

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 921 373**

51 Int. Cl.:

C03C 25/323 (2008.01)

C03C 25/36 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2019 E 19197937 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2022 EP 3626688**

54 Título: **Fibra óptica con recubrimiento secundario reticulado**

30 Prioridad:

19.09.2018 IT 201800008713

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.08.2022

73 Titular/es:

PRYSMIAN S.P.A. (50.0%)

Via Chiese, 6

20126 Milano, IT y

POLITECNICO DI MILANO (50.0%)

72 Inventor/es:

TERRUZZI, LIDIA;

DE MARTINO, PAMELA;

CITTERIO, ATTILIO y

GOLA, MASSIMO

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 921 373 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fibra óptica con recubrimiento secundario reticulado

5 Campo de la descripción

[0001] La presente descripción se refiere a una fibra óptica que tiene un recubrimiento secundario curado obtenido a partir de una composición de recubrimiento que comprende un poliéster y una resina epoxi. El recubrimiento secundario puede curarse por radiación o, más ventajosamente, curarse térmicamente. El material polimérico curado
 10 tiene propiedades mecánicas óptimas (por ejemplo, módulo E' e inicio de Tg) para ser utilizado como recubrimiento secundario en una fibra óptica. El material de recubrimiento de la presente descripción es una alternativa valiosa a los materiales poliméricos convencionales utilizados como recubrimientos secundarios, tales como materiales poliméricos de acrilato curables con UV, que necesitan curarse por medio de radiación a temperatura controlada.

15 Antecedentes de la descripción

[0002] Las fibras ópticas comúnmente comprenden un núcleo de vidrio, dentro del cual la señal óptica transmitida está confinada por el revestimiento circundante (típicamente con un diámetro de aproximadamente 120-130 mm), generalmente hecho de vidrio. La combinación de núcleo y revestimiento generalmente se identifica como
 20 «guía de ondas óptica». La guía de ondas óptica está generalmente protegida por un recubrimiento, típicamente de material polimérico, que protege el vidrio de fibra del entorno externo y proporciona resistencia a las fuerzas de manipulación físicas, tales como las que se encuentran cuando la fibra se somete a operaciones de cableado. El recubrimiento comprende típicamente una primera capa de recubrimiento colocada en contacto directo con el revestimiento, también conocido como el «recubrimiento primario», y al menos una segunda capa de recubrimiento,
 25 también conocida como «recubrimiento secundario», que rodea el primer recubrimiento. En la técnica, la combinación de recubrimiento primario y recubrimiento secundario a veces también se identifica como «sistema de recubrimiento primario», ya que ambas capas se aplican generalmente durante el procedimiento de fabricación de trefilado de la fibra. En este caso, el recubrimiento en contacto con el revestimiento se denomina «recubrimiento primario interno» mientras que el recubrimiento en contacto con y alrededor del recubrimiento primario interno se denomina
 30 «recubrimiento primario externo». En algún caso, se puede aplicar un solo recubrimiento en contacto con el revestimiento. Posteriormente, el término «recubrimiento primario» designará el recubrimiento primario interno y el término «recubrimiento secundario» designará el recubrimiento primario externo.

[0003] Generalmente, el recubrimiento primario está hecho de un material relativamente blando que tiene un
 35 módulo de elasticidad E' relativamente bajo a temperatura ambiente (típicamente de 0,1 MPa a 5 MPa) y una temperatura de transición vítrea (Tg) baja, por ejemplo inferior a -20 °C. El recubrimiento secundario generalmente está formado por un polímero más rígido que tiene un módulo de elasticidad E' más alto a temperatura ambiente (típicamente de 500 MPa a 2000 MPa) y una Tg más alta en comparación con las de la capa de recubrimiento primario.

[0004] Para determinadas aplicaciones, la guía de ondas óptica se puede recubrir con una única capa de recubrimiento que tiene un módulo de elasticidad y valores de Tg que son intermedios entre los del recubrimiento primario y el recubrimiento secundario. El diámetro total de la guía de ondas óptica con el recubrimiento primario y secundario puede ser de 150 µm a 250 µm.

[0005] Los materiales poliméricos generalmente utilizados para formar recubrimientos primarios, recubrimientos secundarios y recubrimientos de una sola capa se obtienen a partir de composiciones que comprenden oligómeros y monómeros de acrilato que se curan mediante radiación UV en presencia de un fotoiniciador adecuado. Sin embargo, los recubrimientos de polímero de acrilato deben formarse en la guía de ondas óptica a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 50 °C, y curarse en
 50 presencia de una atmósfera inerte (por ejemplo, bajo gas nitrógeno) para evitar la degradación térmica de los materiales de polímero y garantizar la adhesión adecuada de la capa de recubrimiento a la guía de ondas óptica o al recubrimiento primario. Estas limitaciones requieren el uso de aparatos especiales para controlar la temperatura durante el procedimiento de depósito y curado del polímero. Típicamente, los hornos de curado por radiación se lavan continuamente con gases inertes (por ejemplo, nitrógeno o helio) para mantener las condiciones requeridas.

[0006] La necesidad de las condiciones de operación restrictivas descritas anteriormente, aparentemente, hace que el procedimiento de fabricación de las fibras ópticas y el aparato utilizado para llevar a cabo el procedimiento de las mismas sea bastante complejo y costoso.

