



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102498074 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201080041543. 8

G02B 6/44 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/233, 273 2009. 08. 12 US

CN 101228468 A, 2008. 07. 23, 说明书第 6 页
倒数第 4 段 - 第 7 页第 4 段、表 1.

US 4448484 A, 1984. 05. 15, 权利要求 1-12.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 12

审查员 李文静

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2010/045283 2010. 08. 12

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/019885 EN 2011. 02. 17

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 C-K·陈 R·C·莫尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

G03C 25/10 (2006. 01)

B29C 35/10 (2006. 01)

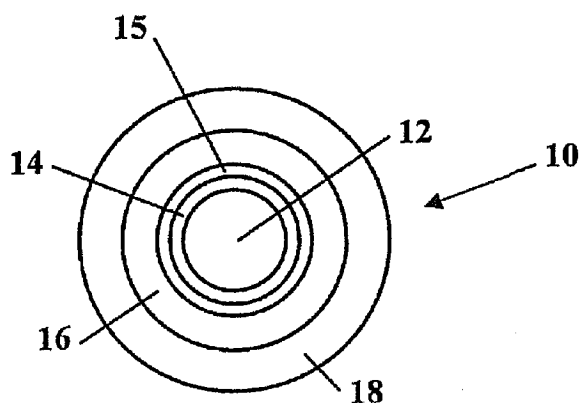
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 4 页

(54) 发明名称

包含多层涂层体系的光纤

(57) 摘要

本发明涉及一种光纤,它包含玻璃纤维和三个或更多个包封所述玻璃纤维的涂层,其中所述三个或更多个涂层包括与所述玻璃纤维接触的一次涂层、一个或多个包围所述一次涂层的中间涂层以及包围所述一个或多个中间涂层的二次涂层。描述了具有改进的微弯性能的二涂层和三涂层体系。



1. 一种光纤,它包含:

玻璃纤维;以及

三个或更多个包封所述玻璃纤维的涂层,其中所述三个或更多个涂层包括与所述玻璃纤维接触的一次涂层、包围所述一次涂层的中间涂层以及包围所述中间涂层的外涂层;

其中所述一次涂层的杨氏模量为 0.025-3MPa 且玻璃化转变温度 (T_g) 为 -100°C 至 -25°C ,所述中间涂层包含下述一种或两种情况:其杨氏模量基本上等于或小于所述一次涂层的杨氏模量,其 T_g 基本上等于或低于所述一次涂层的 T_g ;并且

所述光纤的所述外涂层的直径小于 $300\text{ }\mu\text{m}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的光纤,其特征在于,所述中间涂层包含下述一种或两种情况:其杨氏模量小于 0.2MPa,其 T_g 为 -100°C 至 -25°C 。

3. 如权利要求 1 所述的光纤,其特征在于,所述外涂层包含下述一种或两种情况:其杨氏模量为 0.5-8.0GPa,其 T_g 为 $50-120^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的光纤,其特征在于,所述一次涂层的厚度小于 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的光纤,其特征在于,所述中间涂层的厚度小于 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的光纤,其特征在于,所述外涂层的厚度小于 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求 1 所述的光纤,其特征在于,所述三个或更多个涂层的厚度小于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 。

8. 如权利要求 1 所述的光纤,其特征在于,

所述一次涂层是包含一种或多种可交联试剂、聚合引发剂和黏合促进剂的组合物的聚合产物;并且

所述中间涂层是与形成所述一次涂层的组合物相同的组合物的聚合产物,不同之处是省去了黏合促进剂。

9. 一种光纤,它包含:

玻璃纤维;以及

至少四个包封玻璃纤维的涂层,其中所述至少四个涂层包括与所述玻璃纤维接触的一次涂层、包围所述一次涂层的第一中间涂层、包围所述第一中间涂层的第二中间涂层以及包围所述第二中间涂层的外涂层;

其中所述第一中间涂层包含下述一种或两种情况:其杨氏模量大于所述一次涂层的杨氏模量,其玻璃化转变温度 (T_g) 高于所述一次涂层的 T_g ;

所述第二中间涂层包含下述一种或两种情况:其杨氏模量小于所述第一中间涂层的杨氏模量,其玻璃化转变温度 (T_g) 低于所述第一中间涂层的 T_g ;

所述外涂层包含下述一种或两种情况:其杨氏模量大于所述第二中间涂层的杨氏模量,其玻璃化转变温度 (T_g) 高于所述第二中间涂层的 T_g ;并且

所述光纤的直径小于 $300\text{ }\mu\text{m}$ 。

10. 如权利要求 9 所述的光纤,其特征在于,所述第二中间涂层包含下述一种或两种情况:其杨氏模量基本上等于或小于所述一次涂层的杨氏模量,其 T_g 基本上等于或低于所述一次涂层的 T_g 。

11. 如权利要求 9 所述的光纤,其特征在于,所述一次涂层包含下述一种或两种情况:其杨氏模量为 0.025-3MPa,其 T_g 为 -100°C 至 -25°C 。

12. 如权利要求 11 所述的光纤,其特征在于,所述第一中间涂层包含下述一种或两种

情况：其杨氏模量为 0.1-2.0GPa，其 T_g 为 0-60℃。

13. 如权利要求 12 所述的光纤，其特征在于，所述第二中间涂层包含下述一种或两种情况：其杨氏模量小于 0.2MPa，其 T_g 为 -100℃至 -30℃。

14. 如权利要求 13 所述的光纤，其特征在于，所述外涂层包含下述一种或两种情况：其杨氏模量为 0.1-2.0GPa，其 T_g 为 50-120℃。

15. 如权利要求 9 所述的光纤，其特征在于，所述一次涂层的厚度小于 15 μm 。

16. 如权利要求 9 所述的光纤，其特征在于，所述第一中间涂层的厚度小于 15 μm 。

17. 如权利要求 9 所述的光纤，其特征在于，所述第二中间涂层的厚度小于 40 μm 。

18. 如权利要求 9 所述的光纤，其特征在于，所述外涂层的厚度小于 40 μm 。

19. 如权利要求 9 所述的光纤，其特征在于，所述至少四个涂层的厚度小于 60 μm 。

20. 如权利要求 9 所述的光纤，其特征在于，所述第二中间涂层和所述外涂层之一或二者的厚度分别是所述一次涂层和所述第一中间涂层的厚度的 2-10 倍。

包含多层涂层体系的光纤

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2009 年 8 月 12 日提交的题为“包含多层涂层体系的光纤”的美国临时专利申请第 61/233273 号的权益和优先权,本文以该申请的内容为依据并通过参考将其全文结合于此。

技术领域

[0003] 本发明一般涉及光纤涂层体系、包含此涂层体系的光纤及其制造方法。

背景技术

[0004] 光纤通常包含玻璃芯和至少两个涂层,例如一次涂层(即内涂层)和二次涂层(即外涂层)。一次涂层直接施涂在玻璃纤维上,然后固化形成包封玻璃纤维的具有柔软性、弹性和顺应性的材料。一次涂层起缓冲作用,在弯折光纤、卷绕光纤或敷设光缆时垫衬和保护玻璃纤芯;但一次涂层也可保护玻璃表面,防止吸水,吸水可能加快裂纹扩展,加剧静态疲劳,导致光纤出故障。二次涂层施涂在一次涂层上,起坚韧的外保护层的作用,防止玻璃纤维在加工和使用过程中受到损害。

[0005] 二次涂层优选具有某些特性。二次涂层组合物在固化之前应具有合适的黏度,并能够快速固化,以便能够加工光纤。二次涂层在固化之后应具有以下特性:既有足以保护被包封的玻璃纤维的硬度,又有足够的方便加工的挠性(即模量);吸水性低;黏附性低,以便能够加工光纤;具有化学耐受性;对一次涂层具有足够的黏合力。

[0006] 一次涂层也优选具有某些特性。一次涂层组合物在固化之前也应具有合适的黏度,并能够快速固化,以便能够加工光纤。一次涂层在固化之后必须具有足够低的模量,以便通过释放纤维上的应力来垫衬和保护纤维,所述应力可能引起微弯,结果使信号传输效率降低。这种垫衬效应必须在纤维的整个使用寿命期间得到保持。由于一次涂层与二次涂层之间的热膨胀性质存在差异,一次涂层的玻璃化转变温度(T_g)必须低于可预见的最低使用温度,这能使一次涂层在整个使用温度范围内保持弹性。最后,对于一次涂层而言重要的是,要具有良好的玻璃黏合性,又要能够被大小合理的力量以机械方式从单根纤维或带上除去,同时留下极少的残留物(优选没有残留物)。

[0007] 这些要求给涂层,特别是一次涂层,提出了彼此冲突的约束条件。例如,当一次涂层又软又厚时,带剥除性能差,对一次涂层的机械损伤大,但在同样的条件下,抗微弯性得到改善。当涂层非常柔软时,针对静态疲劳的保护一般也变差。

[0008] 迄今为止,制造商仅供应了在这些性质之间达成折中的涂层。为了应对高密度或极小光缆中的纤维对更能抗微弯的涂层的要求,商业涂层比 10 年前更柔软,但两层纤维涂层的基本结构始终未变。然而,制缆商(cabler)继续迫切要求更多的改进,两层复合材料可能再也不能满足要求。因此,人们希望开发一种光纤涂层体系,它能改善微弯性能和疲劳引起的故障率,使之超过常规两层体系所能达到的水平,同时保持或改进涂层的可剥除性。

