端放在一个片上并延伸一半进入片之间的5mm间距中,剥离的玻璃放置在5mm间距的另一半上和另一片上。样品对直(line up),然后移出(move out of the way),使得可以向每个片最靠近5mm间距的那一半施加胶的小点。然后使得光纤回到片上和中心。然后提升对直站直至胶刚好接触光纤。然后通过胶牵拉涂覆端,使得片之间的5mm间距中的大部分的样品是剥离的玻璃。使涂覆端的最顶端延伸超过片上的胶,使得暴露出待测量的区域。干燥样品。将与片固定的光纤的长度修整成5mm。测量嵌入胶中的涂覆长度、未嵌入长度(片之间)和端面第一直径(primary diameter)。

[0149] 在Rheometrics DMTA IV上,以恒定的 $9\text{e-}61/\text{s}$ 的应变进行测量,持续45分钟的时间,室温(约21℃)。量规长度为15mm。记录作用力和长度变化,用于计算第一模量。通过从片去除任意会干扰15mm夹持长度的环氧化物来制备样品,以确保与光纤之间没有接触,并且样品与夹具方形地固定。一旦仪器作用力归零,将非涂覆端安装到下夹具(测量探针)。含光纤的涂覆端的片安装到上(固定)夹具。然后进行测试,一旦完成分析取出样品。

[0150] 光纤脱管(fiber tube-off)样品的制备

[0151] 将0.0055Miller剥离器(miller stripper)夹持到涂覆光纤的端部下方约1英寸处。将光纤的该1英寸区域投入液氮流中,并保持3秒。然后从液氮流取出光纤,并快速剥离。然后检查光纤的剥离端。如果涂层留在玻璃上,则再次制备样品。所得到的是具有第一和第二涂层的空心管。从未剥离光纤的端面测量玻璃、第一和第二涂层的直径。

[0152] 第二原位模量

[0153] 采用Rheometrics DMTA IV仪器,以11mm的样品量规长度运行光纤脱管样品。确定

宽度、厚度和长度,并作为输入提供到仪器的操作软件。安装样品,并采用时基扫描程序在环境温度(21℃)运行,参数如下:

[0154] 频率:1转/秒

[0155] 应变:0.3%

[0156] 总时间=120秒。

[0157] 每次测量的时间=1秒

[0158] 初始静力=15.0[g]

[0159] 静态力比动态力大10.0[%]

[0160] 一旦完成,对最后5个E' (储存模量)数据点取平均值。每个样品运行3次(每次运行新鲜样品),总共15个数据点。记录3次运行的平均值。

[0161] 结果

[0162] 施涂到该实施例的每个光纤样品上的涂层配方如下所列。确定并记录选择的第一和第二涂层的原位模量。还列出了第一涂层的外直径 r_4 和第二涂层的外直径 r_5 。没有直接测量光纤的第一涂层的玻璃转化温度。基于采用没有第二涂层的相同第一涂层配方所进行分开的测试,第一组合物F和I的预期玻璃转化温度分别是-55℃和-45℃。

[0163]

光纤	第一组合物	第一原位 模量 (MPa)	r_4 (μm)	第二组合物	第二原位 模量 (MPa)	r_5 (μm)
1	F	0.103	190	J		246
2	F		188	J		244

[0164]

3	F		174	J		244
4	F	0.169	195	L	1630	251
5	F	0.160	194	L	1643	250

[0165]

光纤	第一组合物	第一原位模量 (MPa)	$\frac{r_4}{\lambda}$ (μm)	第二组合物	第二原位模量 (MPa)	$\frac{r_5}{\lambda}$ (μm)
6	F	0.136	192	L	1658	247
7	I	0.200	194	M		244
8	I	0.223	193	M		244
9	I		179	M		243
10	I		179	M	1530	243

[0166]

光纤	第一组合物	第一原位模量 (MPa)	$\frac{r_4}{\lambda}$ (μm)	第二组合物	第二原位模量 (MPa)	$\frac{r_5}{\lambda}$ (μm)
11	F		172	J		239
12	F		170	J		242
13	F		190	J		245
14	F		193	J		247