[0007] Se describe un recubrimiento curable térmicamente para fibras ópticas en el documento WO2018/015790. Esta solicitud de patente describe una fibra óptica que comprende una guía de ondas óptica rodeada un recubrimiento que comprende un material polimérico curado que comprende un poliéster obtenido por esterificación de: un reactivo A seleccionado de un ácido, un triglicérido o una mezcla de triglicéridos, que tiene una cadena alifática C₁₆-C₂₄ que comprende al menos dos enlaces dobles conjugados; y un poliol hecho de al menos un monómero que
 65 comprende al menos 3 grupos hidroxilo, siendo el poliol térmicamente estable hasta 300 °C (reactivo B). Las

propiedades mecánicas del material de recubrimiento son especialmente adecuadas para su uso como recubrimiento primario o simple.

Resumen de la descripción

5

[0008] El Solicitante se ha enfrentado al problema de proporcionar un material polimérico adecuado para formar capas de recubrimiento secundario en fibras ópticas que se pueden curar a una temperatura relativamente alta, ya sea térmicamente o por radiación, con el fin de simplificar el procedimiento de fabricación de las guías de onda óptica recubiertas.

10

[0009] En particular, el Solicitante se ha enfrentado al problema de proporcionar un material polimérico adecuado para formar capas de recubrimiento secundario en guías de onda óptica que sea termocurable, de modo que pueda aplicarse a la guía de ondas óptica sin usar dispositivos de radiación, tales como hornos UV, que requieren un control de temperatura preciso y la presencia de gas inerte.

15

[0010] El Solicitante ha descubierto que los problemas anteriores y otros que aparecerán más claramente a partir de la siguiente descripción pueden resolverse mediante un material polimérico que contiene una mezcla de determinados poliésteres y resinas epoxídicas junto con al menos un agente endurecedor, que puede curarse ya sea por calor o por radiación.

20

[0011] Cuando se cura por calor, el material polimérico de la presente descripción tiene la ventaja de ser aplicable durante el procedimiento de trefilado de la fibra antes de que la fibra trefilada se enfríe cerca de la temperatura ambiente, y de aprovechar el calor de la fibra de vidrio recién trefilada como fuente de calor para el curado.

25

[0012] Cuando se cura mediante radiación, el material polimérico de la presente descripción tiene la ventaja de permitir el uso de condiciones de operación menos controladas, particularmente durante la etapa de curado, debido a que estos polímeros tienen menos sensibilidad a la degradación térmica incluso cuando se curan en presencia de oxígeno.

30

[0013] El material polimérico curado de la presente descripción tiene propiedades mecánicas, en particular elasticidad y temperatura de transición vítrea (T_g), que lo hacen particularmente adecuado para su uso como recubrimiento secundario. La fibra óptica que tiene un recubrimiento secundario hecho del material polimérico de la presente descripción es adecuada para su uso en un amplio intervalo de temperaturas (por ejemplo, de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

35

[0014] Según un primer aspecto, por lo tanto, la presente descripción se refiere a una fibra óptica que comprende:

- una guía de ondas óptica que comprende un núcleo de vidrio rodeado por un revestimiento de vidrio;
- un recubrimiento primario que rodea la guía de ondas óptica;
- un recubrimiento secundario, que rodea el recubrimiento primario, que comprende un material polimérico curado obtenido mediante el curado de una composición de recubrimiento curable que comprende:

(a) un poliéster obtenido mediante esterificación de un reactivo A seleccionado de ácidos carboxílicos, triglicéridos y mezclas de los mismos, que tiene una cadena alifática $C_{16}-C_{24}$ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, con un reactivo B seleccionado de polioles que tienen al menos 3 grupos hidroxilo, siendo los polioles térmicamente estables hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(b) una resina epoxídica de glicidilo aromática;

(c) un endurecedor de poliéter alifático que contiene de 8 a 64 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi; y

(d) un compuesto de amina secundaria como agente de curado.

[0015] En una realización, la presente descripción se refiere a una fibra óptica que comprende un recubrimiento secundario que comprende un material polimérico curado obtenido curando una composición de recubrimiento curable que comprende:

55

(a) del 15 al 35 % en peso de un poliéster obtenido mediante esterificación de un reactivo A seleccionado de ácidos carboxílicos, triglicéridos y mezclas de los mismos, que tiene una cadena alifática $C_{16}-C_{24}$ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, con un reactivo B seleccionado de polioles que tienen al menos 3 grupos hidroxilo, siendo los polioles térmicamente estables hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(b) del 60 al 83 % en peso de una resina epoxídica de glicidilo aromática;

(c) del 0,1 al 1 % en peso de un endurecedor de poliéter alifático que contiene de 8 a 64 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi; y

(d) del 0,3 al 1,5 % en peso de un compuesto de amina secundaria como agente de curado,

65 calculándose el % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento curable.

[0016] En una realización, el curado de la composición de recubrimiento curable se lleva a cabo térmicamente, por ejemplo, a una temperatura de hasta 300 °C o a una temperatura dentro del intervalo de 80 °C a 300 °C.

5 **[0017]** En una realización alternativa, el curado de la composición de recubrimiento curable puede llevarse a cabo mediante radiación, por ejemplo, mediante radiación UV.

