



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 20 941 T2** 2004.02.05

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 850 893 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 20 941.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 310 146.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.12.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.07.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.02.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C03C 25/10**
G02B 1/04

(30) Unionspriorität:

774563 31.12.1996 US

(73) Patentinhaber:

Lucent Technologies Inc., Murray Hill, N.J., US

(74) Vertreter:

**Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049
Pullach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

Hale, Arturo, New York, US

(54) Bezeichnung: **Photohärtbare Faserbeschichtungen mit niedrigem Brechungsindex**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf aushärtbare Materialien, die von Di- oder Multifunktions- (Meth-) Acrylaten hergeleitet sind. Di- oder Multifunktions- (Meth-) Acrylate werden mit Multifunktionsmaterialien zum Reagieren gebracht, um das Di- oder Multifunktions- (Meth-) Acrylat teilweise zu vernetzen und ein Material mit erhöhter Viskosität zu liefern, das ausgehärtet oder nachfolgend zu einem Endprodukt polymerisiert werden kann.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Obwohl die meisten optischen Fasern aus einem dotierten oder undotierten Glaskern, der durch eine dotierte oder undotierte Glasumhüllung umgeben ist, bestehen, gibt es mehrere Fälle, in denen es von Vorteil sein kann, ein Polymermaterial als Umhüllung anstelle eines Silikatglases zu verwenden. Polymermaterialien sind flexibel, also brechen dieselben nicht so leicht, wenn die Faser gebogen wird. Außerdem kann der Brechungsindex von Polymeren niedriger als der gemacht werden, der durch ein Dotieren von Silika mit Fluor oder Bor erreicht werden kann. Dieser niedrigere Brechungsindex liefert eine größere numerische Apertur, wodurch der Eintrittswinkel für die ankommende Strahlung erhöht wird. Das U.S.-Patent Nr. 4,511,209 und das europäische Patent Nr. 0 333 464 B1 offenbaren Polymerzusammensetzungen, die geeignet zur Verwendung als Umhüllungen für optische Fasern sind.

[0003] Andere Vorrichtungen, die Beschichtungen mit niedrigem Brechungsindex erfordern, sind Optische-Faser-Laser und -Verstärker (Cladding-Pumplaser), wie z. B. diejenigen, die in der ebenfalls übertragenen U.S.-Patentanmeldung mit der Seriennummer 08/561,682 und in dem U.S.-Patent Nr. 4,815,079 beschrieben sind. Diese Vorrichtungen weisen einen dotierten Glaskern, eine dotierte oder undotierte Glasumhüllung und eine äußere Polymerumhüllung aus. Der Kern wird durch einen Laser gepumpt, der durch die innere (Glas-) Umhüllung geführt wird; die äußere (Polymer-) Umhüllung weist einen noch niedrigeren Brechungsindex auf, so daß die Kombination innere/äußere Umhüllung als ein Wellenleiter wirken kann. Die numerische Apertur und deshalb die Ausgangsleistung dieser Vorrichtung ist eine Funktion der Differenz der Brechungsindizes zwischen der inneren und der äußeren Umhüllung. In diesem Sinn ist es wünschenswert, über eine Polymerumhüllung mit dem niedrigsten möglichen Brechungsindex zu verfügen.

[0004] Das Verfahren, das gegenwärtig verwendet wird, um Glasfasern mit Polymeren zu beschichten, weist ein Anwenden einer UV-aushärtbaren Formulierung mit einer Form auf. Acrylatfunktionsformulierungen sind aufgrund ihrer extrem schnellen Aushärtung, einer Leichtigkeit einer Synthese und einer kommerziellen Verfügbarkeit die am häufigsten verwendeten Beschichtungsmaterialien. Kommerziell verfügbare Polymerbeschichtungsformulierungen mit niedrigem Brechungsindex weisen Indizes in der Größenordnung von 1,38–1,42 auf (z. B. "OPTI->CLAD" von Optical Polymer Research, Inc., Gainesville, FL). Die Patentliteratur zeigt Beschichtungen mit Brechungsindizes in dem Bereich 1,37–1,43 (U.S. 4,508,916, U.S. 4,511,209, U.S. 4,971,424, U.S. 5,024,507 und U.S. 5,239,026). Es gibt einige neuere Materialien, die viel niedrigere Brechungsindizes (1,31–1,33) aufweisen. Trotzdem ist gegenwärtig kein praktisches Verfahren verfügbar, um diese Materialien auf eine Glasfaser zu beschichten, da ihre Viskositäten zu niedrig für eine Standardformbeschichtungsanwendung sind. Zusätzlich sind diese Materialien stark fluoriert und kommerziell verfügbare Photoinitiatoren (für eine UV-Aushärtungsformulierung erforderlich) sind üblicherweise in den Materialien mit sehr niedrigem Brechungsindex nicht löslich.

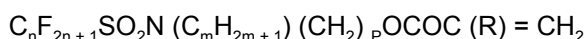
[0005] Ein Mittel zum Umgehen dieser Probleme ist in der europäischen veröffentlichten Patentanmeldung 0 521 360 A2 offenbart. Der Ansatz der Referenz ist jedoch ziemlich kompliziert.

[0006] Ein Bringen in einen B-Zustand ist eine Prozedur, die häufig bei Epoxidharzen verwendet wird, um die Reaktion zu einem eingeschränkten Ausmaß weiterzubringen. In laminierten Verbundstoffen z. B. wird ein Flüssigepoxidharz zuerst auf ein klebriges Blatt in einen "B-Zustand" gebracht, das dann mit weiteren Blättern gestapelt und weiter ausgehärtet werden kann. Man geht jedoch nicht davon aus, daß ein derartiges Bringen in einen B-Zustand in dem Fall von Acrylaten oder Methacrylaten verwendet wurde, um die Viskosität derselben absichtlich wesentlich zu erhöhen.

[0007] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 1 bereitgestellt.

[0008] Die Verbindung, die Funktionsgruppen enthält, ist vorzugsweise eine Verbindung, die mit dem Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat durch eine Michael-Additionsreaktion reagieren kann. Die umhüllte Faser wird vorzugsweise durch ein Beschichten der optischen Faser mit einer Schicht, die das Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat mit erhöhter Viskosität und den Photopolymerisationsinitiator aufweist, und ein Aushärten der Schicht der optischen Faser vorbereitet. Die Schicht kann ferner eine Kompatibilitätsverleihende Fluoriertes-Acrylat-Substanz aufweisen.

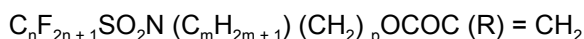
[0009] Das fluorierte Acrylat kann die folgende Formel aufweisen:



wobei $n, m, p \geq 1$ und R H oder CH_3 ist. Die Schicht kann durch ein Aussetzen der Schicht gegenüber einer Strahlung ausgehärtet werden.

[0010] Eine Zusammensetzung, die nützlich zum Herstellen der umhüllten optischen Faser ist, weist ein Di- oder Multi(Meth-) Acrylat mit erhöhter Viskosität und einen Photopolymerisationsinitiator auf. Das Acrylat mit erhöhter Viskosität kann aus einem fluorsubstituierten Di- oder Multi(Meth-) Acrylat erhalten werden. Das fluorsubstituierte Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat kann Perfluoralkylen-Gruppen oder Perfluoralkylen-Gruppen, in denen eines oder mehrere Kohlenstoffatome durch Sauerstoff (-O-) Atome ersetzt wurden, enthalten. Das Acrylat mit erhöhter Viskosität kann durch ein schrittweise oder gesteuertes Vernetzen des Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats erhalten werden.