[0167] 分别测量示意性光纤1-6和12-14的数个性能属性,并与对比光纤7-10进行比较。测量的性能属性包括:模场直径(MFD),1550nm波长的衰减,通过丝网鼓测试确定的1550nm波长的微弯曲损耗,光缆截止波长,1550nm波长的有效面积(A_{eff}),1550nm波长的色散,采用20mm心轴和32mm心轴通过心轴缠绕测试确定的1550nm波长的宏弯曲损耗。结果总结如下。

[0168]

光纤	1550 nm 处的 MFD (μm)	1550 nm 处的 A_{eff} (μm)	1550 nm 处 的色散 (ps/nm/k m)	1550 nm 处 的衰减 (dB/km)	光缆截 止 (nm)
1	13.8	153.9	20.87	0.191	1478
2	13.7	150.6	20.85	0.155	1496
3	14	157.3	20.86	0.163	1437
4	13.81	159.1	20.82	0.171	1474
5	13.26	143.9	20.44	0.176	1498
6	13.86				1269
7	13.59	148.1	20.74	0.156	1464
8	13.95	155.9	20.77	0.182	1460
9	13.93	155.0	20.70	0.189	1452
10	13.93	155.0	20.70	0.189	1452
11	12.5	124.5	20.63	0.160	1493
12	13.26	137.6	19.99	0.188	1249
13	12.88	131.5	20.70	0.164	1468
14	12.98	136.1	21.36	0.172	1449

	光纤	1550 nm 丝 网鼓诱发的 衰减	20 mm 宏弯 曲 (dB/T)	32mm 宏弯 曲 (dB/T)
		(dB/km)		
[0169]	1	0.074	21.62	0.36
	2	0.077	8.19	0.02
	3	0.437	18.36	0.07
	4	0.219	14.00	
	5	0.083	6.73	0.26
	6	0.134		
[0170]	7	0.484	8.98	0.03
	8	0.812	20.56	0.46
	9	2.143	36.52	0.47
	10	2.064	36.52	0.47
	11	0.03		
	12	0.229		
	13	0.018		
	14	0.008		

[0171] 所得结果表明,示意性光纤1-6和11-14提供了对比光纤7-10明显更低的1550nm处的微弯曲损耗,同时维持相似的 A_{eff} 和相似的模场直径。还注意的是,具有薄的第一涂层的本发明范围内的光纤的杰出性能。例如,光纤3、11和12具有外直径小于175 μ m的第一涂层,并且提供比厚得多的第一涂层的对比光纤(例如,光纤7和8)更低的微弯曲损耗。当对比光纤的第一涂层的厚度降低至与示意性光纤3、11和12相当的水平,观察到明显更高的微弯曲损耗(对比光纤9和10(其第一涂层具有179 μ m的外直径)和光纤3、11和12)。

[0172] 示意性光纤以薄的第一涂层抵抗微弯曲损耗的能力提供了至少两个益处。首先,对于给定的光纤总直径(通过测量第二涂层的外直径),更薄的第一涂层允许使用更厚的第二涂层。较厚的第二涂层产生更好的机械完整性和抗穿刺性。其次,对于给定的第二涂层厚度,较薄的第一涂层产生较小的光纤总直径。较小的光纤直径的好处在于,当多根光纤集合在一起的时候,实现了更为紧凑的束。

[0173] 对本领域的技术人员而言显而易见的是,可以在不偏离本发明的精神和范围的前提下对本发明的示例性实施方式各种修改和变动。因此,示例性实施方式所包括的范围覆盖与所附权利要求书及其等价形式相一致的所有改进和变化。