[0009] 本发明旨在克服本领域中的这些缺陷。

发明内容

[0010] 本发明第一方面涉及一种光纤，它包含玻璃纤维和三个或更多个包封所述玻璃纤维的涂层，其中所述三个或更多个涂层包括与所述玻璃纤维接触的一次涂层、一个或多个包围所述一次涂层的中间涂层以及包围所述一个或多个中间涂层的外涂层。较佳的是，本发明的光纤的外涂层直径（即横截面尺寸）约小于 300 μm 。

[0011] 根据一个优选的实施方式，一次涂层的杨氏模量为约 0.025MPa 至约 3MPa，更优选为约 0.05MPa 至约 3MPa，且 / 或 T_g 为约 -100°C 至约 -25°C ，而中间涂层包含下述一种或两种情况：其杨氏模量基本上等于或低于一次涂层的杨氏模量，其玻璃化转变温度 (T_g) 基本上等于或低于一次涂层的 T_g 。

[0012] 根据另一个优选的实施方式，所述光纤包含至少四个包封玻璃纤维的涂层，其中所述至少四个涂层包括与所述玻璃纤维接触的一次涂层、包围所述一次涂层的第一中间涂层、包围所述第一中间涂层的第二中间涂层以及包围所述第二中间涂层的外涂层。所述第一中间涂层包含下述一种或两种情况：其杨氏模量大于一次涂层的杨氏模量，其玻璃化转变温度 (T_g) 高于一次涂层的 T_g ；所述第二中间涂层包含下述一种或两种情况：其杨氏模量小于第一中间涂层的杨氏模量，其 T_g 低于第一中间涂层的 T_g ；所述外涂层包含下述一种或两种情况：其杨氏模量大于第二中间涂层的杨氏模量，其 T_g 高于第二中间涂层的 T_g 。较佳的是，本发明的光纤的外涂层直径（即横截面尺寸）约小于 300 μm 。

[0013] 如本文所用，经固化的一次涂层或第二中间涂层材料的杨氏模量利用抽出型 (pull-out type) 原位模量测试方法测量，如 Steeman 等“Mechanical Analysis of the in-situ Primary Coating Modulus Test for Optical Fibers”(光纤一次涂层模量原位测试的机械分析)所述，该文献载于 Proc. of the 5^{2nd} International Wire and Cable Symposium(第 52 届国际电线与电缆研讨会论文集)[IWCS, 美国费城 (Philadelphia, USA), 2003 年 11 月 10-13 日] 第 41 页。经固化的第一中间涂层或外涂层材料的模量可利用 1Hz 频率下的动态机械分析法或者一次 / 二次涂层复合结构（从玻璃纤维上剥离该复合结构之后）的三点弯曲法确定。由于二次涂层的模量差不多比一次涂层的模量大三个数量级，所以一次涂层的贡献可忽略不计。“基本上相同”是指该固化产品的杨氏模量大于或小于比较聚合物材料的固化产品的杨氏模量值的幅度不超过约 20%，更优选高于或低于的幅度不超过约 17.5%，最优选高于或低于的幅度不超过约 15%。

[0014] 如本文所用，涂层材料的玻璃化转变温度 (T_g) 是指其热膨胀系数发生剧烈变化的温度 [即损耗角正切 ($\tan \delta$) 随温度变化最大的地方]。低于此温度则材料较脆，而高于此温度则材料较柔韧。 T_g 可利用 1Hz 频率下的动态机械分析法确定。“基本上相同”是指该 T_g 高于或低于比较聚合物材料所测 T_g 的幅度不超过约 10°C ，更优选高于或低于的幅度不超过约 5°C ，最优选高于或低于的幅度不超过约 2°C 。

[0015] 本发明第二方面涉及一种光纤带或束，所述光纤带或束包含多根如本发明第一方面所述的光纤和包封所述多根光纤的基体材料。

[0016] 本发明第三方面涉及一种通信系统，所述通信系统包含如本发明第一方面所述的光纤或者如本发明第二方面所述的光纤带或束。

[0017] 本发明第四方面涉及制备如本发明第一方面所述的光纤的方法。此方法包括以下

步骤：用三种或更多种可聚合组合物涂覆玻璃纤维，并使所述三种或更多种可聚合组合物发生聚合，从而形成三个或更多个包封玻璃纤维的涂层，由此制成光纤。

[0018] 按照本发明制作光纤涂层具有多个优点。一个显著的优点是，可以调节最里面的涂层（一次涂层）和最外面的涂层（二次涂层）的尺寸，这些涂层常常包含昂贵的添加剂，甚至包含控制其性质的主要组分，调节尺寸就可以减少单位长度的光纤对这种添加剂 / 组分的消耗。例如，通过控制最里面的涂层的尺寸，可减少玻璃黏合促进剂（adhesion promoter）和表面活性剂载体在单位长度的纤维上的用量；而通过控制最外面的涂层的尺寸，可减少增黏剂（tackifier）、润滑剂、滑爽添加剂（slip additive）、蜡和提高光子俘获效率的添加剂（光学增亮剂）在单位长度的纤维上的用量。此外，在一个或多个中间涂层中使用更少的低聚物或光引发剂也可减少低聚物或光引发剂在单位长度的纤维上的总含量。最后，在本发明的一些实施方式中，相比于在目前可购得的商业纤维上可获得的涂层体系，所述三个或更多个涂层的总厚度可减小。这些改变都应该可以显著节省成本。例如，黏合促进剂往往较贵——使涂层成本的增幅高达 20%，而它对涂层的整体性质贡献甚微。因此，通过减小一次涂层的尺寸，可减小黏合促进剂的总成本，使其不到涂层总成本的 10%，甚至更优选不到 5%。

[0019] 另一个显著的优点是，最里面的涂层（一次涂层）和最外面的涂层的性质可根据各自的功能得到改进，而这些涂层之间不会发生常规的两层结构中发生的那种不利的相互干扰。例如，在两层结构中，二次涂层的模量和 T_g 受到限制，因为它会将一次涂层拉离玻璃 [Aloisio 等，“Optical Fiber Coating Delamination Using Model Coating Materials”（利用模型涂层材料使光纤涂层脱层），Proc. of the 51st International Wire and Cable Symposium（第 51 届国际电线与电缆研讨会论文集），第 738-747 页（2002）；Aloisio 等，“A Viscoelastic Analysis of Thermally Induced Residual Stresses in Dual Coated Optical Fibers”（双涂层光纤中热诱导残余应力的黏弹性分析），Proceedings 44th International Wire and Cable Symposium（第 44 届国际电线与电缆研讨会论文集），第 139-145 页（1995），它们均通过参考完整地结合于此]。但是，在本发明的多层结构中，对这些性质的选择有更大的灵活性，因为这两个涂层不再直接接触。因此，可采用模量高得多的外涂层。最后，就四层（或更多层）的结构来说，在外面的二次涂层受到削弱的情况下，模量和 T_g 较高的第一中间涂层为纤维提供了一些保护。

[0020] 在以下的详细描述中给出了本发明的其他特征和优点，其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言，根据所作描述就容易看出，或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的本发明而被认识。

[0021] 应理解，前面的一般性描述和以下的详细描述都只是本发明的示例，用来提供理解要求保护的本发明的性质和特性的总体评述或框架。所含附图用于进一步理解本发明，附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图举例说明了本发明的各种实施方式，并与描述一起用来解释本发明的原理和操作。

附图说明

[0022] 图 1 是根据本发明的第一个实施方式的光纤上的四层涂层的剖面图。

[0023] 图 2 是根据本发明的第二个实施方式的光纤上的三层涂层的剖面图。

[0024] 图 3 是本发明的光纤带的剖面图,所述光纤带包含本发明的一根或多根光纤。

[0025] 图 4 是用四次涂覆系统拉制和涂覆光纤的方法的示意图。

[0026] 图 5 是说明两种商业 G652 顺应性光纤和包含四层涂层体系的光纤的相对预测纤芯偏移的曲线图。在四涂层体系中,当第二中间涂层自纤芯中心延伸超过约 190 μm 时,纤芯偏移可减小。这意味着四层涂层在微弯性能方面应胜过两层涂层,因为第二中间层可比两层形式中的一次涂层柔软得多。

[0027] 图 6 是说明在 1310nm、1550nm 和 1625nm 具有衰减损耗的测试光纤 1 在 -60℃ 至 70℃ 的热循环过程中的微弯性能的曲线图。

[0028] 图 7 是说明在 1310nm、1550nm 和 1625nm 具有衰减损耗的测试光纤 2 在 -60℃ 至 70℃ 的热循环过程中的微弯性能的曲线图。

[0029] 图 8 是说明根据在线网鼓 (wire-mesh drum) 上用 100 克张力测得的衰减损耗预测的纤芯偏移的曲线图。所计算的偏移值是根据测得的衰减损耗以及各涂层的模量和厚度估算的。

具体实施方式

[0030] 本发明涉及包含三个或更多个包封底层纤维的涂层的光纤,它们的制造方法以及在光纤带 / 缆和通信系统中的应用。

[0031] 本发明的光纤包含三个或更多个包封底层纤维的涂层。所述三个或更多个涂层包括与玻璃纤维接触的一次涂层、一个或多个中间涂层和外涂层。由于存在一个或多个中间涂层,可以更好地按照其预设目的调节一次涂层和外涂层的性质,而彼此间不会造成有害影响。这些中间涂层给光纤带来了总体上改进的微弯性能,同时衰减损耗更低。