[0018] Según un segundo aspecto, la presente descripción se refiere a un procedimiento de recubrimiento de una fibra óptica que comprende:

10

- proporcionar una guía de ondas óptica que comprende un núcleo de vidrio rodeado por un revestimiento de vidrio;
- formar un recubrimiento primario sobre el revestimiento;
- aplicar una composición de recubrimiento curable sobre el recubrimiento primario, comprendiendo dicha composición de recubrimiento curable:

15

(a) un poliéster obtenido mediante esterificación de un reactivo A seleccionado de ácidos carboxílicos, triglicéridos y mezclas de los mismos, que tiene una cadena alifática C₁₆-C₂₄ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, con un reactivo B seleccionado de polioles que tienen al menos 3 grupos hidroxilo, siendo los polioles térmicamente estables hasta 300 °C;

20

- (b) una resina epoxídica de glicidilo aromática;
- (c) un endurecedor de poliéter alifático que contiene de 8 a 64 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi; y
- (d) un compuesto de amina secundaria como agente de curado

- curar dicha composición de recubrimiento curable para formar un recubrimiento secundario que comprende un material de polímero curado.

25

[0019] En una realización, el curado de la composición de recubrimiento curable se lleva a cabo térmicamente, por ejemplo, a una temperatura de hasta 300 °C o a una temperatura dentro del intervalo de 80 °C a 300 °C.

30 **[0020]** En una realización alternativa, el curado de la composición de recubrimiento curable puede llevarse a cabo mediante radiación, por ejemplo, mediante radiación UV.

[0021] Según un tercer aspecto, la presente descripción se refiere a una composición de recubrimiento curable que comprende:

35

(a) un poliéster obtenido mediante esterificación de un reactivo A seleccionado de ácidos carboxílicos, triglicéridos y mezclas de los mismos, que tiene una cadena alifática C₁₆-C₂₄ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, con un reactivo B seleccionado de polioles que tienen al menos 3 grupos hidroxilo, siendo los polioles térmicamente estables hasta 300 °C;

40

- (b) una resina epoxídica de glicidilo aromática;
- (c) un endurecedor de poliéter alifático que contiene de 8 a 64 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi; y
- (d) un compuesto de amina secundaria como agente de curado.

[0022] A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, por "cadena alifática que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo" se entiende una cadena alifática donde dos enlaces dobles no están separados por ningún átomo de carbono - por lo tanto los dos enlaces dobles están conjugados - o por un átomo de carbono que puede ser un puente de metileno (-CH₂-).

45

[0023] A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, las palabras «un» o «una» se utilizan para describir elementos y componentes de la descripción. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar una idea general de la descripción. Esta descripción y reivindicaciones deben leerse para incluir uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que se entiende de otra manera.

50

[0024] A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, excepto donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cifras, cantidades, porcentajes y así sucesivamente, deben entenderse como modificados, en todos los casos, por el término «aproximadamente». Además, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximos y mínimos descritos e incluyen cualquier intervalo intermedio en los mismos, que puede o no enumerarse específicamente en esta invención.

55

[0025] A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, por «estable térmicamente hasta 300 °C» se entiende que una sustancia calentada hasta 300 °C, a presión atmosférica y en el aire, tiene una pérdida de peso del 0 % en peso al 2 % en peso de su peso. La pérdida de peso se puede calcular, por ejemplo, mediante análisis termogravimétrico (TGA; 20 °C/min).

60

[0026] A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, se pretende que los valores

65

del módulo de elasticidad E' y T_g se determinen mediante Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA) en tensión. T_g se deriva de la curva DMTA obtenida mediante el procedimiento del punto de inicio.

[0027] A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, se pretende que el valor del peso molecular promedio en número M_n de un polímero se determine mediante análisis de GPC.

Descripción detallada de la descripción

[0028] Según la descripción, un reactivo adecuado A para la preparación del poliéster (a) de la composición de recubrimiento curable es un ácido carboxílico, un triglicérido, o una mezcla de los mismos, que tiene una cadena alifática C_{16} - C_{24} que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo. El Solicitante ha observado que un reactivo A que carece de cadenas con al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo no es adecuado para los fines de la presente descripción, ya que el poliéster derivado por su esterificación con un poliol como el reactivo B no es suficientemente reticulable o es reticulable solo después de tiempos de curado demasiado largos para una aplicación industrial conveniente.

[0029] Por ejemplo, el ácido carboxílico que tiene una cadena alifática C_{16} - C_{24} que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo como reactivo A es un ácido monocarboxílico.

[0030] Por ejemplo, el ácido carboxílico que tiene una cadena alifática C_{16} - C_{24} que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo como reactivo A puede ser ácido linoleico, ácido linoleáldico (también conocido como ácido (9E,12E)-octadeca-9,12-dienoico), ácido alfa-linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido alfa-eleosteárico (a-ESA; 9Z11E13E-18:3), ácido caléndico (8E10E12Z-18:3), ácido punícico (9E11E13Z-18:3) o ácido licánico (ácido 4-ceto-octadeca-9,11,13-trienoico).

[0031] En una realización de la descripción, el reactivo A es un triglicérido o una mezcla de triglicéridos que comprende al menos una cadena alifática C_{16} - C_{24} que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo. Los aceites vegetales o los aceites de semillas pueden contener tales triglicéridos o mezcla de triglicéridos en una cantidad de entre el 30 % en peso y el 80 % en peso.

[0032] En una realización, el reactivo A es una mezcla de triglicéridos que contiene al menos el 70 % en peso, en función del peso total de dicha mezcla, de al menos una cadena alifática C_{16} - C_{24} que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo. Cuando la cantidad de cadenas alifáticas C_{16} - C_{24} que comprenden al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo en un aceite es inferior al 70 % en peso, se pueden aplicar técnicas conocidas para concentrar la parte poliinsaturada, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada.