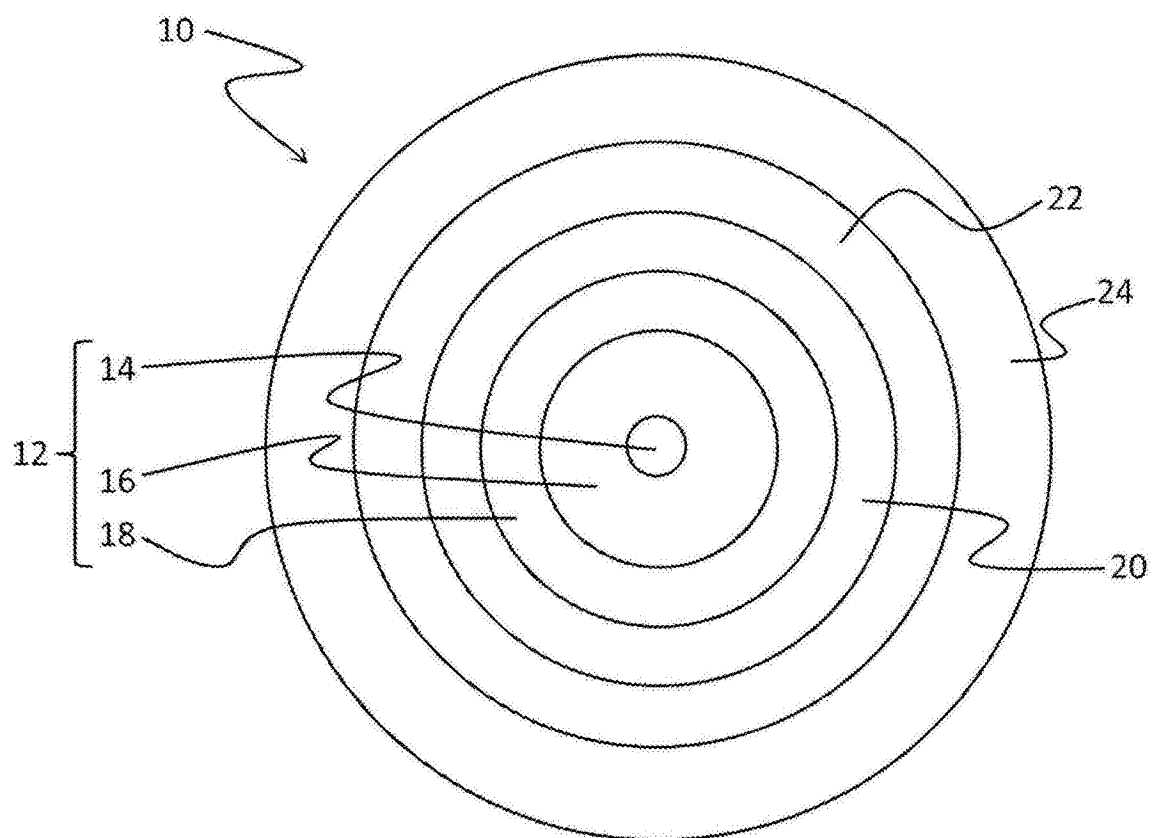


图1