[0032] 现在参考图 1,根据本发明的一个实施方式的光纤 10 包含纤维 12 和四个包封纤维 12 的涂层 14、15、16 和 18。较佳的是,纤维 12 包含玻璃芯。涂层 14 是一次涂层 (最里面的涂层),它服务于上述一次涂层的传统目的。涂层 18 是外涂层,它服务于上述二次涂层的传统目的。一次涂层与二次涂层之间是第一中间涂层 15 和第二中间涂层 16。下面描述用来制备这些涂层的材料和组成。

[0033] 纤维 12 通常用玻璃形成,特别是二氧化硅玻璃,纤维 12 包含玻璃芯和称作包层的玻璃涂层。玻璃纤维可按照本领域已知的众多方法形成。在许多应用中,玻璃芯和包层具有可辨识的芯 - 包层边界。或者,芯和包层可没有清晰的边界。一种这样的玻璃纤维是阶跃折射率纤维。Chang 的美国专利第 4300930 号和第 4402570 号描述了示例性阶跃折射率纤维,它们均通过参考完整地结合于此。另一种这样的纤维是渐变折射率纤维,其纤芯折射率随着离纤维中心的距离变化。渐变折射率纤维主要通过使玻璃芯与包层相互扩散来形成。Garito 等的美国专利第 5729645 号、Joormann 等的美国专利第 4439008 号、Marcatili 等的美国专利第 4176911 号和 DiMarcello 等的美国专利第 4076380 号描述了示例性渐变折射率纤维,它们均通过参考完整地结合于此。玻璃纤维还可在所需的波长例如 1310 或 1550nm 处具有单模态或多模态。本发明的光纤可包含目前已知的或将来开发的上述或其它任何常规芯 - 包层构造。

[0034] 本发明的光纤中所用的各种涂层通常在固化过程中交联,但下面所述的情况除外。这些涂层可用一种或多种低聚物或聚合物、一种或多种单体、聚合引发剂 (如果需要的

话)和一种或多种任选的添加剂形成。

[0035] 若存在低聚物组分,则它优选为烯键式不饱和的低聚物,更优选(甲基)丙烯酸酯低聚物。术语“(甲基)丙烯酸酯”意在包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及其组合。这种低聚物中的(甲基)丙烯酸酯端基可按已知方式,通过一羟基聚(甲基)丙烯酸酯封端组分或单(甲基)丙烯酸酯封端组分如丙烯酸 2-羟基乙酯提供。

[0036] 氨基甲酸酯低聚物通常由脂族或芳族二异氰酸酯与二羟基聚醚或聚酯,最典型的是聚氧化亚烷基二醇如聚乙二醇反应得到。这种低聚物通常具有 4-10 个氨基甲酸酯基团,可具有高分子量,例如 2000-8000。不过,也可使用分子量在 500-2000 之间的分子量较低的低聚物。Coady 等的美国专利第 4608409 号和 Bishop 等的美国专利第 4609718 号详细描述了这种合成,它们均通过参考结合于此。

[0037] 当需要采用抗湿低聚物时,它们可通过类似的方式合成,不同之处是避免使用极性聚醚或聚酯二醇,而优选使用基本上饱和的且基本上为非极性的脂族二醇。这些二醇包括例如具有 2-250 个碳原子的烷烃二醇或亚烷基二醇,并且优选基本上没有醚或酯基团。在这些体系中可获得低聚物黏度和分子量的范围类似于在不饱和极性低聚物体系中可得到的低聚物黏度和分子量范围,这样其黏度和涂覆特性可基本上保持不变。研究发现,这些涂层含氧量的降低并没有不可接受地降低涂料对要涂覆的玻璃纤维表面的黏着特性。

[0038] 众所周知,可将聚脲组分结合到通过这些方法制备的低聚物中,其方法是简单地在合成过程中用二胺或多胺代替二醇或多元醇。只要合成中使用的二胺或多胺具有充分的非极性和不饱和性,以免损及体系的抗湿性,就可以认为本发明的涂层体系中存在少量聚脲组分无害于涂覆性能。

[0039] 合适的烯键式不饱和低聚物包括聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物[可购自美国宾夕法尼亚州西彻斯特市沙多玛公司(Sartomer Company, Inc., West Chester, PA)的 CN986 以及可购自美国康涅狄格州温斯泰德市博马特殊品公司(Bomar Specialty Co., Winstead, CT.)的 BR 3731、BR 3741 和 STC3-149],基于三(羟乙基)异氰脲酸酯的丙烯酸酯低聚物,(甲基)丙烯酸酯化丙烯酸低聚物,聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(可购自沙多玛公司的 CN966 和 CN973;可购自博马特殊品公司的 BR7432),聚脲氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(例如,Zimmerman 等的美国专利第 4690502 号和第 4798852 号、Bishop 的美国专利第 4609718 号以及 Bishop 等的美国专利第 4629287 号所述的低聚物,这些专利文件均通过参考完整地结合于此),聚醚丙烯酸酯低聚物[可购自瑞士苏黎世拉安公司(Rahn AG, Zurich, Switzerland)的 Genomer 3456],聚酯丙烯酸酯低聚物[可购自美国佐治亚州亚特兰大市 UCB 拉德库尔公司(UCB Radcure, Atlanta, GA)的 Ebecryl 80、584 和 657],聚脲丙烯酸酯低聚物(例如,Zimmerman 等的美国专利第 4690502 号和第 4798852 号、Bishop 的美国专利第 4609718 号以及 Bishop 等的美国专利第 4629287 号所述的低聚物,这些专利文件均通过参考完整地结合于此),环氧丙烯酸酯低聚物(可购自沙多玛公司的 CN120 以及可购自 UCB 拉德库尔公司的 Ebecryl 3201 和 3604),氢化聚丁二烯低聚物[可购自美国密苏里州凡尔赛市埃丘树脂实验室公司(Echo Resins and Laboratory, Versailles, MO)的埃丘树脂(Echo Resin)MBNX],以及它们的组合。

[0040] 或者,低聚物组分也可包括非反应性低聚物组分,如 Schissel 等的美国专利申请公开第 20070100039 号所述,该文件通过参考完整地结合于此。这些非反应性低聚物组分

可用来获得不过分脆的高模量涂层。这些非反应性低聚物材料特别优选用于模量更高的涂层。

[0041] 低聚物组分在涂层组合物中的含量通常约为 0-90 重量%，更优选约 25-75 重量%，最优选约 40-65 重量%。

[0042] 涂层组合物还可包含一种或多种聚合物组分，用来代替低聚物组分，或者与低聚物组分组合使用。例如，Fewkes 等的美国专利第 6869981 号描述了聚合物组分的使用，该专利文件通过参考完整地结合于此。

[0043] 聚合物可以是包含至少一个硬嵌段和至少一个软嵌段的嵌段共聚物，其中硬嵌段的 T_g 大于软嵌段的 T_g 。较佳的是，软嵌段的主链是脂族主链。合适的脂族主链包括聚（丁二烯）、聚异戊二烯、聚乙烯/丁烯、聚乙烯/丙烯和二醇嵌段。嵌段共聚物的一个例子是结构通式为 A-B 的二嵌段共聚物。合适的共聚物的另一个例子是结构通式为 A-B-A 的三嵌段共聚物。较佳的是，中间嵌段的分子量至少约为 10000，较优选超过约 20000，更优选超过约 50000，最优选超过约 100000。对于三嵌段共聚物（A-B-A），中间嵌段（B，如在本文所定义的 SBS 共聚物中的丁二烯）的 T_g 约低于 20°C。超过三个嵌段的多嵌段共聚物的一个例子包括热塑性聚氨酯（TPU）。TPU 的来源包括巴斯夫公司（BASF）、古立德公司（B. F. Goodrich）和拜耳公司（Bayer）。嵌段共聚物可具有任意数量的多嵌段。

[0044] 聚合物组分固化时可发生化学交联，也可不发生化学交联。较佳的是，聚合物是热塑性弹性体聚合物。较佳的是，聚合物组分具有至少两个热塑性终端嵌段和两个终端嵌段之间的弹性主链，如苯乙烯嵌段共聚物。合适的热塑性终端嵌段材料包括聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。合适的中间嵌段包括乙烯丙烯二烯单体（“EPDM”）和乙烯丙烯橡胶。弹性中间嵌段可以是聚丁二烯、聚异戊二烯、聚乙烯/丁烯和聚乙烯/丙烯。