[0033] La mezcla de triglicéridos que tiene la cantidad anterior de cadenas alifáticas C_{16} - C_{24} que comprenden al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo está disponible en el mercado, por ejemplo, como aceite de tung, aceite de semilla de granada, aceite de caléndula y sus mezclas.

[0034] El uso de un triglicérido o una mezcla de los mismos como reactivo A puede ser ventajoso con respecto al uso de un ácido carboxílico, ya que los triglicéridos generalmente están más fácilmente disponibles y son menos costosos que los ácidos carboxílicos correspondientes.

[0035] El reactivo B, que es un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo, siendo el poliol térmicamente estable hasta 300 °C, es, por ejemplo, un poliol que tiene de 3 a 9 o de 3 a 6 grupos hidroxilo.

[0036] Los grupos hidroxilo del poliol pueden ser grupos hidroxilo primarios, secundarios o terciarios. En una realización, los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios o secundarios. En otra realización, los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo primarios. Los grupos hidroxilo primarios muestran la reactividad más alta entre los tres tipos de grupos hidroxilo. En la técnica se conocen polioles térmicamente estables.

[0037] Los ejemplos del reactivo B según la descripción son etoxilato de glicerol, propoxilato de glicerol, etoxilato de trimetilolpropano, dipentaeritrol y mezclas de los mismos.

[0038] En una realización, el etoxilato de glicerol y el propoxilato de glicerol tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de 800 a 1200 (determinado por análisis de GPC).

[0039] En una realización, el etoxilato de trimetilolpropano tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 100 a 1200.

[0040] En una realización, el reactivo B adecuado para la preparación del poliéster (a) de la composición de recubrimiento curable está en forma líquida a temperatura ambiente. La forma líquida del reactivo B promueve la mezcla física con el reactivo A y ayuda a obtener un poliéster con un aspecto homogéneo.

[0041] El poliol como reactivo B de la descripción es térmicamente estable hasta 300 °C. El poliol como reactivo B de la descripción puede ser térmicamente estable incluso a temperaturas superiores al límite dado, pero su estabilidad dentro del límite mencionado anteriormente debe estar presente.

[0042] Para preparar los poliésteres de la descripción, los reactivos A y B se hacen reaccionar en condiciones de esterificación.

[0043] En una realización, cuando el reactivo A es un ácido carboxílico con una cadena alifática C₁₆-C₂₄ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, la relación entre el reactivo A y el reactivo B es de un mol de reactivo A por cada grupo hidroxilo contenido en el reactivo B.

[0044] El número de grupos hidroxilo contenido en el reactivo B se puede determinar mediante procedimientos conocidos para medir el contenido de grupos hidroxilo libres en una sustancia química, que generalmente se basan en el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar el ácido acético absorbido en la acetilación de un gramo de una sustancia química que contiene grupos hidroxilo libres.

[0045] Cuando el reactivo A es un triglicérido o una mezcla de triglicéridos que tiene una cadena alifática C₁₆-C₂₄ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, la esterificación entre los reactivos A y B para preparar los poliésteres (a) de la descripción es una reacción de transesterificación. Las condiciones de reacción son sustancialmente las mismas empleadas para la reacción de esterificación entre los reactivos A y B, cuando el primero es un ácido carboxílico.

[0046] En una realización, cuando el reactivo A es un triglicérido, o una mezcla de triglicéridos que tiene al menos una cadena alifática C₁₆-C₂₄ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, el reactivo A se hace reaccionar con el reactivo B en una relación molar a/b dentro del intervalo de 1:1 a 1:3, donde a se expresa como número de moles de triglicéridos que tienen al menos una cadena que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo y b se expresa como número de moles de poliol.

[0047] La reacción de esterificación se puede llevar a cabo utilizando las técnicas y los dispositivos bien conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, la reacción de esterificación entre el reactivo A y el reactivo B se lleva a cabo en presencia de un catalizador, tal como un ácido o una base, por ejemplo una base, adecuada para la esterificación de ácidos carboxílicos o triglicéridos con polioles. Los ejemplos de catalizadores son: hidróxidos metálicos, alcóxidos y carbonatos, terc-butóxido alcalino, óxidos de tierras raras, sales de tierras raras y sales de metales de transición, compuestos organometálicos, aminas, guanidinas y similares.

[0048] En una realización, el catalizador de la reacción de esterificación para obtener el poliéster (a) está en forma líquida a temperatura ambiente.

[0049] En una realización, el catalizador de la reacción de esterificación para obtener el poliéster (a) es un catalizador de estaño o titanio. Los ejemplos de catalizador adecuados según la descripción son: óxidos de organoestaño, hidróxidos y alcóxidos (tales como óxido de dibutilestaño, laurato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño), tetraisopropóxido de titanio y mezclas de los mismos.

[0050] En una realización, el catalizador de esterificación se utiliza en una cantidad dentro del intervalo del 0,1 al 3 % en moles, en función de los moles totales del ácido carboxílico presente en la mezcla de reacción, cuando se usa el ácido carboxílico como tal, o del 0,1 al 0,8 % en moles de triglicéridos presentes en la mezcla de reacción.

[0051] La reacción de esterificación se puede llevar a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 50 °C a 250 °C, por ejemplo.

[0052] En una realización, la reacción de esterificación se lleva a cabo a una presión dentro del intervalo de 1 atm a 4 atm.

[0053] En una realización, el tiempo de reacción de esterificación se encuentra dentro del intervalo de 2 horas a 48 horas.