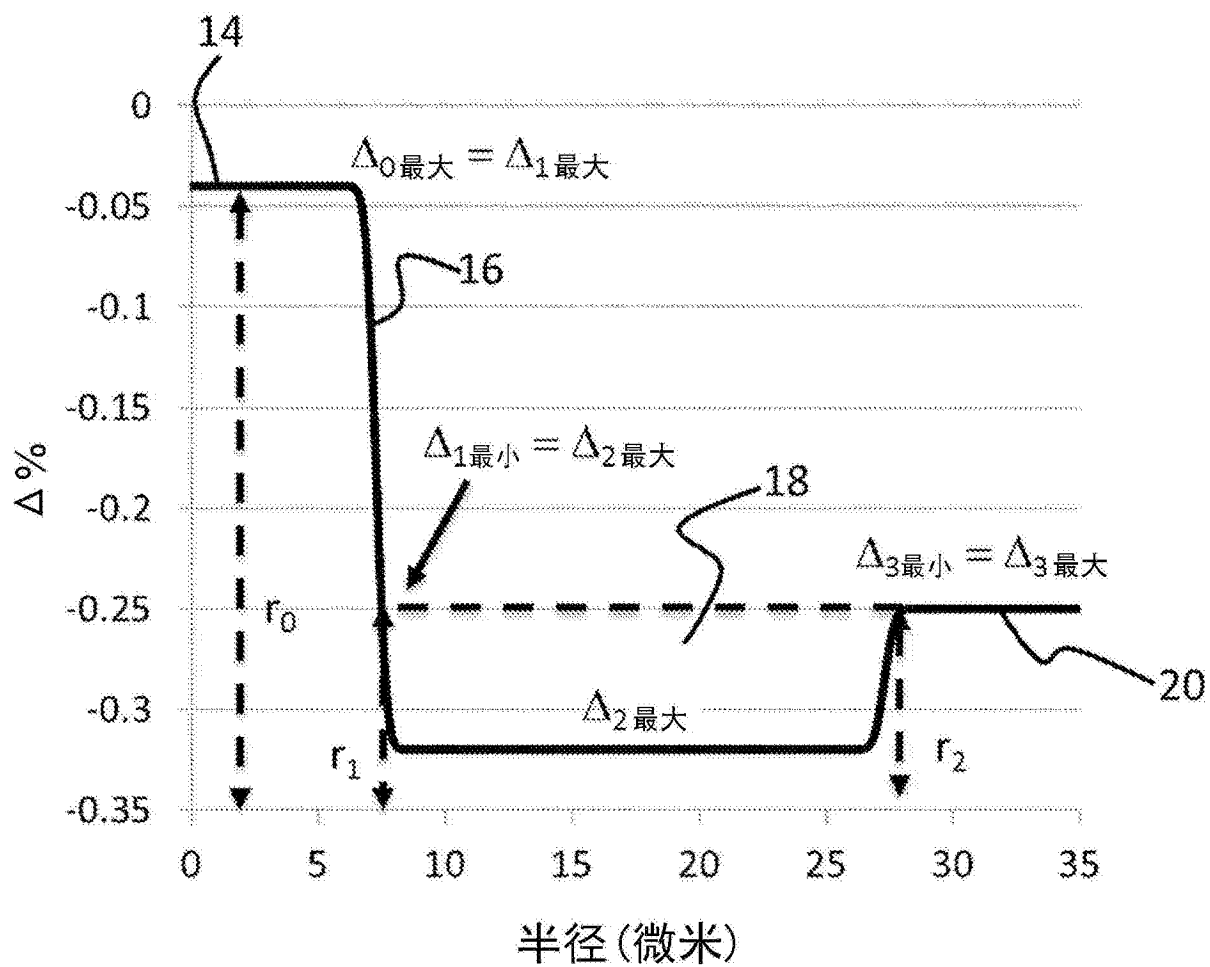


图2A