[0011] Die schrittweise oder gesteuerte Vernetzung kann die Viskosität um einen Faktor von zumindest etwa 4 und vorzugsweise zumindest etwa 50 erhöhen. Die schrittweise oder gesteuerte Vernetzung kann durch eine Reaktion des Di- oder Multi(Meth-) Acrylats mit einer Verbindung erhalten werden, die funktionelle Gruppen enthält, die in der Lage sind, mit den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ungesättigtheiten des Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats zu reagieren. Die Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, kann multifunktionell hinsichtlich des Di- oder Multifunktions- (Meth-) Acrylats sein. Ein Multi- (Meth-) Acrylat kann verwendet werden und die Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, kann difunktionell hinsichtlich des Multi- (Meth-) Acrylats sein. Die Menge der Vernetzungsverbindung kann zwischen 80% und 120% , vorzugsweise zwischen 95% und 105% der kritischen Menge betragen, die notwendig ist, um eine Gelierung des Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats zu bewirken. Die Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, kann Silan, ein primäres oder sekundäres Amin oder eine mercaptanhaltige Verbindung sein. Die Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, kann eine Verbindung sein, die mit dem Di- oder Multifunktions- (Meth-) Acrylat durch eine Michael-Additionsreaktion reagieren kann. Die Zusammensetzung kann ferner eine kompatibilitätsverleihende Fluoriertes-Acrylat-Substanz aufweisen. Das fluorierte Acrylat kann die folgende Formel aufweisen:



wobei $n, m, p \geq 1$ und R H oder CH_3 ist. Eine Alkoxysilan-Gruppe kann kovalent an zumindest einige der Multifunktions- (Meth-) Acrylatmoleküle gebunden sein. Die Zusammensetzung der Alkoxysilan-Gruppe ist vorzugsweise eine Trialkoxysilan-Gruppe oder eine C_1 - bis C_6 -Alkoxysilan-Gruppe.

[0012] Ein Beispiel der vorliegenden Erfindung umfaßt die Reaktion von Di- oder Multi- (Meth-) Acrylaten mit zumindest einem Multifunktions-Vernetzungsreaktanten, der mit der Di- oder Multi- (Meth-) Acrylatfunktionalität auf eine schrittartige Weise reagieren kann. Durch ein Reagieren eines Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats mit einer Menge des zumindest einen Multifunktionsvernetzers über eine schrittweise Reaktion wird ein Material mit verzweigter Struktur, das (Meth-) Acrylat-Gruppen umfaßt, gebildet, wobei ein Aushärten dann über die (Meth-) Acrylat-Gruppen erzielt werden kann.

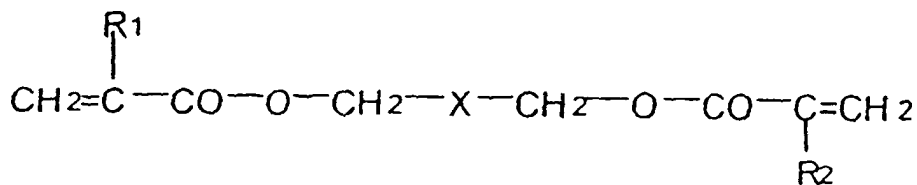
[0013] Alternativ kann die verzweigte Struktur durch ein Reagieren eines Multifunktions- (Meth-) Acrylats mit einem difunktionellen (oder multifunktionellen) Vernetzer erhalten werden.

[0014] In dieser Anmeldung bezieht sich "multifunktionell" auf ein Molekül, dessen Funktionalität (d. h. Anzahl reaktiver Gruppen) größer als 2 ist.

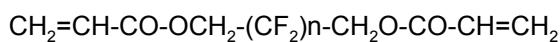
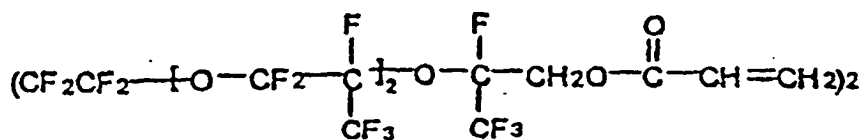
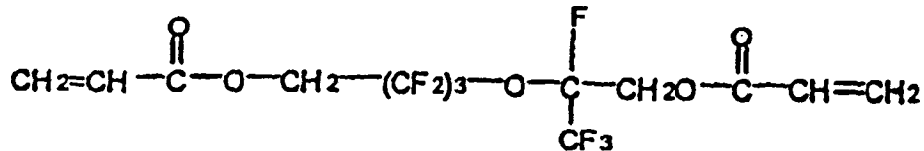
Detaillierte Beschreibung der Beispiele der Erfindung

[0015] Die vorliegende Erfindung umfaßt insbesondere ein Verfahren zum Erhöhen der Viskosität von Di- oder Multi- (Meth-) Acrylaten. Bei einem Ausführungsbeispiel bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Erhöhen der Viskosität fluorierte Oligomere, so daß diese Materialien geeignet für Formbeschichtungsanwendungen sind. Fluorsubstituierte Diacrylate sind nützliche Ausgangsmaterialien bei der vorliegenden Erfindung und typische derartige fluorierte Diacrylate sind in der europäischen Patentanmeldung 0 521 360 A2 offenbart.

[0016] Die fluorsubstituierten Diacrylate, die nützlich bei der vorliegenden Erfindung sind, enthalten vorzugsweise zumindest etwa 25 Gewichtsprozent und noch bevorzugter von etwa 25 bis etwa 60 Gewichtsprozent Fluor. Ein Beispiel fluorsubstituierter Di- oder Multi- (Meth-) Acrylate, die geeignet für die Bereitung von Beschichtungen mit extrem niedrigem Brechungsindex sind, sind Di- oder Multi- (Meth-) Acrylate der folgenden Formel:

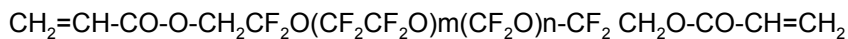


wobei R_1 und R_2 unabhängig H oder CH_3 darstellen und X eine perfluorierte Gruppierung oder eine Perfluoral-kylen-Gruppierung ist, bei der eines oder mehrere Kohlenstoffatome durch Sauerstoff-(-O-) Bindungen ersetzt wurden. Beispiele derartiger Diacrylate umfassen z. B.:



($n = 2, 3$ oder 4).

[0017] Ein spezifisches bevorzugtes Diacrylat zur Verwendung bei dem vorliegenden Verfahren ist das der folgenden Formel:



(wobei m/n in dem Bereich von $0,2 : 1$ bis $5 : 1$ liegt), was durch Minnesota Mining and Manufacturing Company unter dem Markenname L-9367 verkauft wird.

[0018] L-9367 weist ein Molekulargewicht von etwa 2.000 auf, wobei seine Viskosität jedoch nur 35 cP beträgt, was ganze Größenordnungen niedriger als bei einem äquivalenten Kohlenwasserstoff-Diacrylat ist. Formbeschichtungsanwendungen erfordern allgemein eine Formulierung mit einer Viskosität zwischen etwa 1 Ns/m^2 (1.000 cP) und etwa 15 Ns/m^2 (15.000 cP).

[0019] Ein Multifunktionsvernetzer, der mit der Meth- (Acrylat-) Funktionalität auf eine schrittartige Weise reagieren kann, wird verwendet, um ein Zwischenprodukt mit größerer Viskosität als bei dem Ausgangsmaterial zu bilden, das nachfolgend durch verschiedene Mittel zu einem Endprodukt reagiert wird. Ein Mittel zum Steuern der Reaktion und Erhalten einer erwünschten Viskosität ist durch ein Reagieren eines Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats mit einer bestimmten Menge eines Multifunktionsvernetzers über eine schrittweise Reaktion, um eine verzweigte Struktur zu bilden. Das Molekulargewicht des Materials mit verzweigter Struktur hängt von dem Verhältnis von Vernetzer zu Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat ab. Wenn das Verhältnis von Vernetzer zu Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat erhöht wird, nehmen das Molekulargewicht und deshalb die Viskosität des Materials mit verzweigter Struktur zu. Der Anstieg ist für niedrige Vernetzer/Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat-Verhältnisse sehr all-mählich. Dieser Anstieg wird jedoch bei einem bestimmten Verhältnis sehr steil und divergiert schließlich. Nach dem bestimmten Verhältnis tritt eine Gelierung auf. Das bestimmte Verhältnis für einen bestimmten Vernetzer und Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat hängt von der Natur und der Funktionalität des Vernetzers und der Natur des Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats ab. Dieses Verhältnis kann aus der Theorie vorhergesagt werden und kann ohne weiteres durch eine Routineexperimentierung bestimmt werden. Für einen Tetrafunktionsvernetzer und ein Di- (Meth-) Acrylat beträgt das Molverhältnis etwa 1/6. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht als eine Funktion des Vernetzer/Diacrylat-Verhältnisses kann berechnet werden, wie durch Macosko und Miller, *Macromolecules*, 9, 199 (1976) dargestellt ist.

[0020] So kann allgemein die Viskosität des Produkts durch ein Einschränken der Menge des Vernetzers gesteuert werden. Ein wesentlicher Viskositätsanstieg kann nur erzielt werden, wenn die Menge des Vernetzers nahe an dem kritischen Gelierungsverhältnis ist. Trotzdem sollte, um eine Gelierung zu vermeiden, die Menge des verwendeten Vernetzers niedriger als das kritische Gelierungsverhältnis sein.