[0054] En una realización, la reacción de esterificación se lleva a cabo en ausencia de cualquier disolvente añadido para evitar cualquier contaminación del recubrimiento de polímero aplicado en la guía de ondas óptica.

[0055] Tal como se mencionó anteriormente, el poliéster (a) de la presente descripción puede estar presente en una cantidad de entre el 15 y el 35 % en peso con respecto al peso total de la composición curable, por ejemplo, del 20 al 35 % en peso. La cantidad del 15 al 35 % en peso corresponde sustancialmente al 5-15 % en moles (calculado con respecto al número total de moles de cadenas de triglicéridos) con respecto a la cantidad de moles total de la

composición curable.

[0056] La resina epoxídica de glicidilo aromática (b) puede ser una resina de éter de glicidilo aromática, es decir, una resina que comprende dos o más grupos éter de glicidilo aromáticos o una resina de glicidilamina aromática, es decir, una resina que comprende dos o más grupos de glicidilamina aromática.

[0057] En una realización, la composición de recubrimiento comprende una resina de éter de glicidilo aromática y una resina de glicidilamina aromática. En una realización, la relación de peso entre la resina de éter de glicidilo aromática y la resina de glicidilamina aromática se encuentra dentro del intervalo de 10:1 a 1:1, por ejemplo, de 7:1 a 2:1.

[0058] Las resinas epoxídicas de glicidilo aromáticas (b) adecuadas para su uso en la composición de recubrimiento curable son conocidas por el experto en la materia y están disponibles en el mercado. Por ejemplo, la resina epoxídica de glicidilo aromática (b) se selecciona de: poli(bisfenol A-co-epiclorohidrina) glicidilo con capping en sus extremos (con extremos bloqueados); 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidilalanilina); y mezclas de los mismos. El poli(bisfenol A-co-epiclorohidrina) glicidilo con capping en sus extremos puede tener un peso molecular promedio en número (Mn) dentro del intervalo de 200 a 1100.

[0059] Tal como se mencionó anteriormente, la resina epoxídica de glicidilo aromática (b) de la presente descripción puede estar presente en una cantidad de entre el 60 y el 83 % en peso con respecto al peso total de la composición curable. Dicho intervalo de cantidad corresponde sustancialmente al 78-83 % en moles con respecto a la cantidad de moles total de la composición curable.

[0060] La resina epoxídica de glicidilo aromática (b) se puede preparar, por ejemplo, mediante policondensación de epiclorohidrina y compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos, tales como fenoles (por ejemplo, bisfenol A), alcoholes, ácidos orgánicos y aminas.

[0061] La composición de recubrimiento curable según la presente descripción comprende también un agente endurecedor (c) capaz de reaccionar con resinas epoxídicas de glicidilo aromáticas para formar estructuras termoestables reticuladas tridimensionales (curado).

[0062] Sin desear limitarse a ninguna teoría, se cree que las moléculas del endurecedor - que son relativamente más rígidas que las resinas epoxídicas de glicidilo aromáticas y de poliéster - se unen a las cadenas del poliéster (a) y/o las resinas epoxídicas de glicidilo aromáticas que las conectan y crean una estructura rígida. La rigidez de la estructura resultante se puede definir matemáticamente, por ejemplo, usando un matroide de rigidez tan bien conocido por el experto en la materia.

[0063] Según la presente descripción, el agente de endurecimiento (c) es un endurecedor de poliéter alifático que contiene de 10 a 20 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi.

[0064] En una realización, el endurecedor de poliéter alifático es un polímero de poliol dendrítico alifático. Un polímero de poliol dendrítico adecuado es un poliéster bis-MPA hiperramificado que tiene de 8 a 64 grupos hidroxilo, por ejemplo de 10 a 24, que se puede obtener de la polimerización de ácido 2,2-bis(metilol)propiónico (bis-MPA) con trimetilolpropano.

[0065] En otra realización, el endurecedor de poliéter alifático es un éter diglicidílico de polietilenglicol.

[0066] En una realización, el éter diglicidílico de polietilenglicol tiene un peso molecular en número (Mn) dentro del intervalo de 200 a 1500.

[0067] Tanto el éter diglicidílico de polietilenglicol como los polímeros de poliol dendrítico que son adecuados para su uso en la presente descripción son conocidos por el experto en la materia y están disponibles en el mercado.

[0068] Tal como se mencionó anteriormente, el endurecedor de poliéter alifático (c) de la presente descripción puede estar presente en una cantidad de entre el 0,1 y el 1 % en peso, por ejemplo, del 0,1 al 0,8 % en peso, con respecto al peso total de la composición curable. La cantidad del 0,1 al 1 % en peso corresponde sustancialmente al 0,02-2 % en moles con respecto a la cantidad en moles total de la composición curable.

[0069] En una realización, el compuesto de amina secundaria (d) como agente de curado según la presente descripción es un compuesto de amina alifática. Los ejemplos de compuesto de amina secundaria como agente de curado son: piperidina, hexametildiamina, trietilentetramina, butilamina.

[0070] Tal como se mencionó anteriormente, el compuesto de amina secundaria (d) de la presente descripción puede estar presente en una cantidad de entre el 0,3 y el 1,5 % en peso, por ejemplo, del 0,1 al 1,3 % en peso, con respecto al peso total de la composición curable. La cantidad del 0,3 al 1,5 % en peso corresponde sustancialmente

al 1-6 % en moles con respecto a la cantidad en moles total de la composición curable.