[0045] 市售苯乙烯嵌段共聚物的例子有 KRATON™[美国德克萨斯州休斯敦市科腾聚合物公司（Kraton Polymers, Houston Tex.）]、CALPRENE™[西班牙莱比索尔化学公司（Repsol Quimica S. A. Corporation, Spain）]、SOLPRENE™[菲利普石油公司（Phillips Petroleum Co.）]、STEREON™[美国俄亥俄州阿克顿市费尔斯通轮胎与橡胶公司（Firestone Tire & Rubber Co., Akron, Ohio）]、KRATON™D1101[苯乙烯-丁二烯线性嵌段共聚物（科腾聚合物公司）]、KRATON™D1193[苯乙烯-异戊二烯线性嵌段共聚物（科腾聚合物公司）]、KRATON™FG1901X[用约 2 重量%的马来酸酐接枝的苯乙烯-乙烯-丁烯嵌段共聚物（科腾聚合物公司）]、KRATON™D1107[苯乙烯-异戊二烯线性嵌段共聚物（科腾聚合物公司）]和 HARDMAN ISOLENE™ 400{液态聚异戊二烯[美国新泽西州贝拉维尔市海明斯高性能聚合物公司（Elementis Performance Polymers, Belleville, N. J.）]}。

[0046] 当在涂层组合物中使用聚合物组分时，其含量通常约为 5-90 重量%，优选约为 10 重量%至高达约 30 重量%，最优选约为 12-20 重量%。

[0047] 所述一种或多种单体组分优选是烯键式不饱和的。本发明所用的烯键式不饱和单体的合适的官能团包括但不限于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、酸酯及其组合（即用于多官能单体）。在这些官能团中，（甲基）丙烯酸酯单体通常是优选的。

[0048] 一般在配方中添加分子量较低（例如约 120-600）的液态（甲基）丙烯酸酯官能单体，以提供用常规的液体涂覆设备施涂涂层组合物所需的流动性。这些体系中的典型丙

烯酸酯官能液体包括单官能和多官能丙烯酸酯（即具有两个或更多个丙烯酸酯官能团的单体）。这些多官能丙烯酸酯的例子有具有两个官能团的双官能丙烯酸酯；具有三个官能团的三官能丙烯酸酯；以及具有四个官能团的四官能丙烯酸酯。单官能和多官能甲基丙烯酸酯可一起使用。

[0049] 当需要利用抗湿组分时，单体组分将根据它与所选抗湿低聚物的相容性进行选择。这样的液态单体并非都能成功地与抗湿低聚物掺混和发生共聚反应，因为这种低聚物的非极性程度高。为获得令人满意的涂覆相容性和抗湿性，需要使用主要包含饱和脂族单丙烯酸酯或二丙烯酸酯单体或者烷氧基丙烯酸酯单体的液态丙烯酸酯单体组分。

[0050] 合适的多官能烯键式不饱和单体包括但不限于烷氧基化双酚 A 二丙烯酸酯，如乙氧基化度为 2 或更大、优选 2 至约 30 的乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯 [可购自沙多玛公司的 SR349 和 SR601；可购自美国宾夕法尼亚州安布勒市科宁公司 (Cognis Corp., Ambler, PA) 的 Photomer 4025 和 Photomer 4028] 和丙氧基化度为 2 或更大、优选 2 至约 30 的丙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯；烷氧基化和未烷氧基化的羟甲基丙烷多丙烯酸酯，如乙氧基化度为 3 或更大、优选 3 至约 30 的乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（可购自科宁公司的 Photomer 4149 和可购自沙多玛公司的 SR499），丙氧基化度为 3 或更大、优选 3 至 30 的丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（可购自科宁公司的 Photomer 4072 和可购自沙多玛公司的 SR492），以及二（三羟甲基丙烷）四丙烯酸酯（可购自科宁公司的 Photomer 4355）；烷氧基化甘油三丙烯酸酯，如丙氧基化度为 3 或更大的丙氧基化甘油三丙烯酸酯（可购自科宁公司的 Photomer 4096 和可购自沙多玛公司的 SR9020）；烷氧基化和未烷氧基化的赤藻糖醇多丙烯酸酯，如季戊四醇四丙烯酸酯（可购自沙多玛公司的 SR295）、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯（可购自沙多玛公司的 SR494）和二季戊四醇五丙烯酸酯（可购自科宁公司的 Photomer 4399 和可购自沙多玛公司的 SR399）；通过使合适的官能化异氰脲酸酯与丙烯酸或丙烯酰氯反应形成的异氰脲酸酯多丙烯酸酯，如三（2-羟乙基）异氰脲酸酯三丙烯酸酯（可购自沙多玛公司的 SR368）和三（2-羟乙基）异氰脲酸酯二丙烯酸酯；烷氧基化和未烷氧基化的醇多丙烯酸酯，如三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯（可购自沙多玛公司的 CD406）和乙氧基化度为 2 或更大、优选约 2 至 30 的乙氧基化聚乙二醇二丙烯酸酯；通过在双酚 A 二缩水甘油醚等上加成丙烯酸酯形成的环氧丙烯酸酯（可购自科宁公司的 Photomer 3016）；以及单环或多环的环状芳族或非芳族多丙烯酸酯，如二环戊二烯二丙烯酸酯。

[0051] 还可能需要使用一定量的单官能烯键式不饱和单体，可通过加入它来影响固化产品吸水的程度、黏着到其它涂层材料上的程度或者在应力下的表现。示例性单官能烯键式不饱和单体包括但不限于丙烯酸羟基烷基酯如丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯和丙烯酸 2-羟丁酯；长链和短链丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯 (amyl acrylate)、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊烷基酯 (pentyl acrylate)、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯（可购自沙多玛公司的 SR440 和可购自 CPS 化学公司的 Ageflex FA8）、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯（可购自沙多玛公司的 SR395 和可购自 CPS 化学公司的 Ageflex FA10）、丙烯酸十一烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十三烷基酯（可购自沙多玛公司的 SR489）、丙烯酸月桂酯 [可购自沙多玛公司的 SR335 和可购自美国新泽西州欧德布里奇市 (Old Bridge, NJ) CPS 化学公司的 Ageflex FA12] 和（可购自科宁

公司的 Photomer4812)、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸硬脂酯(可购自沙多玛公司的 SR257); 丙烯酸氨基烷基酯如丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯和丙烯酸 7-氨基-3,7-二甲基辛酯; 丙烯酸烷氧基烷基酯如丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯(可购自沙多玛公司的 SR339、可购自 CPS 化学公司的 Ageflex PEA 和可购自科宁公司的 Photomer 4035)、丙烯酸苯氧基缩水甘油酯(可购自沙多玛公司的 CN131)、丙烯酸月桂氧基缩水甘油酯(可购自沙多玛公司的 CN130)和丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯(可购自沙多玛公司的 SR256); 单环和多环的环状芳族或非芳族丙烯酸酯如丙烯酸环己酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸二环戊二烯酯、丙烯酸二环戊酯、丙烯酸三环癸酯、丙烯酸冰片酯、丙烯酸异冰片酯(可购自沙多玛公司的 SR423 和 SR506, 以及可购自 CPS 化学公司的 Ageflex IBOA)、丙烯酸四氢糠酯(可购自沙多玛公司的 SR285)、丙烯酸己内酯[可购自沙多玛公司的 SR495 和可购自美国康涅狄格州丹伯里市联碳公司(Union Carbide Company, Danbury, CT)的 Tone M100]和丙烯酰吗啉; 基于醇的丙烯酸酯如聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲氧基乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯以及各种烷氧基化烷基苯酚丙烯酸酯如乙氧基化(4)壬基苯酚丙烯酸酯(可购自科宁公司的 Photomer 4003 和可购自沙多玛公司的 SR504)和丙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯(可购自科宁公司的 Photomer 4960); 丙烯酰胺如二丙酮丙烯酰胺、异丁氧基甲基丙烯酰胺、N,N'-二甲基-氨基丙基丙烯酰胺、N,N'-二甲基丙烯酰胺、N,N'-二乙基丙烯酰胺和叔辛基丙烯酰胺; 乙烯基类化合物如 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺[均可购自美国新泽西州怀因市国际特殊品公司(International Specialty Products, Wayne, N. J.)]; 以及酸酯, 如马来酸酯和富马酸酯。

[0052] 单体组分在涂层组合物中的含量通常约为 10-90 重量%, 更优选约 20-60 重量%, 最优选约 25-50 重量%。

[0053] 众所周知, 光纤涂层组合物还可包含聚合引发剂, 它适合使所述组合物在被施涂到玻璃纤维上之后发生聚合反应(即固化)。适用于本发明的一次涂层组合物的聚合引发剂包括热引发剂、化学引发剂、电子束引发剂和光引发剂。特别优选光引发剂。对于大多数基于丙烯酸酯的涂料配方, 优选常规光引发剂, 如人们熟知的酮类光引发剂和/或氧化膦光引发剂。当用于本发明的组合物中时, 光引发剂的含量足以提供快速紫外线固化。这一般包括约 0.5-10.0 重量%, 更优选约 1.5-7.5 重量%。当需要固化程度更低或者不需要固化时, 光引发剂在具体组合物中的用量可小于 0.5 重量%或者完全省去。

[0054] 当使用少量但能有效促进辐射固化的光引发剂时, 光引发剂应能提供合理的固化速度, 同时不会导致涂层组合物过早胶凝。所需的固化速度是任何足以导致涂层材料发生显著固化的速度。用辐射剂量-模量曲线度量, 涂层厚度约为 25-35 μm 的固化速度是例如小于 1.0 J/cm², 优选小于 0.5 J/cm²。

[0055] 合适的光引发剂包括 1-羟基环己基苯基酮[可购自美国纽约州霍桑市汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemical, Hawthorne, NY)的 Irgacure 184]、(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦(可购自汽巴特殊化学品公司的商业掺混物 Irgacure 1800、1850 和 1700)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可购自汽巴特殊化学品公司的 Irgacure 651)、二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(可购自汽巴特殊化学品公司的 Irgacure 819)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦[可购自德国慕尼黑市