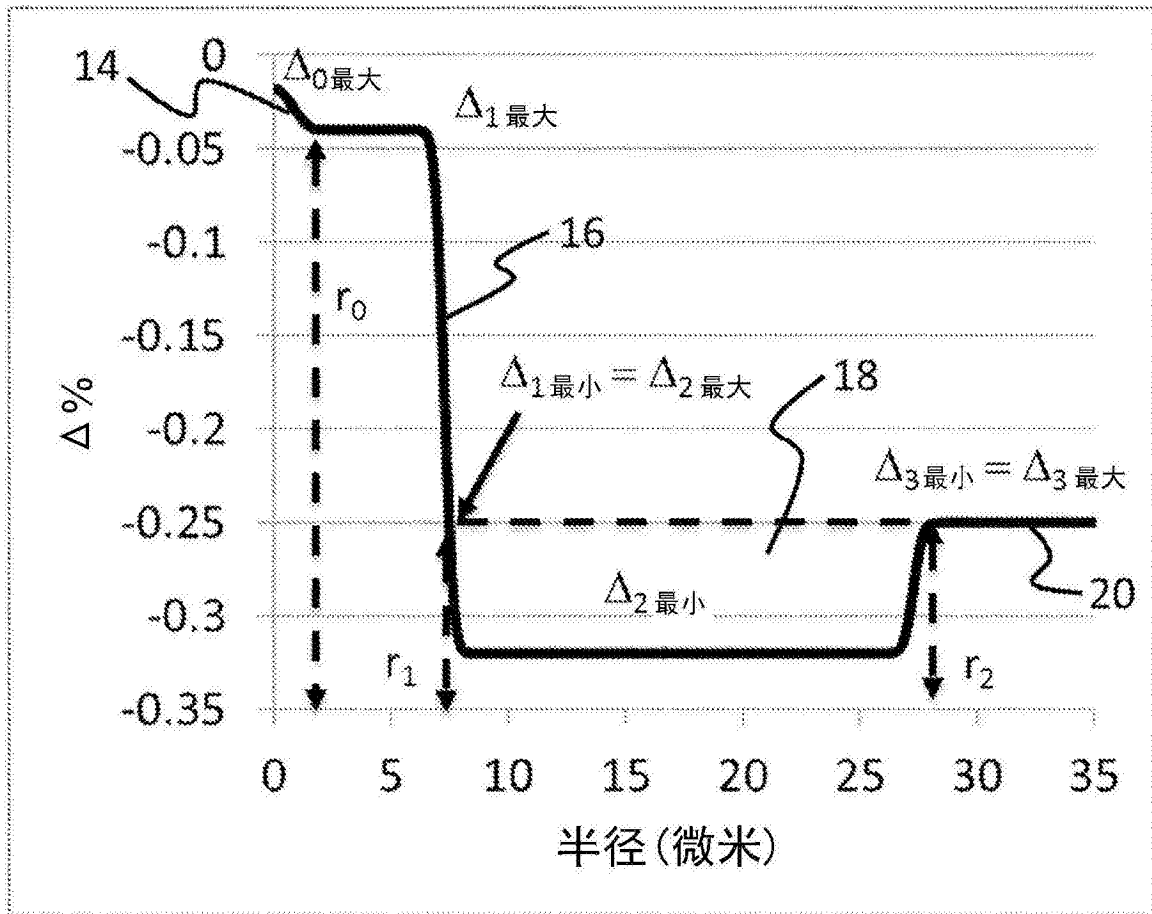


图2B

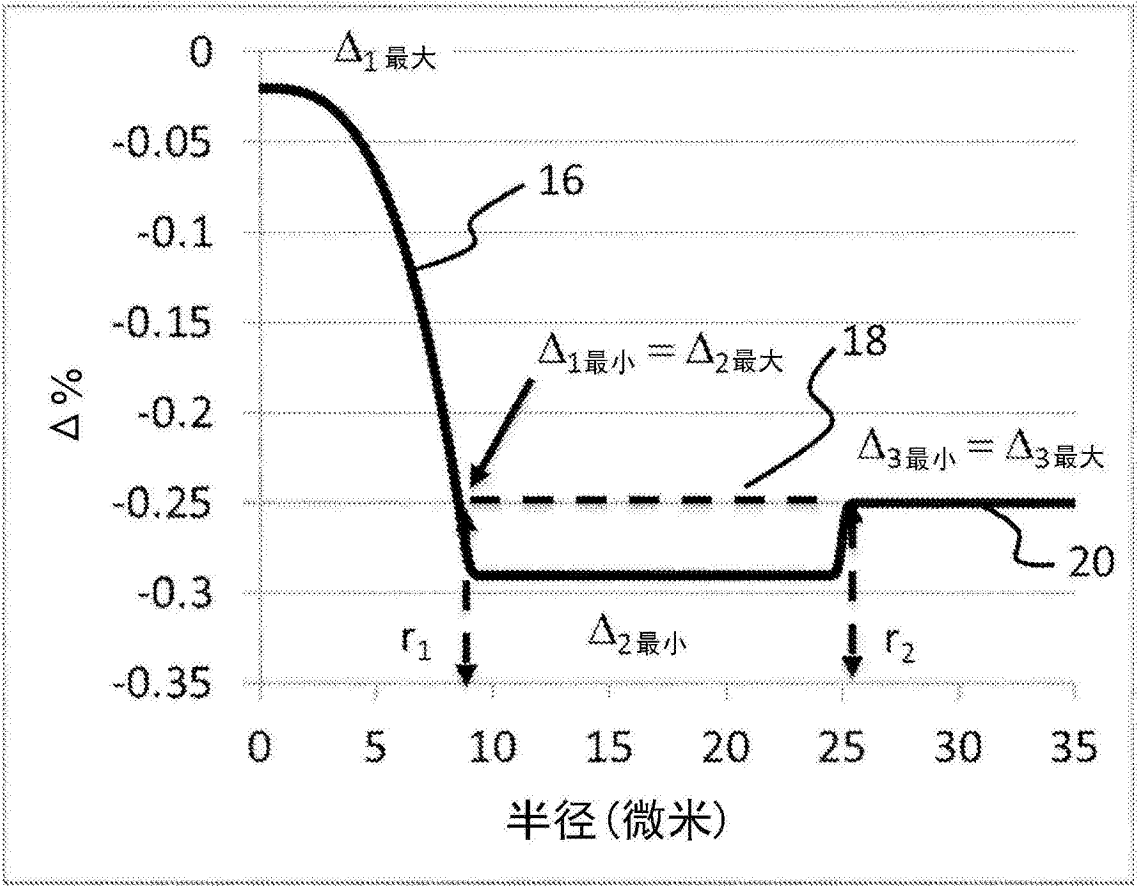