[0071] En una realización, la composición de recubrimiento curable de la presente descripción se cura térmicamente. El curado térmico se puede llevar a cabo mediante la aplicación de radiación térmica (por ejemplo, radiación infrarroja) o mediante transferencia de calor (por ejemplo, transferencia de calor de un fluido calentado, por ejemplo, aire caliente). El curado térmico se puede llevar a cabo a una temperatura de hasta 300 °C, por ejemplo dentro del intervalo de 80 °C a 300 °C o dentro del intervalo de 120 °C a 300 °C.

[0072] En una realización alternativa, la composición de recubrimiento curable de la presente descripción puede curarse con radiación, por ejemplo, mediante la aplicación de radiación ultravioleta, rayos X, haces de electrones y similares. Según otra realización posible, la composición de recubrimiento curable de la presente descripción se puede curar mediante curado térmico combinado con curado por radiación.

[0073] El curado de la composición de recubrimiento curable puede tener lugar también en presencia de oxígeno. El oxígeno puede desempeñar un papel como iniciador de reticulación o ajustador. Las propiedades finales deseadas del material polimérico curado también se pueden ajustar variando tanto la temperatura de curado como el tiempo de curado, ya que estos dos parámetros pueden influir en la densidad de reticulación de la reacción de curado y, por lo tanto, en el grado de reticulación del material polimérico.

[0074] En una realización, el curado de la composición de recubrimiento curable puede llevarse a cabo en presencia de un iniciador térmico de radicales libres. Se puede emplear simultáneamente un iniciador catiónico.

[0075] Por ejemplo, se utilizan iniciadores térmicos que tienen una temperatura de activación dentro del intervalo de 60 °C a 300 °C. Los ejemplos de iniciadores térmicos que se pueden usar para el objetivo de la presente descripción son: 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), meso-1,2-dibromo-1,2-difeniletano, tetraalquil-1,2-difeniletanos.

[0076] Los ejemplos de iniciadores catiónicos que se pueden utilizar para el objetivo de la presente descripción son derivados de yodonio.

[0077] Cuando se utiliza un iniciador térmico, se prepara una composición de recubrimiento termocurable que comprende un poliéster (a), una resina epoxídica de glicidilo aromática (b), un endurecedor de poliéter alifático (c) y un iniciador térmico, donde dicho iniciador puede estar presente en una cantidad de entre 0,1 phr y 5 phr, por ejemplo, de 1 phr a 4 phr.

[0078] Según otra realización, el material polimérico curado del recubrimiento se obtiene mediante curado UV de la composición de recubrimiento curable de la presente descripción, por ejemplo en presencia de un fotoiniciador. Los fotoiniciadores convencionales pueden usarse en la presente descripción. Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados incluyen derivados de benzofenona y/o acetofenona, tales como alfa-hidroxiálquilfenil cetonas, éteres alquílicos de benzoína y cetales de bencilo, óxidos de monoacilfosfina y óxidos de bisacilfosfina.

[0079] Cuando se utiliza un fotoiniciador, se puede preparar una composición curable con UV que comprende un poliéster, una resina epoxídica de glicidilo aromática, un endurecedor de poliéter alifático y un fotoiniciador, donde dicho fotoiniciador puede estar presente en una cantidad de entre el 0,5 % en peso y el 5 % en peso con respecto al peso total de la composición curable.

[0080] Las composiciones de recubrimiento curables de la presente descripción también pueden incluir otros aditivos convencionales en cantidades efectivas. Por ejemplo, se pueden usar aditivos tales como estabilizadores, agentes de nivelación, promotores de adhesión, agentes de transferencia de cadena, colorantes que incluyen pigmentos y tintes, ajustadores de viscosidad, ajustadores de humectabilidad y similares.

[0081] La composición curable de la presente descripción se puede preparar mezclando los componentes con cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica. Por ejemplo, el componente o componentes sólidos de la mezcla, si los hay, se disuelven o dispersan primero en el componente líquido menos viscoso.

[0082] Después del curado, los polímeros obtenidos tienen propiedades mecánicas, elasticidad y propiedades de adhesión que los hacen adecuados como capas de recubrimiento para fibras ópticas. Particularmente, los materiales poliméricos curados de la presente descripción tienen un módulo de elasticidad E' y una temperatura de transición vítrea Tg que cumplen con los requisitos para su uso como capa de recubrimiento secundario.

[0083] Cuando se usa como capa de recubrimiento secundario, el material polimérico curado de la presente descripción puede tener un módulo de elasticidad (E') a 25 °C de 500 a 2000 MPa y una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 35 °C.

[0084] Según la presente descripción, el recubrimiento primario puede estar hecho de los materiales poliméricos utilizados convencionalmente para la fabricación de recubrimientos protectores primarios para fibras

ópticas, por ejemplo, recubrimientos primarios de acrilato curables con UV. Por ejemplo, el recubrimiento primario está hecho de un material polimérico curado basado en un poliéster del tipo utilizado como ingrediente (a) de la composición de recubrimiento curable, en ausencia de resinas epoxídicas de glicidilo aromáticas, endurecedor de poliéter alifático y catalizador de compuesto de amina secundaria. Por ejemplo, el recubrimiento primario puede fabricarse, por ejemplo, con el material polimérico curable térmicamente descrito en el documento WO2018/015790. Otro material adecuado para el recubrimiento primario de la fibra óptica de la descripción se describe en el documento WO 03/091177, en el documento WO2017/103655 o es comercializado, por ejemplo, por DSM. Por ejemplo, el módulo elástico del recubrimiento primario a temperatura ambiente (25 °C) se encuentra dentro del intervalo de 0,1-5 MPa.