(Munich, Germany) 巴斯夫公司的 Lucerin TP0]、乙氧基 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦 (购自巴斯夫公司的 Lucerin TP0-L) 及其组合。

[0056] 涂料可任选包含一种或多种附加添加剂。这些添加剂包括但不限于催化剂、载体表面活性剂、增黏剂、黏合促进剂、抗氧化剂、稳定剂、活性稀释剂、润滑剂、光学增亮剂和低分子量非交联树脂。一些添加剂,例如催化剂、反应型表面活性剂和光学增亮剂,可用来控制聚合过程,从而影响由涂层组合物形成的聚合产物的物理性质(例如模量、玻璃化转变温度)。其它添加剂可影响涂层组合物的聚合产物的整体性(例如防止解聚或氧化劣化)。

[0057] 一种示例性催化剂是锡催化剂,它在一些低聚物组分中形成氨基甲酸酯键时起催化作用。不管催化剂是作为低聚物组分的添加剂还是另外在本发明的组合物中加入一定量的催化剂,催化剂的存在都能发挥稳定组合物中的低聚物组分的作用。

[0058] 合适的载体,更具体地说是起反应型表面活性剂作用的载体,包括聚烷氧基聚硅氧烷。优选的载体可以商品名 TEGORAD 2200 和 TEGORAD2700(丙烯酸酯化硅氧烷)购自戈德施密特化学公司(Goldschmidt Chemical Co.)[美国弗吉尼亚州霍普维尔市(Hopewell, VA)]。这些反应型表面活性剂的含量优选约 0.01-5pph,更优选约 0.25-3pph。

[0059] 其它类型的合适载体有多元醇和非反应型表面活性剂。合适的多元醇和非反应型表面活性剂的例子包括可购自利昂德尔公司(Lyondell)[以前称阿科化学品公司(Arco Chemicals)][美国宾夕法尼亚州纽敦斯奎尔市(Newtowne Square, Pa.)]的多元醇 Aclaim 3201[聚(氧化乙烯-共-氧化丙烯)]和可购自戈德施密特化学公司的非反应型表面活性剂 Tegoglide 435(聚烷氧基-聚硅氧烷)。多元醇或非反应型表面活性剂的含量优选约为 0.01-10pph,更优选约为 0.05-5pph,最优选约为 0.1-2.5pph。

[0060] 合适的载体还可包括两亲性分子。两亲性分子是同时具有亲水性和疏水性链段的分子。疏水性链段也可描述为亲油性(喜脂/油)链段。增黏剂是这种两亲性分子的一个例子。增黏剂是能够改变聚合物产品的时间敏感流变性质的分子。一般地,增黏添加剂会使聚合物产品在更高的应变率或剪切率下表现得更硬,而在低应变率或剪切率下更软。增黏剂是黏合剂工业上常用的添加剂,已知它能够提高涂料与要涂覆涂料的物品之间成键的能力。

[0061] 优选的增黏剂是可购自美国纽约州帕切斯市国际纸业公司(International Paper Co., Purchase, N. Y.)的Uni-tac[®] R-40(下文称“R-40”)。R-40是一种包含聚醚链段的塔罗油(tall oil)松香,属于松香树脂化学家族的成员。较佳的是,增黏剂在组合物中的含量约为 0.01-10pph,更优选约为 0.05-5pph。另一种合适的增黏剂是可购自埃克森公司(Exxon)的Escorez系列烃增黏剂。有关Escorez增黏剂的更多信息,可参见Mao的美国专利第5242963号,该专利文件通过参考完整地结合于此。前述载体也可组合使用。

[0062] 任何合适的黏合促进剂均可采用。合适的黏合促进剂的例子包括有机官能的硅烷、钛酸酯、锆酸酯及其混合物。黏合促进剂优选聚(烷氧基)硅烷,最优选二(三甲氧基硅烷基乙基)苯。其它合适的黏合促进剂包括3-巯基丙基三甲氧基硅烷[3-MPTMS,可购自美国宾夕法尼亚州布里斯托市联合化学技术公司(United Chemical Technologies, Bristol, PA),也可购自美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔市杰里斯特公司(Gelest, Morrisville, PA)]、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(可购自杰里斯特公司)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(可购自杰里斯特公司)和二(三甲氧基硅烷基乙基)苯(可购

自杰里斯特公司)。Lee 等的美国专利第 4921880 号和第 5188864 号描述了其它合适的黏合促进剂,这些专利文件均通过参考结合于此。若存在黏合促进剂,则其用量约为 0.1-10pph,更优选约为 0.25-3pph。

[0063] 任何合适的抗氧化剂均可采用。优选的抗氧化剂包括但不限于双位阻硫酚或硫代二乙撑二(3,5-二叔丁基)-4-羟基氢化肉桂酸酯(Irganox 1035,可购自汽巴特殊化学品公司)。若存在抗氧化剂,其用量约为 0.1-3pph,更优选约为 0.25-2pph。

[0064] 任何合适的稳定剂均可采用。一种优选的稳定剂是四官能的硫醇,例如可购自西格玛-阿尔德里奇公司(Sigma-Aldrich)[美国密苏里州圣路易斯市(St. Louis, Mo)]的四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯。若存在稳定剂,其用量约为 0.01-1pph,更优选约为 0.01-0.2pph。

[0065] 任何合适的光学增亮剂均可采用。示例性光学增亮剂包括但不限于 Uvitex0B,一种 2,5-噻吩二基二(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑)(汽巴特殊化学品公司);Blankophor KLA,可购自拜耳公司;双苯并噁唑化合物;苯基香豆素化合物;以及双(苯乙烯基)联苯化合物。光学增亮剂在组合物中的浓度优选约为 0.003-0.5pph,更优选约为 0.005-0.3pph。

[0066] 如本文所用,特定组分的重量百分数是指加到不包括任何添加剂在内的主体组合物中的量。加到主体组合物中形成本发明的组合物的添加剂的量用每百份中的份数表示。例如,合并低聚物、单体和光引发剂,形成主体组合物,使得这些组分的总重量百分数等于 100%。在此 100 重量%的主体组合物之外,向此主体组合物中加入一定量的特定添加剂,例如每百份中加入 1 份。

[0067] 再来看图 1,该图呈现了涂层体系,其中一次涂层 14 优选具有低杨氏模量(例如在 25℃约小于 5MPa)和低 T_g (例如约低于 -10℃)的软交联聚合物材料形成。一次涂层 14 的杨氏模量优选约为 0.025-3MPa,更优选约为 0.05-3MPa,更优选约为 0.1-3MPa,甚至更优选约为 0.05-0.5MPa,最优选约为 0.05-0.3MPa。 T_g 优选为约 -100℃至约 -25℃,更优选约 -100℃至约 -40℃,最优选约 -100℃至约 -50℃。一次涂层的厚度优选约小于 25 μm ,较优选约小于 20 μm ,甚至更优选约小于 15 μm ,最优选约为 5-10 μm 。一次涂层通常以液体形式施涂到玻璃纤维上,然后固化,这将在下文更详细地描述。也可存在改善一次涂层的一种或多种性质的各种添加剂,包括抗氧化剂、黏合促进剂,载体表面活性剂、增黏剂、催化剂、稳定剂、表面活化剂(surface agent)和光学增亮剂。

[0068] 例如,Chien 等的美国专利第 6326416 号、Winningham 等的美国专利第 6531522 号、Fewkes 等的美国专利第 6539152 号、Winningham 等的美国专利第 6563996 号、Fewkes 等的美国专利第 6869981 号、Baker 等的美国专利第 7010206 号和第 7221842 号以及 Winningham 的美国专利第 7423105 号披露了许多合适的一次涂层,这些专利文件均通过参考完整地结合于此。

[0069] 合适的一次涂层组合物包含但不限于约 25-75 重量%的一种或多种氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物;约 25-65 重量%的一种或多种单官能烯键式不饱和单体;约 0-10 重量%的一种或多种多官能烯键式不饱和单体;约 1-5 重量%的一种或多种光引发剂;约 0.5-1.5pph 的一种或多种抗氧化剂;约 0.5-1.5pph 的一种或多种黏合促进剂;以及约 0.01-0.5pph 的一种或多种稳定剂。

[0070] 其它合适的一次涂层组合物包含约 52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯(购自

博马特殊品公司的 BR 3741)、约 40-45 重量%的多官能丙烯酸酯单体(购自科宁公司的 Photomer 4003 或 Photomer 4960)、0 至约 5 重量%的单官能丙烯酸酯单体(己内酯丙烯酸酯或 N- 乙烯基己内酰胺)、最高约 1.5 重量%的光引发剂(购自汽巴特殊化学品公司的 Irgacure 819 或 Irgacure 184, 购自巴斯夫公司的 LUCIRIN[®] TP0, 或者它们的组合), 向其中加入约 1pph 的黏合促进剂(3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)、约 1pph 的抗氧化剂(购自汽巴特殊化学品公司的 Irganox 1035)、任选最高约 0.05pph 的光学增亮剂(购自汽巴特殊化学品公司的 Uvitex 0B) 以及任选最高约 0.03pph 的稳定剂[购自西格玛- 阿德里奇公司的四(3- 巯基丙酸) 季戊四醇酯]。