[0021] Ein Steuern der Viskosität durch ein Einschränken der Menge des Vernetzers kann in einigen Fällen schwierig sein, da das Gewicht des Vernetzers sehr genau gemessen werden muß. Drei alternative Weisen zum Steuern einer Viskosität wurden gefunden, d. h.:

- a) durch ein Hemmen des Katalysators;
- b) durch ein End-Abdecken (End-Capping) des Vernetzers; und
- c) durch ein Kühlen oder Tiefkühlen oder Kühlhalten des Produkts.

[0022] Als ein Beispiel kann eine platin-katalysierte Hydrosilylierungsreaktion mit Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat mit jedem einer Vielzahl von Inhibitoren gehemmt werden. Eine Liste einiger exemplarischer Inhibitoren ist wie folgt:

Benzylalkohol,
 1-Ethynyl-1-Cyclohexanol,
 Tetramethylethyldiamin,
 2-Methyl-3-Butyn-2-ol,
 3,5-Dimethyl-1-Hexyn-3-ol,
 2-Tertbutylhydroperoxid,
 Benzotriazol,
 Diethylmaleat,
 Triphenylphosphin,
 1,1-Azobis(Dimethylformamid),
 Dimethyl-Maleat,
 4-Phenyl-1,2,4-Triazolin-3,5-Dion,
 4-Methyl-1,2,4-Triazolin-3,5-Dion und
 2-Phenyl-3-Butyn-2-ol.

[0023] Diese Inhibitoren werden in kleinen Konzentrationen verwendet, d. h. in Mengen, die wirksam sind, um die Katalyse der Reaktion des Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats und des Vernetzers steuerbar zu hemmen, üblicherweise weniger als 1 Gewichtsprozent. Chelatbildende Stoffe, wie z. B. Acetylacetonat, Trifluoracetylacetonat und Tetramethyl-Ethyldiamin, können ebenso verwendet werden, um die Vernetzungsreaktion zu stoppen.

[0024] Die Viskosität kann gesteuert werden, indem es ermöglicht wird, daß die Vernetzungsreaktion fortfährt, bis die erwünschte Viskosität erzielt ist, wobei an diesem Punkt ein Inhibitor hinzugefügt wird, um die Reaktion zu stoppen. Es hat sich herausgestellt, daß, obwohl kleine Mengen von Inhibitoren eine Gelierung kurzfristig vermeiden, eine Gelierung dennoch innerhalb einiger Tage auftreten kann.

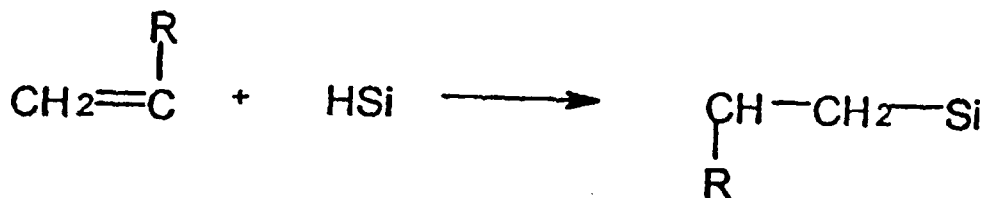
[0025] Ein unterschiedlicher Ansatz, der sich als wirksamer herausgestellt hat, bestand darin, eine große Menge eines Inhibitors (d. h. 100 g Inhibitor pro 100 g reagierender Mischung) zuzugeben, gut zu schütteln und die fluorierte Mischung einige Tage lang ruhen zu lassen.

[0026] Eine Gelierung während der Vernetzungsreaktion kann auch durch ein Abdecken des Vernetzers mit einem monofunktionellen Reagenten vermieden werden. So wird, wenn die Viskosität auf den erwünschten Wert ansteigt, eine große Menge eines monofunktionellen Moleküls, das mit der funktionellen Gruppe des Vernetzers reagieren kann, zugegeben. Dieses Molekül sollte schnell mit z. B. der Si-H-Bindung (in dem Fall einer Hydrosilylierungsvernetzungsreaktion) reagieren; Vinyl- oder Allyl-Funktionalitäten z. B. sind für diese Reaktion geeignet. Zwei wichtige Belange sind die, daß ein großer Überschuß dieses Vinyl- oder Allyl-Moleküls zur Reaktion mit der Si-H-Bindung zugegeben werden sollte, um sicherzustellen, daß ein End-Abdecken gegenüber einer Vernetzung bevorzugt wird, und daß das Molekül mit der (Meth-) Acrylat-Formulierung mischbar sein muß.

[0027] Eine dritte Weise zur Verhinderung einer Gelierung während des schrittweisen Vernetzungsverfahrens besteht darin, Reaktionsbedingungen derart auszuwählen, daß die Vernetzung bei Raumtemperatur sehr langsam ist (d. h. Gelierungszeit in der Größenordnung von Tagen). Dies kann z. B. durch ein Manipulieren der Katalysatorkonzentration durchgeführt werden. Die Vernetzungsreaktion wird dann bei einer erhöhten Temperatur ausgeführt, bis die erwünschte Viskosität erzielt ist, wobei an diesem Punkt das Produkt in einem Kühlschrank oder Gefriergerät gelagert wird, bis dasselbe benötigt wird.

[0028] Verschiedene Materialien können bei der vorliegenden Erfindung als Vernetzer verwendet werden, um die Viskosität von Di- oder Multi- (Meth-) Acrylaten zu erhöhen. Tatsächlich kann jedes Multifunktionsmaterial, das in der Lage ist, auf eine schrittartige Weise mit Di- oder Multi- (Meth-) Acrylaten zu reagieren, verwendet werden. Der Ausdruck "schrittweise" wird hier im Gegensatz zu dem Kettenmechanismus hervorgehoben, der üblicherweise einer Freiradikal(Meth-) Acrylat-Polymerisation zugeordnet ist. Der Schrittmechanismus ist hier

erwünscht, da der Molekulargewichtaufbau allmählich ist, was es möglich macht, die Viskosität zu steuern und eine Gelierung zu vermeiden. Andererseits erzeugt ein Kettenmechanismus sehr früh in der Reaktion große Moleküle und eine Gelierung des Di- oder Multi(Meth-) Acrylats tritt bei sehr geringen Ausmaßen einer Reaktion auf, was es sehr schwierig macht, eine Viskosität zu steuern, bevor eine Gelierung auftritt. Zwei Beispiele derartiger schrittweiser Reaktionen sind Hydrosilylierungsreaktionen und Michael-Additionsreaktionen. Hydrosilylierungsreaktionen umfassen die Zugabe eines Silans zu der Vinyl-Moietyät des Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats wie folgt:



[0029] Eine Michael-Typ-Addition von monofunktionellen Nucleophilen auf monofunktionelle Doppelbindungen, aktiviert durch elektronenziehende Gruppen, ist bekannt, wie auch Reaktionen von bifunktionellen Nucleophilen mit Diolefinen (F. Danusso, P. Ferruti, Polymer 11, 88 (1970)). Die basenkatalysierte Michael-Typ-Addition von Dithiolen auf aktivierte Di- oder Multi- (Meth-) Acrylate ist in Makromol. Chem. 191, 2.465–2.473 (1990) offenbart. Bei der vorliegenden Erfindung kann ein Michael-Addukt des Di- oder Multi(Meth-) Acrylats mit einem multifunktionellen Monomer, das primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Mercapto-Gruppen enthält, verwendet werden.

[0030] Das Michael-Addukt wird durch ein Reagieren des Multifunktionsmaterials mit dem Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat unter Bedingungen, die ausreichen, um das Addukt zu bilden, zubereitet. Mit derartigen Bedingungen wird gemeint, daß die Di- oder Multi- (Meth-) Acrylate ausreichend aktiv sind, um eine Michael-Addition mit dem multifunktionellen Material durchzumachen. Falls erwünscht, kann die Reaktion wahlweise durch eine Zugabe einer organischen Base oder einer anorganischen Base katalysiert werden. Im allgemeinen wird die Reaktion durch ein Zugeben des Multifunktionsmaterials zu einer gerührten Mischung, die das Di- oder Multi(Meth-) Acrylat enthält, und, falls erwünscht, eines geeigneten Lösungsmittels zur Reduzierung der Viskosität ausgeführt. Die Reaktionstemperatur kann anfänglich eine Raumtemperatur oder leicht oberhalb der Raumtemperatur sein. Ein Kühlen kann unter Umständen notwendig sein oder nicht, und zwar abhängig von der exothermen Natur der bestimmten Reaktion und der Skala, auf der dieselbe durchgeführt wird. Nach einer Zugabe des multifunktionellen Materials kann die Reaktion bis zu einer Vollendung durch ein wahlweises Erwärmen auf eine Temperatur, die von etwa 50°C bis etwa 80°C variiert, für einen Zeitraum von etwa 1 bis etwa 15 Stunden ausgeführt werden. Das Ausmaß der Vollendung der Reaktion kann unter Verwendung routinemäßiger Techniken, die Fachleuten auf diesem Gebiet bekannt sind, gesteuert und überwacht werden.