10 **[0085]** La fabricación de la fibra óptica recubierta según la presente descripción puede llevarse a cabo según técnicas conocidas. Por ejemplo, después del trefilado de la guía de ondas óptica y la aplicación del recubrimiento primario, se puede aplicar un recubrimiento secundario sobre el recubrimiento primario al hacer pasar la guía de ondas óptica recubierta con el recubrimiento primario a través de un troquel de encolado y un depósito que contiene la composición curable según la presente descripción.

15 **[0086]** Cuando se usa una composición curable térmicamente, la aplicación se puede realizar ventajosamente cuando la guía de ondas óptica tiene una temperatura adecuada, por ejemplo, de 150 °C a 300 °C, para aprovechar el calor de la guía de ondas óptica trefilada para obtener el material polimérico curado final. Cuando se aplica un polímero o composición curable por radiación, la etapa de aplicación es seguida por el curado por radiación (por ejemplo, mediante UV o IR) de la composición aplicada para obtener el material polimérico final. En el caso de deposición de un recubrimiento primario y secundario, este último se aplica sobre el recubrimiento primario antes o después del curado del recubrimiento primario (mediante técnicas conocidas como deposición húmedo sobre seco o húmedo sobre húmedo).

25 **[0087]** Una fibra óptica así producida puede usarse en la producción de cables ópticos. La fibra puede utilizarse como tal o en forma de cintas que comprenden varias fibras combinadas entre sí mediante un recubrimiento común.

[0088] La presente descripción muestra algunas realizaciones de una fibra óptica recubierta según la descripción. Se pueden realizar modificaciones adecuadas a estas realizaciones según necesidades técnicas específicas y requisitos de aplicación sin apartarse del alcance de la descripción.

30 **[0089]** La presente descripción quedará completamente clara después de leer el siguiente ejemplo que muestra el comportamiento de curado de algunos recubrimientos de la descripción.

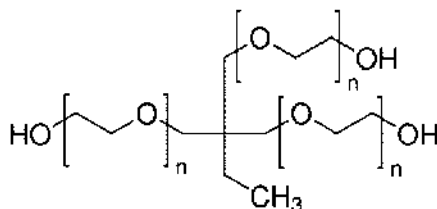
35 EJEMPLOS

[0090] Se preparó un poliéster según la presente descripción utilizando el siguiente procedimiento.

40 **[0091]** Se preparó una mezcla de reacción mezclando a temperatura ambiente (25 °C) un triglicérido, un poliol y un catalizador de esterificación.

[0092] El triglicérido era aceite de tung, es decir, una mezcla de ácido α -eleosteárico 82 % en peso, ácido linoleico 8 % en peso, ácido palmítico 5 % en peso, ácido oleico 5 % en peso (porcentajes en peso referidos al peso del aceite).

45 **[0093]** El poliol fue TMPE 170 (etoxilato de trimetilolpropano: peso molecular promedio en número (M_n) = 170) que tiene la fórmula:



50 **[0094]** El catalizador de esterificación fue laurato de dibutilestano (DBTL).

[0095] Las cantidades de los reactivos y catalizadores anteriores fueron las siguientes:

55	aceite de tung	84,63 % en peso
	TMPE 170	15,14 % en peso
	DBTL	0,23 % en peso

expresándose el % en peso con respecto al peso total de la mezcla de reacción. La reacción de esterificación se llevó a cabo a una temperatura de 150 °C durante 12 horas.

[0096] Las composiciones de recubrimiento curables según la presente descripción se prepararon mediante la adición de muestras del poliéster obtenido como se ha descrito anteriormente con:

- dos resinas epoxídicas de glicidilo aromáticas, es decir, 4,4-metilenbis(N,N-diglicidilalanilina) (resina 1) y poli(bisfenol A-co-epiclorohidrina) glicidilo con capping en los extremos (resina 2);
- un endurecedor de poliéter seleccionado de polietilenglicol diglicidil éter 500 (endurecedor 1), polietilenglicol diglicidil éter 2000 (endurecedor 2) o bis-MPA-16-hidroxil poliéster hiperramificado (endurecedor 3);
- piperidina como catalizador de reticulación.

[0097] La mezcla se agitó a 60 °C durante 3 horas.

[0098] La composición química de las composiciones de recubrimiento curables preparadas como se ha descrito anteriormente se informa en la Tabla 1. Las cantidades se proporcionan en % en peso calculado con respecto al peso total de la composición curable.

TABLA 1

Muestra n.º	Poliéster	Resina 1	Resina 2	Endurecedor 1	Endurecedor 2	Endurecedor 3	Catalizador
1	20,49	22,19	56,27	-	-	0,25	0,80
2	31,36	18,07	49,67	-	-	0,20	0,70
3	19,38	13,84	65,52	0,79	-	-	0,47
4	29,98	18,53	50,48	-	0,29	-	0,72

[0099] Para cada muestra de composición de recubrimiento, las películas se obtuvieron utilizando un recubridor automático con un conjunto de cuchillas micrométricas para proporcionar un espesor de película de 50 a 200 µm. Las películas se curaron térmicamente calentando a una temperatura dentro del intervalo de 220 °C a 280 °C durante un tiempo de curado de 30 min en ausencia de cualquier iniciador. El módulo de elasticidad (E') a -30 °C, +25 °C y +100 °C y la temperatura de transición vítrea (Tg - punto de inicio) de cada una de la película curada, tal como se determina mediante análisis DMTA, se informan en la Tabla 2.