[0071] 示例性一次涂层组合物包括但不限于以下配方:

[0072] (1) 52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(BR 3741, 博马特殊品公司)、40 重量%的乙氧基化(4) 壬基苯酚丙烯酸酯(Photomer 4003, 科宁公司)、5 重量%的 N- 乙烯基吡咯烷酮、1.5 重量%的二(2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 苯基- 氧化膦(Irgacure 819, 汽巴特殊品公司)、1.5 重量%的 1- 羟基环己基苯基酮(Irgacure 184, 汽巴特殊品公司)、1pph 的硫代二乙撑二(3,5- 二叔丁基)-4- 羟基氢化肉桂酸酯(Irganox 1035, 汽巴特殊品公司) 和 1pph 的 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;

[0073] (2) 52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(BR 3741, 博马特殊品公司)、40 重量%的乙氧基化(4) 壬基苯酚丙烯酸酯(Photomer 4003, 科宁公司)、5 重量%的 N- 乙烯基己内酰胺、1.5 重量%的二(2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 苯基- 氧化膦(Irgacure 819, 汽巴特殊品公司)、1.5 重量%的 1- 羟基环己基苯基酮(Irgacure 184, 汽巴特殊品公司)、1pph 的硫代二乙撑二(3,5- 二叔丁基)-4- 羟基氢化肉桂酸酯(Irganox 1035, 汽巴特殊品公司) 和 1pph 的 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷;

[0074] (3) 52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(BR 3731, 沙多玛公司)、45 重量%的乙氧基化(4) 壬基苯酚丙烯酸酯(SR504, 沙多玛公司)、3 重量%的(2,6- 二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4- 三甲基戊基- 氧化膦(Irgacure 1850, 汽巴特殊品公司)、1pph 的硫代二乙撑二(3,5- 二叔丁基)-4- 羟基氢化肉桂酸酯(Irganox1035, 汽巴特殊品公司)、1pph 的二(三甲氧基硅烷基乙基) 苯黏合促进剂和 0.5pph 的聚烷氧基聚硅氧烷载体(Tegorad 2200, 戈德施密特公司);

[0075] (4) 52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(BR 3731, 沙多玛公司)、45 重量%的乙氧基化(4) 壬基苯酚丙烯酸酯(Photomer 4003, 科宁公司)、3 重量%的(2,6- 二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4- 三甲基戊基- 氧化膦(Irgacure 1850, 汽巴特殊品公司)、1pph 的硫代二乙撑二(3,5- 二叔丁基)-4- 羟基氢化肉桂酸酯(Irganox 1035, 汽巴特殊品公司)、1pph 的二(三甲氧基硅烷基乙基) 苯黏合促进剂和 0.5pph 的增黏剂[Unitac R-40, 联合坎普公司(Union Camp)];

[0076] (5) 52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(BR 3731, 沙多玛公司)、45 重量%的乙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯(SR504, 沙多玛公司) 和 3 重量%的(2,6- 二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4- 三甲基戊基- 氧化膦(Irgacure 1850, 汽巴特殊品公司); 以及

[0077] (6) 52 重量%的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(BR 3741, 博马特殊品公司)、41.5 重量%的乙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯单体(Photomer 4003, 科宁公司)、5 重量%的己内酯丙烯酸酯单体[Tone M-100, 陶氏公司(Dow)]、1.5 重量%的 Irgacure 819 光引发剂(汽巴公

司)、1pph 的硫代二乙撑二(3,5-二叔丁基)-4-羟基氢化肉桂酸酯(Irganox 1035, 汽巴特殊品公司)、1pph 的 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(杰里斯特公司)和 0.032pph 的四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(阿尔德里奇公司)。

[0078] 外涂层材料 18 通常是包含氨基甲酸酯丙烯酸酯液体的涂层组合物的聚合产物, 该液体的分子在聚合时发生高度交联。在一些优选的实施方式中, 外涂层不是热塑性材料。外涂层 18 具有高杨氏模量(例如在 25℃ 时约大于 0.08GPa)和高 T_g (例如约高于 50℃)。杨氏模量优选约为 0.1-8GPa, 更优选约为 0.5-5GPa, 最优选约为 0.5-3GPa。 T_g 优选约为 50-120℃, 更优选约为 50-100℃。二次涂层的厚度约小于 40 μm , 更优选约为 20-40 μm , 最优选约为 20-30 μm 。

[0079] 用于外涂层材料的其它合适材料以及与选择这些材料相关的各种考虑是本领域已知的, 见述于 Chapin 的美国专利第 4962992 号和第 5104433 号, 它们均通过参考完整地结合于此。除这些之外, 还用低聚物含量较低且氨基甲酸酯含量较低的涂层体系得到了高模量涂层, 如 Botelho 等的美国专利第 6775451 号、Chou 等的美国专利第 6689463 号所述, 它们均通过参考完整地结合于此。此外, 已用非反应型低聚物组分得到了高模量涂层, 如 Schissel 等的美国专利申请公开第 20070100039 号所述, 它通过参考完整地结合于此。外涂层通常施涂于前面涂覆过的纤维上(可事先固化, 也可不事先固化), 然后固化, 这将在下文更详细地进行描述。还可存在改善涂层的一种或多种性质的各种添加剂, 包括抗氧化剂、催化剂、润滑剂、低分子量非交联树脂、稳定剂、表面活性剂、表面活化剂、滑爽添加剂、蜡、微粉化聚四氟乙烯等。二次涂层还可包含油墨, 这是本领域公知的。

[0080] 合适的外涂层组合物包括但不限于约 0-20 重量%的一种或多种氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物; 约 75-95 重量%的一种或多种单官能烯键式不饱和单体; 约 0-10 重量%的一种或多种多官能烯键式不饱和单体; 约 1-5 重量%的一种或多种光引发剂; 以及约 0.5-1.5pph 的一种或多种抗氧化剂。

[0081] 其它合适的外涂层组合物包括但不限于约 10 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(购自博马特殊品公司的 KWS 4131)、约 72-82 重量%的乙氧基化(4)双酚 A 二丙烯酸酯单体(购自科宁公司的 Photomer 4028)、约 5 重量%的双酚 A 二缩水甘油二丙烯酸酯(购自科宁公司的 Photomer 3016)、任选最高约 10 重量%的二丙烯酸酯单体(购自科宁公司的 Photomer 4002)或 N-乙烯基己内酰胺、最高约 3 重量%的光引发剂(购自汽巴特殊化学品公司的 Irgacure 184 或购自巴斯夫公司的 Lucirin® TP0 或它们的组合), 向其中加入约 0.5pph 的抗氧化剂(购自汽巴特殊化学品公司的 Irganox 1035)。

[0082] 示例性外涂层组合物包括但不限于以下配方:

[0083] (1) 40 重量%的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(CN981, 沙多玛公司)、17 重量%的丙氧基化(3)甘油三丙烯酸酯单体(SR9020, 沙多玛公司)、25 重量%的四丙烯酸季戊四醇酯(SR295, 沙多玛公司)、15 重量%的乙氧基化(2)双酚 A 二丙烯酸酯单体(SR349, 沙多玛公司)和 3 重量%的 1-羟基环己基苯基酮和二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦掺混物(Irgacure 1850, 汽巴特殊化学品公司); 以及

[0084] (2) 10 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯(KWS 4131, 博马公司)、5 重量%的双酚 A 二缩水甘油二丙烯酸酯(Photomer 3016, 科宁公司)、82 重量%的乙氧基化(4)双酚 A 二丙烯酸酯(Photomer 4028, 科宁公司)、1.5 重量%的 Lucirin TP0 光引发剂(巴斯夫公

司)、1.5 重量%的 1-羟基环己基苯基酮(Irgacure 184, 汽巴公司)和 0.5pph 的硫代二乙撑二(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯抗氧化剂(Irganox 1035, 汽巴特殊化学品公司)。

[0085] 第一中间涂层 15 通常是一种涂层组合物的聚合产物, 相比于一次涂层的杨氏模量和 T_g , 该涂层组合物可提供相对更高的杨氏模量和 T_g 。杨氏模量优选约为 0.1-2GPa, 更优选约为 0.2-1GPa, 最优选约为 0.3-1GPa。 T_g 优选约为 0-60℃, 更优选约为 10-60℃, 最优选约为 10-50℃。第一中间涂层的厚度约小于 25 μm , 更优选约小于 20 μm , 甚至更优选约小于 15 μm , 最优选约为 5-10 μm 。

[0086] 第一中间涂层可用先前已知用于形成外涂层(或二次涂层)的任意数量的组合物制成, 这些组合物包括低聚物含量和氨基甲酸酯含量较低的涂层体系, 例如, 如 Botelho 等的美国专利第 6775451 号、Chou 等的美国专利第 6689463 号以及 Schissel 等的美国专利申请公开第 20070100039 号所述, 这些文件均通过参考完整地结合于此。此涂层可任选包含油墨, 这是本领域众所周知的。在一些实施方式中, 第一中间涂层优选省去用来改进固化产品的性质的昂贵添加剂, 如润滑剂、清爽添加剂和蜡。