[0031] Die Hydrosilylierungsreaktion wird auf eine derartige Weise durchgeführt, daß eine β -Addition wesentlich ist. Eine Hydrosilylierung kann auf drei unterschiedliche Weisen vonstatten gehen, nämlich eine α -Addition, β -Addition oder eine 1,4-Addition. Die relative Bedeutung jeder Reaktion hängt von den bestimmten verwendeten Reagenten, der Reaktionstemperatur und dem Katalysator ab: J.L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc., 79, 974–979 (1957), L. Goodman, R. M. Silverstein, A. Benitez, J. Am. Chem. Soc., 79, 3.073–3.077 (1957), I. Ojima, M. Kumagai und Y. Nagai, J. Organomet. Chem, 111, 43–60 (1976), R. Skoda-Foldes, L. Kollar und B. Heil, J. Organomet. Chem, 408, 297–304 (1991), K. D. Belfield, X. Z. Lin, I. Cabasso, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem, 29, 1.073–1.076 (1991), P. Boudjouk, S. Kloos, A. B. Rakjumar, J. Organomet. Chem, 443, C41–C43 (1993). Obwohl alle drei Reaktionen ein Di- oder Multi- (Meth-) Acrylat-Produkt mit erhöhter Viskosität liefern können, ist die β -Addition der bevorzugte Weg, da sie das stabilste Produkt ergibt.

[0032] Solange die β -Addition wesentlich ist, ist das Vorhandensein anderer Reaktionen kein Problem, da das hydrosilylierte Produkt nachfolgend durch eine (Meth-) Acrylat-Polymerisation vernetzt wird.

[0033] Allgemein ist bekannt, daß eine β -Addition bei hohen Temperaturen bevorzugt wird. Die Struktur des Silans und Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats beeinflußt auch das Reaktionsprodukt, wobei eine β -Addition allgemein bevorzugt wird, wenn voluminöse Gruppen bei den Reaktanten vorhanden sind. Man hat herausgefunden, daß Methacrylate eine β -Addition bei Platinkatalysatoren bevorzugen.

[0034] Platin- und Rhodium-Katalysatoren der Hydrosilylierungsreaktion sind im allgemeinen nicht regioselektiv. Eine Hydrosilylierung von α,β -ungesättigten Estern bietet, wenn sie durch Tris(Triphenylphosphin-) Chlorrhodium katalysiert werden, selektiv 1,2-Addukte oder 1,4-Addukte bei hohem Ertrag.

[0035] Andere Katalysatoren, die nützlich bei der vorliegenden Hydrosilylierungsreaktion sind, sind Binärkatalysatorsysteme, die aus Kupfer oder einer Kupferverbindung oder Salz und Tetramethylen-Diamin (TMEDA) zusammengesetzt sind. Über derartige Katalysatorsysteme wurde in Journal of Organometallic Chemistry, 443, C41–C43 (1993) berichtet. Kupfer, Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Verbindungen können verwendet werden. Bei einer typischen Reaktion kann das Katalysatorsystem Cu_2O und TMEDA aufweisen. Verschiedene tertiäre

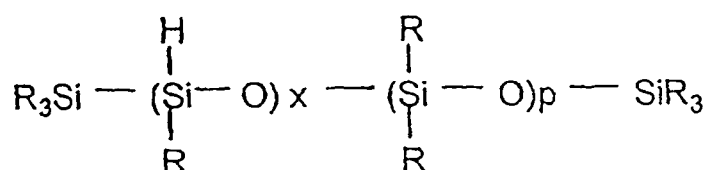
Amine, einschließlich z. B. Trialkylaminen, wie z. B. Triethylamin, können ebenso verwendet werden. Typische Kupferverbindungen umfassen z. B. CuCl, CuBr, CuCl₂, CuBr₂, CuCN, 2CuO*Cr₂O₃ und CuSO₄.

[0036] Hydrosilylierungskatalysatoren, die nützlich bei der vorliegenden Erfindung sind, sind allgemein aus Übergangsmetallen der Gruppe VIII des Periodensystems und ihren Verbindungen ausgewählt. Exemplarische Gruppe-VIII-Metallverbindungen sind Verbindungen und/oder Komplexe von Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium. Einige Beispiele umfassen Pt-C, Chloroplatin(IV)-Säure, (Ph₃P)₃RhCl₂, PtCl₄, Pt-Ether-Komplexe, Pt-Olefin-Komplexe, PdCl₂(PPh₃)₂, PdCl₂(PhCN)₂.

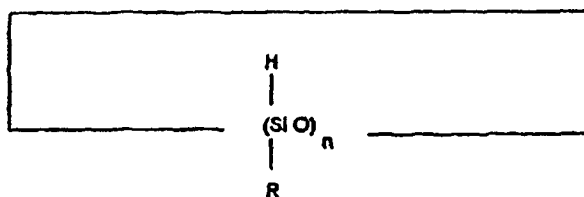
[0037] Eine gesteuerte und/oder schrittweise Vernetzung eines Diacrylats bildet ein Material mit erhöhter Viskosität. Eine derartige Vernetzung kann durch die Verwendung von Multifunktionsmaterialien erzielt werden, die mit den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ungesättigtheiten des Diacrylats reagieren können. Typische derartige multifunktionelle Reaktanten umfassen Tri- oder Tetra-Silane oder Tri- oder Tetra-Funktionsverbindungen, die Gruppen enthalten, die an einer Michael-Additionsreaktion mit dem Diacrylat teilnehmen können.

[0038] Silanvernetzer reagieren über eine Hydrosilylierungsreaktion und umfassen jedes Molekül, das mehrere reaktive Silan(Si-H-) Gruppen enthält. Normalerweise wären Silanvernetzer tri- oder tetra-funktionell. Polymer- oder Oligomer-Silane jedoch können verwendet werden, bei denen das Polymer oder Oligomer eine variierende Anzahl sich wiederholender Silaneinheiten aufweist, wobei jedoch die Gesamtfunktionalität des Oligomer- oder Polymer-Silan-Materials größer als 2 ist.

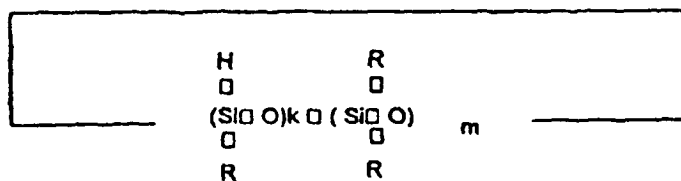
[0039] Einige allgemeine Formeln für typische Multisilanvernetzer umfassen folgende:



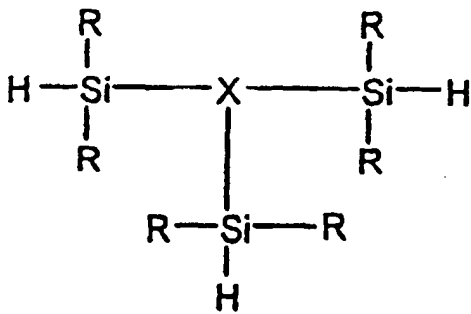
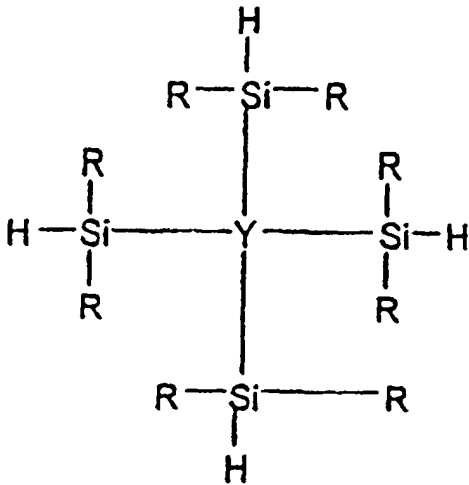
wobei jedes R unabhängig eine gerade Kette oder eine verzweigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffoder Fluorkohlenstoff-Moiety ist, wie z. B. ein C₁- bis C₆-Alkyl oder Perfluoralkyl, und wobei x größer als 2 ist;



p ≥ 0

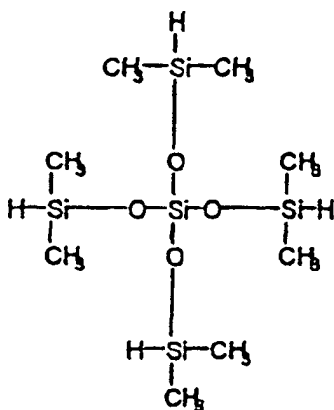


wobei n größer oder gleich 3 ist und R entsprechend der obigen Definition ist; wobei k größer als 2 ist und m größer oder gleich 0 ist und R entsprechend der obigen Definition ist;