图2C

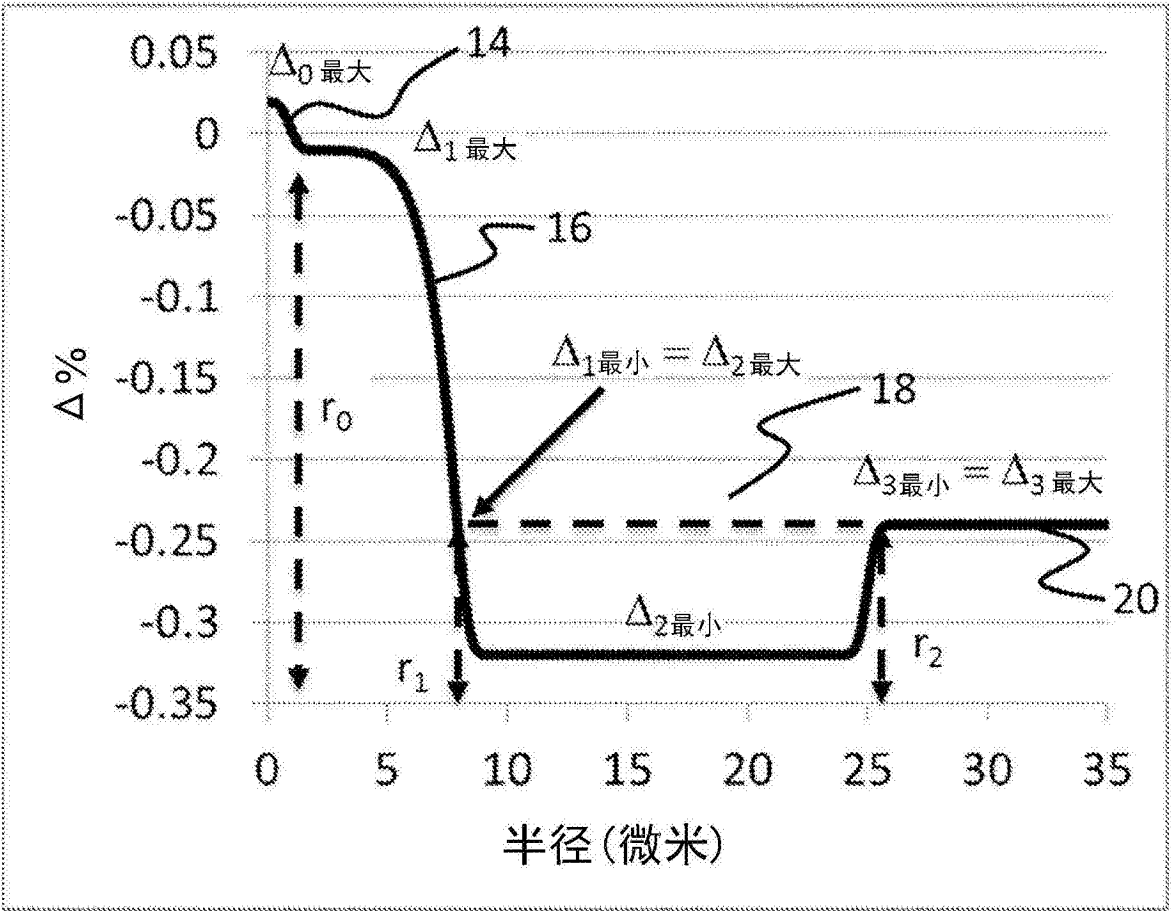