[0087] 合适的第一中间涂层组合物包括但不限于约 0-20 重量%的一种或多种氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物; 约 75-95 重量%的一种或多种单官能烯键式不饱和单体; 约 0-10 重量%的一种或多种多官能烯键式不饱和单体; 约 1-5 重量%的一种或多种光引发剂; 以及约 0.5-1.5pph 的一种或多种抗氧化剂。

[0088] 示例性第一中间涂层组合物包括但不限于以下配方:

[0089] (1) 10 重量%的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(KWS4131, 博马特殊品公司)、87 重量%的乙氧基化(4)双酚 A 二丙烯酸酯单体(Photomer 4028, 科宁公司)、3 重量%的 1-羟基环己基苯基酮和二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦掺混物(Irgacure 1850, 汽巴特殊化学品公司)、0.5pph 的硫代二乙撑二(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯抗氧化剂(Irganox 1035, 汽巴特殊化学品公司)和 1pph 的具有丙烯酸酯和酸官能团的黏合促进剂(Ebecryl1170, UCB 拉德库尔公司);

[0090] (2) 10 重量%的基于聚醚的氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物(BR301, 博马特殊品公司)、22 重量%的乙氧基化(8)双酚 A 二丙烯酸酯单体(Photomer 4025, 科宁公司)、65 重量%的乙氧基化(4)双酚 A 二丙烯酸酯单体(Photomer 4028, 科宁公司)、3 重量%的 1-羟基环己基苯基酮和二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦掺混物(Irgacure 1850, 汽巴特殊化学品公司)、0.5pph 的硫代二乙撑二(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯抗氧化剂(Irganox 1035, 汽巴特殊化学品公司)和 1pph 的具有丙烯酸酯和酸官能团的黏合促进剂(Ebecryl1170, UCB 拉德库尔公司);

[0091] (3) 10 重量%的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(KWS4131, 博马特殊品公司)、50 重量%的乙氧基化(4)双酚 A 二丙烯酸酯单体(Photomer 4028, 科宁公司)、37 重量%的乙氧基化(3)双酚 A 二丙烯酸酯单体(RCC12-984, 科宁公司)、3 重量%的 1-羟基环己基苯基酮和二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦掺混物(Irgacure 1850, 汽巴特殊化学品公司)、0.5pph 的硫代二乙撑二(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯抗氧化剂(Irganox 1035, 汽巴特殊化学品公司); 以及

[0092] (4) 30 重量%的乙氧基化(4)双酚 A 二丙烯酸酯单体(SR601, 沙多玛公司)、37 重

量%的乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体(SR602,沙多玛公司)、30重量%的乙氧基化(2)双酚A二丙烯酸酯单体(SR349,沙多玛公司)和3重量%的1-羟基环己基苯基酮和二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦掺混物(Irgacure 1850,汽巴特殊化学品公司)。

[0093] 第二中间涂层16可以是像一次涂层14那样的软交联聚合物材料的形式,或者是弱交联材料的形式,甚至基本上是液体涂层材料的形式。与第一中间涂层的杨氏模量和 T_g 相比,第二中间涂层优选具有较低的杨氏模量和/或较低的 T_g 。例如,在一个优选的实施方式中,第二中间涂层的杨氏模量大致小三个数量级,这些涂层的 T_g 之间至少相差约70°C。

[0094] 根据一个实施方式,第二中间涂层甚至在固化过程(固化余下的涂层)之后依然保持显著的液体性。如本文所用,“显著的液体性”是指涂层在固化过程之后的固化度约小于70%,更优选固化度约小于60%,最优选固化度约小于50%。对于保持显著的液体性的涂层,其涂层组合物内的组分发生有限的交联。这可通过使用非反应性低聚物组分、非丙烯酸酯单体组分以及非交联树脂和填料实现。

[0095] 减少第二中间涂层组合物中的光引发剂反应物也可显著降低固化度,从而有利于实现更低的交联度。在此实施方式中,光引发剂可减至约少于5重量%,更优选少于3重量%,最优选约少于1重量%。

[0096] 根据另一个实施方式,第二中间涂层是依然相当柔软交联的涂层。在此实施方式中,第二中间涂层的杨氏模量优选基本上等于或小于一次涂层的杨氏模量,其 T_g 基本上等于或低于一次涂层的 T_g 。所述杨氏模量优选约小于1MPa,更优选约为0.01-0.5MPa,最优选约为0.03-0.3MPa。根据一个实施方式,第二中间涂层的杨氏模量至少比一次涂层的杨氏模量约小30%,更优选至少约小40%,最优选至少约小50%。第二中间涂层的 T_g 优选为约-100°C至约-30°C,更优选约-100°C至约-40°C,最优选约-100°C至约-50°C。

[0097] 第二中间涂层的厚度约小于40 μ m,更优选约为20-40 μ m,最优选约为20-30 μ m。

[0098] 重要的是,第二中间涂层优选省去昂贵的添加剂,如黏合促进剂和表面活性剂,这些添加剂用于改进固化产品在用作一次涂层时的某些性质。第二中间涂层组合物优选包含小于0.25pph、更优选小于0.15pph、最优选小于0.05pph的黏合促进剂;以及小于0.25pph、更优选小于0.15pph、最优选小于0.05pph的表面活性剂。这些添加剂可完全省去,因为第二中间涂层不与玻璃纤维接触。根据一个实施方式,第二中间涂层与一次涂层相同,但完全省去黏合促进剂。

[0099] 一类优选的形成交联涂层的第二中间涂层组合物是可UV固化的压敏组合物,如Fewkes的美国专利第6869981号所述,该专利文件通过参考完整地结合于此。

[0100] 示例性第二中间涂层包括但不限于以下配方:

[0101] (1)40重量%的壬基苯酚乙氧基化单丙烯酸酯(Ph4003,科宁公司)、5重量%的新戊二醇丙氧基化二丙烯酸酯(Ph4127,科宁公司)、52重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(BR3731,沙多玛公司)、1.5重量%的1-羟基环己基苯基酮(Irgacure 184,汽巴特殊品公司)、1.5重量%的二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(Irgacure 819,汽巴特殊品公司)、1pph的硫代二乙撑二(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯(Irganox 1035,汽巴特殊品公司)、1pph的3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(杰里斯特公司)、0.3pph的3-巯基丙基三甲氧基硅烷(杰里斯特公司)和20pph的Sylvatac RE-40N松香酯[亚利桑

那化学公司 (Arizona Chemical Company)] ;

[0102] (2) 43 重量%的壬基苯酚乙氧基化单丙烯酸酯 (Ph4003, 科宁公司)、2 重量%的新戊二醇丙氧基化二丙烯酸酯 (Ph4127, 科宁公司)、52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 (BR3731, 沙多玛公司)、1.5 重量%的 1- 羟基环己基苯基酮 (Irgacure 184, 汽巴特殊品公司)、1.5 重量%的二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) - 苯基氧化膦 (Irgacure 819, 汽巴特殊品公司)、1pph 的硫代二乙撑二 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基) 氢化肉桂酸酯 (Irganox 1035, 汽巴特殊品公司)、1pph 的 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (杰里斯特公司) 和 15pph 的 SylvatacRE-40N 松香酯 (亚利桑那化学公司) ;

[0103] (3) 30 重量%的壬基苯酚乙氧基化单丙烯酸酯 (Ph4003, 科宁公司)、15 重量%的己内酯丙烯酸酯 (Tone M-100, 联碳公司)、52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 (BR3741, 博马特殊品公司)、1.5 重量%的 1- 羟基环己基苯基酮 (Irgacure 184, 汽巴特殊品公司)、1.5 重量%的二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) - 苯基氧化膦 (Irgacure 819, 汽巴特殊品公司)、1pph 的硫代二乙撑二 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基) 氢化肉桂酸酯 (Irganox 1035, 汽巴特殊品公司)、1pph 的 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (杰里斯特公司) 和 0.5pph 的 Sylvalite RE 10L 松香 (亚利桑那化学公司)。

[0104] 除这些第二中间涂层组合物外,也可对上述一次涂层组合物以及上面列出的第二中间涂层组合物加以改进,省去黏合促进剂。

[0105] 根据四涂层光纤的一个优选的实施方式,对涂层组合物加以选择,使所得涂层具有以下配置:第一中间涂层,它包含下述一种或两种情况:其杨氏模量大于一次涂层的杨氏模量,其玻璃化转变温度 (T_g) 高于一次涂层的 T_g ;第二中间涂层,它包含下述一种或两种情况:其杨氏模量小于第一中间涂层的杨氏模量,其 T_g 低于第一中间涂层的 T_g ;二次涂层,它包含下述一种或两种情况:其杨氏模量大于第二中间涂层的杨氏模量,其 T_g 高于第二中间涂层的 T_g 。在此配置下,涂层厚度的情况是,第二中间涂层和二次涂层之一或二者的厚度分别是一次涂层和第一中间涂层的厚度的约 1-10 倍,更优选约 1-8 倍,最优选约 1-6 倍。

[0106] 现在参考图 2,根据本发明的第二个实施方式的光纤 20 包含纤维 22 和三个包封纤维 22 的涂层 24、26 和 28。涂层 24 是一次涂层 (最里面的涂层),它服务于一次涂层的传统目的。涂层 28 是外涂层,它服务于二次涂层的传统目的。在一次涂层与二次涂层之间是唯一的中间涂层 26。正是此中间涂层的存在改进了微弯性能。