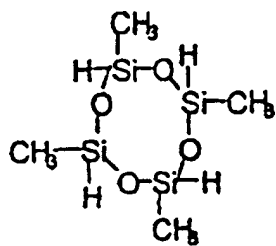


wobei R in jeder Struktur entsprechend der obigen Definition ist und X und Y auch reaktionsunfähige Gruppen sind, an die Silan-Moietäten kovalent gebunden sind. Die Natur der X- und Y-Moietäten ist nicht wesentlich und jede reaktionsunfähige Gruppe, die nicht mit der Silanvernetzungsreaktion interferiert, kann verwendet werden. Derartige Gruppen und Verbindungen sind Fachleuten auf diesem Gebiet der Technik bekannt.

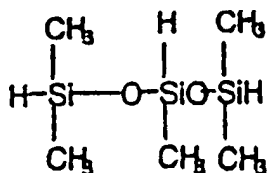
[0040] RSiH_3 , wobei R Alkyl, Aryl usw. sein kann. Spezifische Beispiele: Phenyl-Silan, Hexyl-Silan usw. Einige nichteinschränkende Beispiele nützlicher Silane umfassen-



Tetrakis(Dimethylsiloxy-)Silan;

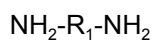


Tetramethyl-Cyclo-Tetrasiloxan; und

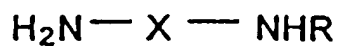
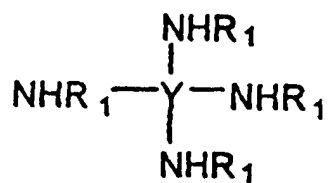
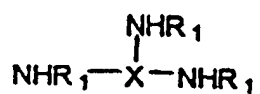
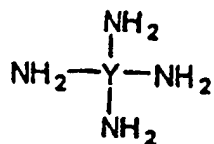
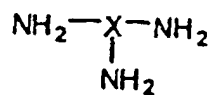


[0041] Amine können ebenso verwendet werden, um die Diacrylate zu vernetzen und Materialien mit erhöhter Viskosität zu bilden. Es sollte angemerkt werden, daß entweder primäre oder sekundäre Amine verwendet werden können. Ein primäres Amin, d. h. NH_2 , enthält zwei reaktive Hs und ist so ein difunktioneller Reaktant. In diesem Sinn kann ein Diamin folgender allgemeiner Formel

[0042]

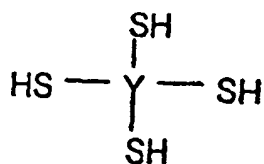
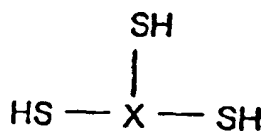


wobei R_1 eine reaktionsunfähige Moietät ist, an die die Amingruppen kovalent gebunden sein können, als ein tetrafunktioneller Vernetzungsreaktant verwendet werden kann. Im allgemeinen können Diamine, Triamine und Tetraamine der folgenden allgemeinen Formeln verwendet werden:

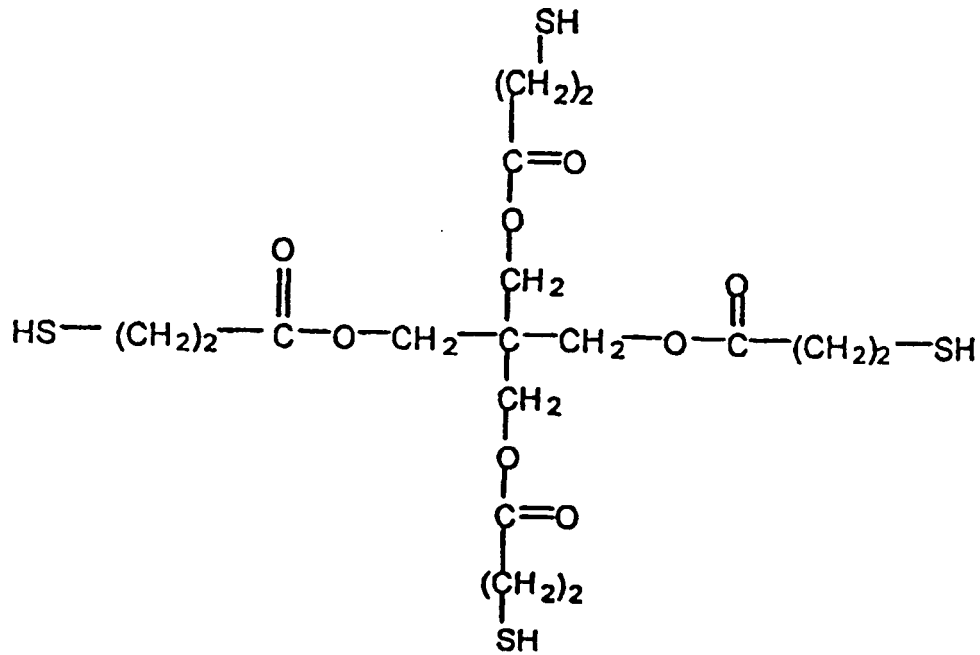


wobei X, Y und R entsprechend der obigen Definition sind, und R¹ gleich R sein kann oder auch ein Aryl, Alkaryl oder Aralkyl sein kann.

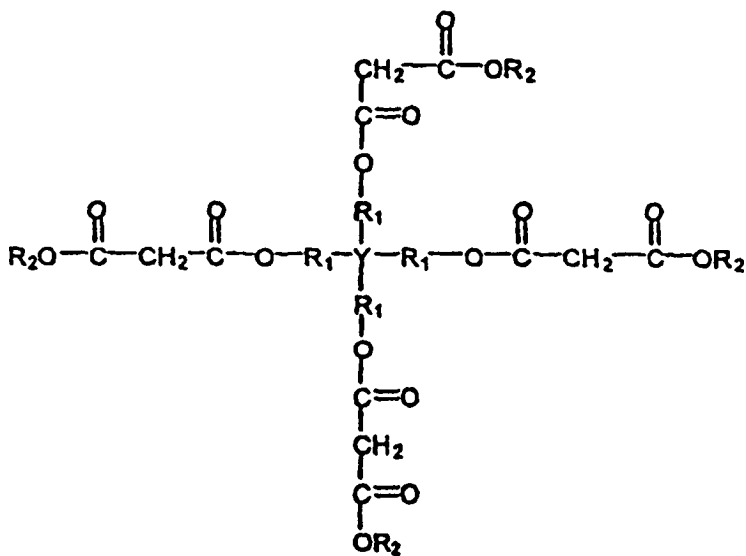
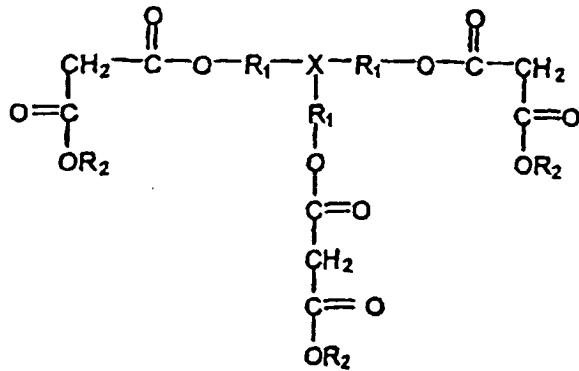
[0043] Mercaptane, die die folgenden allgemeinen Formeln aufweisen, können verwendet werden:



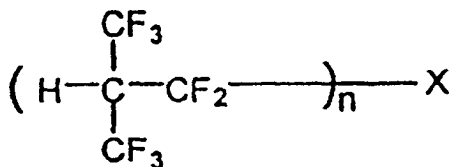
wobei X und Y entsprechend der obigen Definition sind. Ein Beispiel eines nützlichen Tetramercaptans ist das folgende



[0044] Wie oben angemerkt ist, kann die gesteuerte oder schrittweise Diacrylat-Vernetzung, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, auch über eine Reaktion mit einem multifunktionellen Reaktanten erzielt werden, der in der Lage ist, an einer Michael-Additionsreaktion teilzunehmen. Typische derartige Michael-Additionsreaktanten, neben Aminen und Mercaptanen, sind Verbindungen, die aktive Methylengruppen enthalten, wie sie z. B. in Malonsäure-Estern vorhanden sind. So weist eine Verbindung die folgende allgemeine Formel auf:



wobei X und Y entsprechend der obigen Definition sind und R_1 eine direkte Bindung oder eine reaktionsunfähige Vernetzungsgruppe zwischen dem X und Y und den Malonat-Moietäten ist. Tatsächlich kann jede Verbindung, die drei oder vier aktive Methylengruppen enthält, verwendet werden. Die oben gezeigten Malonate sind lediglich darstellend und schränken nicht den Typ von Material ein, der bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann. Ein Beispiel eines Nicht-Malonat-Michael-Additionsreaktenten kann folgendes umfassen:



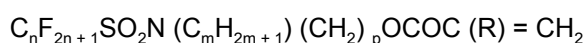
wobei X entsprechend der obigen Definition ist und n größer oder gleich 3 ist.

[0045] Eine Michael-Additionsvernetzung kann, falls dies erwünscht ist, durch die Verwendung einer Basenkatalyse, wie z. B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Hydroxide oder Alkoxide oder organische Basen, katalysiert werden.

[0046] Die Materialien mit erhöhter Viskosität der vorliegenden Erfindung sind nützlich als ein Umhüllungsmaterial für optische Fasern. Es hat sich herausgestellt, daß die hierin beschriebenen Di- oder Multi- (Meth-) Acrylate mit modifizierter Viskosität eine Umhüllung mit sehr niedrigem Brechungsindex liefern, die auf optische Fasern beschichtet und mit einem Photoinitiator ausgehärtet werden kann. So weist die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Umhüllen einer optischen Faser auf, wobei das Verfahren ein Beschichten der optischen Faser mit einer Schicht der vorliegenden Di- oder Multi- (Meth-) Acrylate mit modifizierter Viskosität und eines Photoinitiators und ein Aussetzen der beschichteten optischen Faser gegenüber einer Strahlung, wie z.

B. ultraviolettem Licht, wodurch die Schicht ausgehärtet wird, um eine Umhüllung auf der optischen Faser zu bilden, aufweist. Falls dies erwünscht wird, kann ein anderes Mittel als das ultraviolette Licht, das in der Lage ist, die aushärtbare Schicht auf der optischen Faser auszuhärten, verwendet werden. Wenn z. B. eine Elektronenstrahlstrahlung verwendet wird, kann die Formulierung ohne die Verwendung eines Photoinitiators ausgehärtet werden. Ein derartiges Aushärtungsmittel befindet sich gut innerhalb der Fachkenntnisse durchschnittlicher Fachleute.

[0047] Es hat sich ebenso herausgestellt, daß eine aushärtbare Zusammensetzung, die eine Schicht auf der optischen Faser bildet, derart vorgesehen sein kann, daß eine Inkompatibilität und Trübungsprobleme, die aufgrund der Natur des Photoinitiators oder des Di- oder Multi- (Meth-) Acrylats mit modifizierter Viskosität auftreten können, durch die Verwendung zumindest einer fluorierten kompatibilitätsverleihenden Substanz in der Diacrylat mit modifizierter Viskosität/Photoinitiator-Beimischung gelindert werden können. Es ist wünschenswert, daß die fluorierte kompatibilitätsverleihende Substanz eine UV-reaktive Funktionalität aufweist, wie z. B. ein (Meth-) Acrylat, so daß derselbe kovalent an das UV-ausgehärtete Netz gebunden sein kann. Typische fluorierte kompatibilitätsverleihende Substanzen, die nützlich für diesen Zweck sind, sind fluorierte (Meth-) Acrylate, die auch polare Gruppen aufweisen. Fluoracrylate mit Sulfonamidgruppen sind besonders wünschenswert. Diese Acrylate können durch die folgende Formel dargestellt werden:



wobei $n, m, p \geq 1$ und R H oder CH_3 ist.

[0048] Spezifische Beispiele umfassen die obige Formel, wobei $n = 8$, $m = 2$ und R Wasserstoff ist. Dieses Material ist kommerziell von 3M als FX-13 verfügbar. Das entsprechende Methacrylat (R ist CH_3) ist als FX-14 verfügbar. Ein weiteres (bevorzugtes) Beispiel besteht aus der obigen Formel, wobei $n = 8$, $m = 4$ und R Wasserstoff ist. Dieses Acrylat ist von 3M als FX-189 verfügbar.

[0049] Die vorliegende Erfindung umfaßt ferner eine optische Faser, die eine ausgehärtete Schicht der vorliegenden Diacrylate mit modifizierter Viskosität mit niedrigem Brechungsindex aufweist.

[0050] Photoinitiatoren, die nützlich zur Aushärtung der Schicht auf der optischen Faser sind, umfassen jede Verbindung, die ohne weiteres ein freies Radikal durch eine UV-Lichtbestrahlung oder ein gleichwertiges Mittel erzeugt. Derartige Verbindungen umfassen z. B. Benzophenon, Acetophenon, Benzil, Benzoin, Benzoin-Methyl-Ether, Benzoin-Isobutyl-Ether, Benzyl-Dimethyl-Ketal, α , α' -Azobisisobutyronitril, Benzoyl-Peroxid, 1-Hydroxycyclohexyl-Phenyl-Keton, 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenon, 2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propan-1-on (DAROCUR 1173) und 2,2-Diethoxyacetophenon (DEAP). Die Menge des Photoinitiators wird ohne weiteres durch den Fachmann bestimmt und als ein Beispiel ist die hinzugefügte Menge üblicherweise zwischen etwa 0,1 und etwa 10%.

[0051] Ein Aushärten kann durch die Verwendung aller kommerziell verfügbarer UV-Lampen mit ausreichender Leistung, z. B. Xenonabstrahlungslampen und Hg-Dampflampen, bewirkt werden. Gepulste Strahlampen und auch UV-Lampen, die keine Elektroden aufweisen und mit denen eine Anregung durch Mikrowellen bewirkt wird, sind ebenso geeignet.

[0052] Die Beschichtungszusammensetzung für die optische Faser gemäß der vorliegenden Erfindung kann wahlweise ein Haftmittel (auch Haftförderer genannt) zum Verbessern der Adhäsion zwischen der Polymerbeschichtung und dem Glassubstrat enthalten. Haftmittel sind Moleküle mit einer Dualfunktionalität. Ein Teil des Moleküls kann mit der Silikaoberfläche reagieren, während der andere Teil mit der Polymerisationsformulierung reagieren kann. Derartige Haftmittel sind in der Technik bekannt (siehe z. B. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum. 1982).

[0053] Eine unveröffentlichte Verbesserung gegenüber kommerziell verfügbaren Silan-Haftmitteln besteht in einem direkten Anbringen des Haftmittelmoleküls an einem relativ langen Diacrylatmolekül, das ein Teil der Beschichtungsformulierung ist. Bei der vorliegenden Erfindung kann dies z. B. durch ein Reagieren von Trimethoxysilan mit dem Diacrylat L-9367 über eine Hydrosilylierung unter Verwendung eines großen Überschusses von Acrylatgruppen erzielt werden. Dies kann nachfolgend oder gleichzeitig mit der oben beschriebenen viskositätsformenden Hydrosilylierungsvernetzung geschehen. Das resultierende Produkt enthält einige relativ lange Moleküle, die an einem Ende eine Alkoxysilan-Funktionalität aufweisen; nach einem UV-Aushärten ist dieses Silan-Funktionsende frei, um mit dem Silikaglassubstrat in Wechselwirkung zu stehen, weshalb das Polymernetz mit dem Glassubstrat verbunden wird.