[0100] En la Tabla 2, se comparan el módulo y la Tg de las composiciones analizadas con las de una película de una composición de recubrimiento secundario comercial 3471-2-136 (mediante DSM). Este material de referencia se curó mediante radiación UV usando las condiciones de curado indicadas por el proveedor.

TABLA 2

Muestra	E' (MPa)			Tg (°C)
	-30 °C	+25 °C	+100 °C	
2	1439	902,3	8,888	39,08
3	2031	1222	2,611	39,17
comparativo	1288	927,9	13,65	54,71

[0101] Los resultados de la Tabla 2 muestran que las composiciones de recubrimiento curables según la presente descripción tienen un módulo y una temperatura de transición vítrea comparables a las de una composición comercializada.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra óptica que comprende:
 - 5 - una guía de ondas óptica que comprende un núcleo de vidrio rodeado por un revestimiento de vidrio;
 - un recubrimiento primario que rodea la guía de ondas óptica;
 - un recubrimiento secundario, que rodea el recubrimiento primario, que comprende un material polimérico curado obtenido mediante el curado de una composición de recubrimiento curable que comprende:
- 10 (a) un poliéster obtenido mediante esterificación de un reactivo A seleccionado de ácidos carboxílicos, triglicéridos y mezclas de los mismos, que tiene una cadena alifática $C_{16}-C_{24}$ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, con un reactivo B seleccionado de polioles que tienen al menos 3 grupos hidroxilo, siendo los polioles térmicamente estables hasta 300 °C;
- 15 (b) una resina epoxídica de glicidilo aromática;
- (c) un endurecedor de poliéter alifático que contiene de 8 a 64 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi; y
- (d) un compuesto de amina secundaria como agente de curado.
2. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el reactivo A es un ácido monocarboxílico.
- 20 3. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el reactivo A es un ácido seleccionado de: ácido linoleico, ácido linolelaídico, ácido alfa-linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido alfa-eleoesteárico, ácido caléndico, ácido punicico o ácido licánico.
4. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el poliéster (a) está presente en una cantidad del 15 al
- 25 35 % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento curable.
5. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el reactivo B es un poliol que tiene de 3 a 9 grupos hidroxilo.
- 30 6. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde la resina epoxídica de glicidilo aromática (b) es una resina de éter de glicidilo aromática o una resina de glicidilamina aromática o una mezcla de las mismas.
7. La fibra óptica según la reivindicación 6, donde la resina epoxídica de glicidilo aromática (b) comprende una resina de éter de glicidilo aromática y una resina de glicidilamina aromática en una relación de peso de 10:1 a 1:1.
- 35 8. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde la resina epoxídica de glicidilo aromática (b) está presente en una cantidad del 60 al 83 % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento curable.
9. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el endurecedor de poliéter alifático (c) contiene de 10 a
- 40 20 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi.
10. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el endurecedor de poliéter alifático (c) es un polímero de poliol dendrítico.
- 45 11. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el endurecedor de poliéter alifático (c) está presente en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento curable.
12. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el compuesto de amina secundaria (d) es una amina secundaria alifática.
- 50 13. La fibra óptica según la reivindicación 1, donde el compuesto de amina secundaria está presente en una cantidad del 0,3 al 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición curable.
14. Un procedimiento para recubrir una fibra óptica que comprende:
 - 55 - proporcionar una guía de ondas óptica que comprende un núcleo de vidrio rodeado por un revestimiento de vidrio;
 - formar un recubrimiento primario sobre el revestimiento;
 - aplicar una composición de recubrimiento curable sobre el recubrimiento primario, comprendiendo dicha composición de recubrimiento curable:
 - 60 (a) un poliéster obtenido mediante esterificación de un reactivo A seleccionado de ácidos carboxílicos, triglicéridos y mezclas de los mismos, que tiene una cadena alifática $C_{16}-C_{24}$ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, con un reactivo B seleccionado de polioles que tienen al menos 3 grupos hidroxilo, siendo los polioles térmicamente estables hasta 300 °C;
 - 65 (b) una resina epoxídica de glicidilo aromática;

- (c) un endurecedor de poliéter alifático que contiene de 8 a 64 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi; y
- (d) un compuesto de amina secundaria como agente de curado

5 - curar la composición de recubrimiento curable para formar un recubrimiento secundario que comprende un material de polímero curado.

15. El procedimiento para recubrir una fibra óptica según la reivindicación 14, donde el curado de la composición curable es un curado térmico a una temperatura dentro del intervalo de 80 °C a 300 °C.

10 16. Una composición de recubrimiento curable que comprende:

- (a) un poliéster obtenido mediante esterificación de un reactivo A seleccionado de ácidos carboxílicos, triglicéridos y mezclas de los mismos, que tiene una cadena alifática C₁₆-C₂₄ que comprende al menos dos enlaces dobles separados por un átomo de carbono como máximo, con un reactivo B seleccionado de polioles que tienen al menos 3 grupos hidroxilo, siendo los polioles térmicamente estables hasta 300 °C;
- 15 (b) una resina epoxídica de glicidilo aromática;
- (c) un endurecedor de poliéter alifático que contiene de 8 a 64 grupos hidroxilo y/o de 2 a 4 grupos epoxi; y
- (d) un compuesto de amina secundaria como agente de curado.