图2D

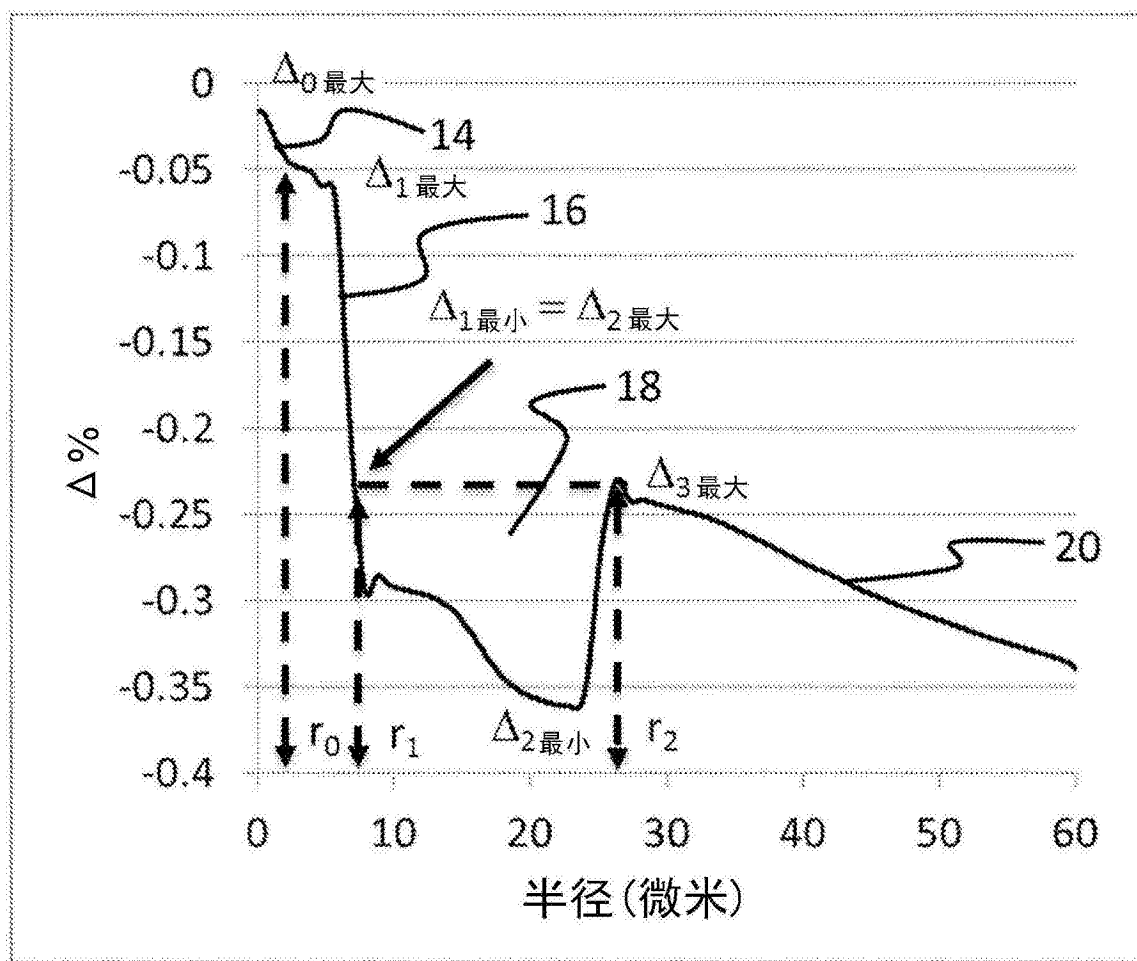


图3