[0054] Die Beschichtungszusammensetzung für die vorliegende Erfindung kann wahlweise andere Mono-, Di- oder Multifunktions(Meth-) Acrylate enthalten, die fluoriert sein können oder nicht, um die Verarbeitungs- und mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen zu optimieren. Monofunktionsacrylate können z. B. verwendet werden, um Flexibilität zu der ausgehärteten Beschichtung hinzuzufügen, während Di- oder Multifunktions-Acrylate verwendet werden können, um die Steifheit derselben zu erhöhen. Ähnlich können kleine Men-

gen von Antioxidantien und Stabilisierern zugegeben werden, um die Langzeitleistung zu verbessern. Diese Additiva sind in der Technik bekannt.

[0055] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden, nichteinschränkenden Beispiele dargestellt. Es wird darauf verwiesen, daß die Beispiele nicht einschränkend sind und zu einer Variation und Modifizierung in der Lage. Die Erfindung ist nicht auf die genauen in diesen Beispielen dargelegten Details eingeschränkt.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0056] **Fig. 1** zeigt das gewichtsgemittelte Molekulargewicht als eine Funktion einer Menge eines Vernetzers für ein difunktionelles Molekül ($MW = 2.000$), das mit einem tetrafunktionellen Vernetzer ($MW = 328$) reagiert. r ist das Molverhältnis von Vernetzer zu difunktionellem Molekül und r_c ist das kritische Gelierungsverhältnis (in diesem bestimmten Fall $= 1/6$).

[0057] **Fig. 2** ist eine Querschnittsansicht einer beschichteten Faserstruktur.

Detaillierte Beschreibung der Zeichnungen

[0058] Eine beschichtete Faser gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine doppelumhüllte Struktur aufweisen, wie z. B. in **Fig. 2** gezeigt ist, die einen Kern **10** und eine erste Umhüllung **11**, beide im allgemeinen aus einem Glas auf Silikabasis, und eine Polymerbeschichtung oder Umhüllung **12** umfaßt, die eine Grenzfläche **13** mit der ersten Umhüllung bildet, die üblicherweise eine anorganische Glasstruktur ist. Die Polymerbeschichtung kann die ausgehärteten Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung aufweisen.

Beispiel 1

[0059] Ein diacryliertes Perfluorether-Oligomer, das $MW \approx 2.000$ aufweist, das kommerziell als L-9367 verfügbar ist (Ausgangsviskosität $0,035$ Newtonsekunden/ m^2 (35 cP)), wurde mit $2,91$ Gewichtsprozent des tetrafunktionellen Vernetzers Tetrakis(Dimethylsiloxy-)Silan ($MW = 328$) unter Verwendung eines Platin-Divinyl-Komplex-Katalysators (PCO72, United Chemical Technologies, Inc., Bristol, PA) reagiert. Das resultierende Produkt hatte eine Viskosität von in etwa 1 Ns/ m^2 (1.000 cP).

[0060] Die Viskosität des Diacrylats L-9367 verändert sich mit dem Quotienten von r , dem Molverhältnis von Vernetzer zu Diacrylat, und r_c , dem kritischen Verhältnis, das sich in diesem Fall als $1/6$ herausgestellt hat. Diese Beziehung hinsichtlich des gewichtsgemittelten Molekulargewichts ist in **Fig. 1** gezeigt.

Beispiel 2

[0061] Kompatibilitätsverleihende Wirkung von FX-189. $1,028$ g L-9367 fluoriertes Diacrylat wurden mit $0,03$ g Darocur-1173-Photoinitiator (Ciba-Geigy) gemischt. Die resultierende Mischung war milchig. Die Mischung wurde nach Zugabe von $0,14$ g fluoriertem Acrylat FX-189 klar.

Beispiel 3

[0062] Eine Mischung von 99 Teilen L-9367 und einem (1) Teil Darocur-1173 (nach Gewicht) hat sich als milchig herausgestellt. Eine Mischung jedoch, die 98 Teile L-9367 und ein Teil Darocur-1173 und ein Teil FX-189 enthält, war klar.

Beispiel 4

[0063] Eine Beschichtungszusammensetzung, die das Diacrylat mit erhöhter Viskosität aus Beispiel 1 (Viskosität von in etwa 1 Ns/ m^2 (1.000 cP)), $1,05\%$ DAROCUR 1173 und $2,75\%$ der kompatibilitätsverleihenden Fluoriertes-Acrylat-Substanz FX-189 aufweist, wurde zubereitet. Ein flacher Film dieser Beschichtungszusammensetzung wurde UV-ausgehärtet. Der resultierende Film hatte einen Brechungsindex von in etwa $1,326$. Der Film war klar und ohne Trübung.

Beispiel 5

[0064] Ein diacryliertes Perfluoretheroligomer, das $MW \approx 2.000$ aufweist, das kommerziell als L-9367 verfügbar ist, wurde mit $2,95\%$ des tetrafunktionellen Vernetzers Tetrakis(Dimethylsiloxy)Silan unter Verwendung eines Platinkatalysators reagiert. Das resultierende Produkt hatte eine Viskosität von in etwa $2-3$ Ns/ m^2 ($2.000-3.000$ cP). So wird die Viskosität von L-9367 um zwei Größenordnungen erhöht, indem dasselbe mit $2,95\%$ des tetrafunktionellen Vernetzers reagiert wird. Das resultierende Produkt weist eine Viskosität auf, die

geeignet zum Beschichten optischer Fasern ist.

Beispiel 6

[0065] Eine Beschichtungszusammensetzung, die das Diacrylat mit erhöhter Viskosität aus Beispiel 5 (Viskosität von in etwa $2\text{--}3\text{ Ns/m}^2$ ($2.000\text{--}3.000\text{ cP}$)), 0,80% DAROCUR 1173 und 0,80% der kompatibilitätsverleihenden Fluoriertes-Acrylat-Substanz FX-189 aufweist, wurde zubereitet. Ein Film dieser Beschichtungszusammensetzung wurde UV-gehärtet. Der resultierende Film hatte einen Brechungsindex von in etwa 1,319. Der Film war klar und ohne Trübung.

Beispiel 7

[0066] 100 g L-9367 (fluoriertes Diacrylat) wurden mit 0,1 g einer Platinlösung (Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex, 2–3% Platin in Xylen, verfügbar als PC072 von United Chemical Technologies) und 2,7 g Tetramethylcyclotetra-Siloxan gemischt. Die Mischung wurde über Nacht bei 70°C reagiert. Das Produkt hatte eine Viskosität von $2,5\text{ Ns/m}^2$ (2.500 cP). Dieses Produkt wiederum wurde mit 1,1 g FX-189 kompatibilitätsverleihender Fluoriertes-Acrylat-Substanz und 0,9 g DAROCUR-1173-Photoinitiator gemischt. Ein Film mit dieser Formulierung wurde unter Verwendung von UV-Licht zu einem Festkörper ausgehärtet. Der resultierende feste Film hatte einen Brechungsindex von 1,323 bei 23°C und 633 nm .

Beispiel 8

[0067] 100 g L-9367 wurden mit 0,1 g Platinlösung und 3,7 g Tetramethyltetrasiloxan gemischt. Diese Art von Formulierung würde nach 15 Minuten bei 60°C gelieren. Die Reaktion wurde jedoch nach 12 Minuten durch ein Zugabe von 100 g 2-Methyl-3-Butyn-2-ol gestoppt. Die Mischung wurde geschüttelt und das fluorierte Material konnte sich absetzen. Danach wurde dasselbe unter Verwendung eines Trennungstrichters getrennt. Diese Formulierung ist nach mehreren Monaten nicht geliert.

Beispiel 9

[0068] Wie Beispiel 8, mit der Ausnahme, daß 3,5-Dimethyl-1-Hexyn-3-ol als ein Inhibitor anstelle von 2-Methyl-3-Butyn-2-ol verwendet wurde.

Beispiel 10

[0069] Wie Beispiel 8, mit der Ausnahme, daß Dimethyl-Maleat statt dessen als ein Inhibitor verwendet wurde.

Beispiel 11

[0070] 100 g L-9367 wurden mit 0,1 g Pt-Katalysatorlösung und 3,7 g Tetramethylcyclotetrasiloxan gemischt. Die Mischung konnte bei 60°C reagieren, bis eine Viskosität von in etwa 1 Ns/m^2 (1.000 cP) erzielt wurde. An diesem Punkt wurden 100 g Allyl-1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropyl-Ether zugegeben. Die Mischung ist vollständig mischbar. Nach einem Setzen über einige Tage bei Raumtemperatur wurde das überschüssige Allyl-Molekül durch Verdampfen entfernt. Die resultierende Formulierung hatte eine Viskosität von in etwa 1 Ns/m^2 (1.000 cP) und ist nach mehreren Wochen nicht geliert.

Beispiel 12

[0071] 19,72 g L-9367-Diacrylat wurden mit 0,018 g PC072-Platinlösung, 0,592 g Tetramethylcyclotetrasiloxan und 0,14275 g Trimethoxysilan gemischt. Die Mischung wurde 13 Stunden lang bei 60°C reagiert, wonach eine Viskosität von in etwa 2 Ns/m^2 (2.000 cP) erzielt wurde. 0,209 g FX-189-Acrylat-kompatibilitätsverleihende-Substanz und 0,193 g Darocur-1173 wurden zu der Formulierung zugegeben. 225 m optische Glasfaser wurden gezogen und mit dieser Zusammensetzung beschichtet. So hat sich herausgestellt, daß diese Formulierung die richtige Viskosität und Aushärtungsgeschwindigkeit für Beschichtungsanwendungen optischer Fasern aufweist.

Beispiel 13

[0072] 150 m optische Glasfaser wurden gezogen und mit der in Beispiel 7 beschriebenen Zusammensetzung

zung beschichtet. Die optische Dämpfung dieser polymerumhüllten Faser wurde bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessen. Bei 0,9 μm betrug der Verlust etwa 5 dB/km, während derselbe bei 1,0 μm kleiner als 4 dB/km war.

[0073] Die obige Beschreibung der vorliegenden Erfindung ist darstellend und soll als keine Einschränkung des Schutzzumfangs der Erfindung aufgefaßt werden. Verschiedene Modifizierungen und Veränderungen sind für Fachleute auf diesem Gebiet ersichtlich, ohne daß von dem Schutzzumfang der Erfindung, die durch die beigefügten Ansprüche definiert ist, abgewichen wird.

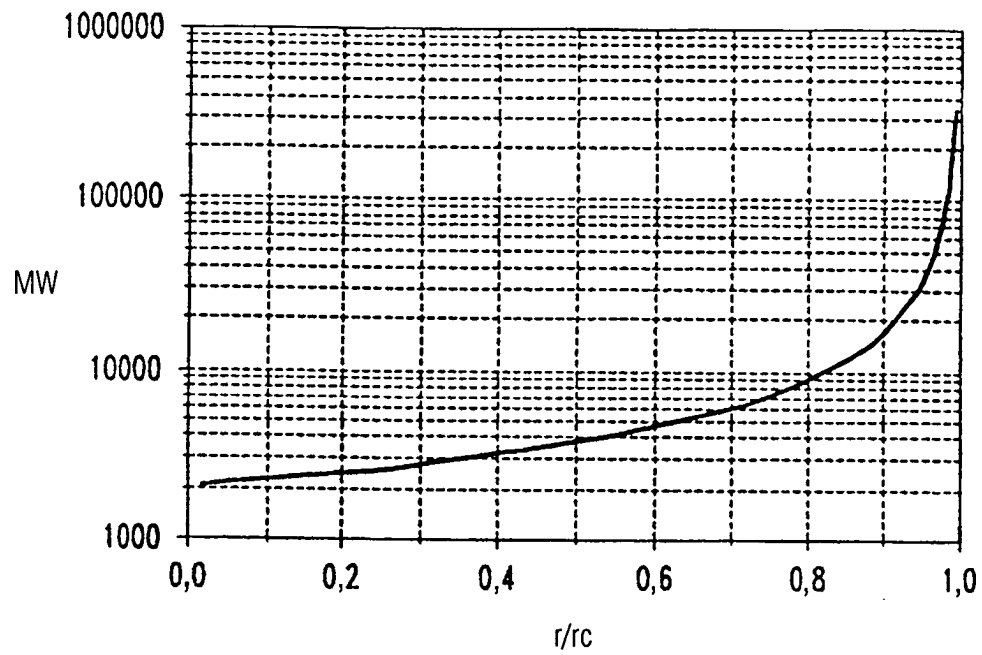
Patentansprüche

1. Eine umhüllte optische Faser mit folgenden Merkmalen:
einem Kern aus Glas; und
einer Umhüllung, die aus einem Material hergestellt ist, das einen Brechungsindex aufweist, der kleiner ist als der des Kerns,
dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung aus einem ausgehärteten Material hergestellt ist, das (1) verzweigte, alternierende Copolymere aus (Meth-)Acrylat und Vernetzern, wobei das Molverhältnis von Vernetzer zu (Meth-)Acrylat zwischen 80% und 120% des kritischen Verhältnisses für eine Gelierung ist, und wobei das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht der Copolymere endlich ist, (2) ausgehärtetes Poly-(Meth-)Acrylat, das mit dem verzweigten Copolymer verbunden ist, und (3) Rückstände von Photopolymerisationsinitiatormolekülen, wobei das Di- oder Multi-(Meth-)Acrylat durch ein schrittweises oder gesteuertes Vernetzen des Di- oder Multi-(Meth-)Acrylats erhalten wird, aufweist.
2. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 1, bei der das Di- oder Multi-(Meth-)Acrylat mit erhöhter Viskosität aus einem fluorsubstituierten Di- oder Multi(Meth-)Acrylat erhalten wird.
3. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 2, bei der das fluorsubstituierte Di- oder Multi-(Meth-)Acrylat Perfluoralkylen-Gruppierungen oder Perfluoralkylen-Gruppierungen enthält, in denen eines oder mehrere Kohlenstoffatome durch Sauerstoff-(O-)Atome ersetzt wurden.
4. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 1, bei der das Di- oder Multi-(Meth-)Acrylat mit erhöhter Viskosität durch ein schrittweises oder gesteuertes Vernetzen des Di- oder Multi-(Meth-)Acrylats erhalten wird.
5. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 4, bei der die schrittweise oder gesteuerte Vernetzung die Viskosität um einen Faktor von zumindest etwa 4 und vorzugsweise zumindest etwa 50 erhöht.
6. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 4, bei der die schrittweise oder gesteuerte Vernetzung durch eine Reaktion des Di- oder Multi-(Meth-)Acrylats mit einer Verbindung erhalten wird, die funktionelle Gruppen enthält, die in der Lage sind, mit den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ungesättigtheiten des Di- oder Multi(Meth-)Acrylats zu reagieren.
7. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 6, bei der die Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, hinsichtlich des Di- oder Multi-(Meth-)Acrylats multifunktionell ist.
8. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 6, bei der ein Multi-(Meth-)Acrylat verwendet wird, und bei der die Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, hinsichtlich des Multi-(Meth-)Acrylats difunktionell ist.
9. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 6, bei der die Menge von Vernetzungsverbindungen zwischen 80 und 120%, vorzugsweise zwischen 95% und 105%, der kritischen Menge ist, die notwendig ist, um eine Gelierung des Di- oder Multi-(Meth-)Acrylats zu bewirken.
10. Die umhüllte optische Faser gemäß Anspruch 6, bei der die Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, ein Silan, ein primäres oder sekundäres Amin oder eine mercaptanhaltige Verbindung ist.
11. Ein Verfahren zum Herstellen umhüllter optischer Fasern, mit folgenden Schritten:
Bereitstellen eines Glaskerns;
Überziehen des Glaskerns mit einer flüssigen Umhüllung, die einen Brechungsindex aufweist, der kleiner ist als der des Kerns, wobei die Umhüllung (1) ein verzweigtes (Meth-)Acrylat, das durch ein Copolymerisieren eines Bruchteils der C=C-Funktionalitäten eines Di- oder Multi-(Meth-)Acrylats mit einem Vernetzer über eine Schrittreaktion erhalten wird, um ein Produkt mit einer Viskosität zwischen etwa 1 Ns/mz (1.000 cP) und etwa 15 Ns/m² (15.000 cP) zu erhalten, und (2) einen Photopolymerisationsinitiator umfaßt; und

Aushärten der Umhüllung durch ein Photopolymerisieren der verbleibenden C=C-(Meth-)Acrylatgruppen, um ein festes Polymer mit einem Brechungsindex zu erhalten, der kleiner ist als der des Kerns.

12. Das Verfahren gemäß Anspruch 11, bei dem der Vernetzer jedes Molekül mit reaktiven Gruppen ist, die in der Lage sind, mit (Meth-)Acrylatgruppen über eine Hydrosilylierung oder eine Michael-Addition zu reagieren.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1*FIG. 2*