[0107] 涂层 24、26 和 28 一般可以是上面在第一个实施方式中结合涂层 14、16 和 18 所描述的相同类型的涂层。

[0108] 根据此第二个实施方式的一个优选的构造,一次涂层 24 的杨氏模量约为 0.1-3MPa 且 / 或玻璃化转变温度 (T_g) 为约 -100°C 至约 -30°C,中间涂层 26 包含下述一种或两种情况:其杨氏模量基本上等于或小于二次涂层 24 的杨氏模量;其 T_g 基本上等于或低于一次涂层的 T_g 。通常对二次涂层 28 进行选择,使其杨氏模量和 T_g 高于中间涂层 26 的杨氏模量和 T_g 。

[0109] 在一个实施方式中,用来形成中间涂层的涂层组合物是一种组合物的聚合产物,该组合物与形成一次涂层组合物的组合物基本上相同,并且优选除了在中间涂层组合物中省去一次涂层组合物中存在的任何黏合促进剂外,其它都相同。

[0110] 本发明的光纤还可形成光纤带,所述光纤带包含被基体材料包封的多根基本上对

齐、基本上共平面的光纤。图 3 呈现了光纤带的一种示例性结构,图中所示光纤带 30 具有 12 根被基体 32 包封的光纤 20。基体材料可制成单层或复合结构。合适的基体材料包括聚氯乙烯或其它热塑性材料以及已知可用作二次涂层材料的那些材料。在一个实施方式中,基体材料可以是用来形成外涂层的组合物的聚合产物。

[0111] 本发明的光纤可用制备光纤及其涂层的常规拉丝塔技术制备。简而言之,根据本发明制备经涂覆的光纤的方法包括制造玻璃纤维 12,用一次涂层组合物、一种或多种中间涂层组合物和二次涂层组合物涂覆玻璃纤维,然后同时固化所有的涂层。这称作湿对湿(wet-on-wet)法。任选地,每种后涂的涂层组合物可在下面的涂层聚合之前或之后施涂到经涂覆的纤维上。下面的涂层在施涂后涂的涂层之前发生聚合称作湿对干法。当采用湿对干法时,必须采用更多的聚合步骤。

[0112] 众所周知,光纤是从专门制备的圆柱形预制棒拉制而成的,所述预制棒被局部、对称地加热至例如约 2000℃ 的温度。在加热预制棒,例如将预制棒送入并使其通过加热炉的过程中,从熔融材料拉制玻璃纤维。将预制棒拉成玻璃纤维之后,优选在冷却之后立即施涂一次涂层组合物、中间涂层组合物和二次涂层组合物。然后,固化涂层组合物,形成经涂覆的光纤。固化方法可以是热固化、化学固化或辐射引发的固化,如使玻璃纤维上未固化的涂层组合物暴露于热或紫外光或电子束,具体取决于涂层组合物的性质和所用的聚合引发剂。跟在拉制过程后面依次施涂一次涂层组合物和任何二次涂层组合物常常是有利的。Taylor 的美国专利第 4474830 号和 Rennell 等的美国专利第 4851165 号披露了在移动的玻璃纤维上施涂双层涂层组合物的方法,这些专利文件通过参考完整地结合于此。

[0113] 图 4 进一步呈现了根据本发明制造经涂覆的光纤的方法的一个实施方式,该方法总的记作 40。如图所示,将烧结的预制棒 42(图中示为部分预制棒)拉成光纤 44。纤维 44 通过涂覆元件 46 和 48,所述元件可包含一个或多个模具,用来施涂单涂层组合物或多涂层组合物,这是本领域熟知的。模具还将涂层厚度调节至所需大小。较佳的是,一次涂层和第一中间涂层在元件 46 中施涂到纤维 44 上,而第二中间涂层和二次涂层在元件 48 中施涂到纤维 44 上。固化元件 50 位于元件 46 下游,固化元件 52 位于元件 48 下游,用来固化施涂到纤维 44 上的涂层。或者,在元件 46 中施涂的涂层可在纤维 44 通过元件 48 之后固化。利用牵引机 56 拉动经涂覆的光纤 54,使之通过元件 52。

[0114] 本领域的技术人员将认识到,可对图 4 所示的系统加以改进,以适应通过已知的湿对湿法或湿对干法的任意组合逐一或同时施涂和固化涂层。根据一种方法,可在施涂第二中间涂层组合物和二次涂层组合物之前固化一次涂层和第一中间涂层之一或二者。或者,可将全部四种涂层组合物施涂到纤维上,然后在单一聚合步骤中固化。

[0115] 根据本发明制备光纤或光纤带之后,可将这些材料结合到通信系统中,用于传输数据信号。

[0116] 实施例

[0117] 通过以下实施例进一步阐述本发明,这些实施例用来举例说明本发明。

[0118] 实施例 1- 制造四涂层光纤

[0119] 在拉丝塔上,用下述组合物涂覆直径约为 125 μm 的 G652 顺应性标准单模光纤。在拉制过程中,涂层用单剂量光化辐射固化(6 盏带 375 瓦 / 英寸灯泡的固化灯,20m/s)。

[0120] 测试光纤 1 包含 125 μm 商业玻璃纤维、用组合物 A 形成的 4 μm 一次涂层

(0.170MPa, -27°C T_g) (直径达到 $133\text{ }\mu\text{m}$)、用组合物 B 形成的 $8\text{ }\mu\text{m}$ 第一中间涂层 (1.0GPa, 64°C T_g) (直径达到 $149\text{ }\mu\text{m}$)、用组合物 C 形成的 $22\text{ }\mu\text{m}$ 第二中间涂层 (0.125MPa, -26°C T_g) (直径达到 $193\text{ }\mu\text{m}$) 和用组合物 D 形成的 $26\text{ }\mu\text{m}$ 外涂层 (1.6GPa, 68°C T_g) (直径达到 $245\text{ }\mu\text{m}$)。

[0121] 测试光纤 2 包含 $125\text{ }\mu\text{m}$ 商业玻璃纤维、用组合物 C 形成的 $5\text{ }\mu\text{m}$ 一次涂层 (0.125MPa, -26°C T_g) (直径达到 $135\text{ }\mu\text{m}$)、用组合物 B 形成的 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ 第一中间涂层 (1.0GPa, 64°C T_g) (直径达到 $154\text{ }\mu\text{m}$)、用组合物 C (0.125MPa, -26°C T_g) 形成的 $21\text{ }\mu\text{m}$ 第二中间涂层 (直径达到 $196\text{ }\mu\text{m}$) 和用组合物 D 形成的 $24.5\text{ }\mu\text{m}$ 外涂层 (1.6GPa, 68°C T_g) (直径达到 $245\text{ }\mu\text{m}$)。

[0122] 组合物 A 用 52 重量%的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 (BR3741, 博马公司)、41.5 重量%的乙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯单体 (Photomer 4003, 科宁公司)、5 重量%的己内酯丙烯酸酯单体 (Tone M-100, 陶氏公司) 和 1.5 重量%的 Irgacure819 光引发剂 (汽巴公司) 配制, 向其中加入 1pph 的 Irganox 1035 抗氧化剂 (汽巴公司)、1pph 的 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (杰里斯特公司) 和 0.032pph 的四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯 (阿尔德里奇公司)。

[0123] 组合物 B 是市售外涂层 (二次涂层) 制剂, 它在 23°C 时的弹性模量为 1.0GPa, 基于 $\tan\delta$ 峰归属的 T_g 为 64°C , 所述参数通过动态机械分析法, 在用 Fusion D 型灯以 $1.0\text{ J}/\text{cm}^2$ 固化的 $75\text{ }\mu\text{m}$ 厚膜上测得。

[0124] 组合物 D 用 10 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯 (KWS 4131, 博马公司)、5 重量%的双酚 A 二缩水甘油二丙烯酸酯 (Photomer 3016, 科宁公司)、82 重量%的乙氧基化 (4) 双酚 A 二丙烯酸酯 (Photomer 4028, 科宁公司)、1.5 重量%的 Lucirin TP0 光引发剂 (巴斯夫公司) 和 1.5 重量%的 Irgacure 184 光引发剂 (汽巴公司) 配制, 向其中加入 0.5pph 的 Irganox 1035 抗氧化剂 (汽巴公司)。

[0125] 然后收卷光纤, 进行微弯损耗测试。

[0126] 实施例 2- 对四涂层光纤中纤维偏移的模拟测试

[0127] 从理论上评价了四层涂层体系对纤芯偏移的影响。在模型中, 长度较短 (0.2cm) 的纤维两端锚定, 用恒力使其中点向上偏斜。利用三维有限元分析法估计纤芯偏移的幅度。偏移幅度一般取决于所加的力以及层的模量和厚度。这是有关联的, 因为预测的纤芯偏移应与微弯损耗相关。

[0128] 图 5 是说明两种具有两层涂层的商业 G652 顺应性光纤和包含四层涂层体系的光纤的相对预测纤芯偏移的曲线图。一次涂层厚度沿 x 轴变化, 而纤维外径为 $244\text{ }\mu\text{m}$ 。如图所示, 两涂层纤维在约 9400 达因恒定负荷下的预期纤芯偏移应比四涂层体系中的纤芯偏移大得多。两涂层体系在一次涂层的尺寸范围内获得很少的挠性, 与此不同, 第二中间涂层的尺寸容易控制, 以便最大程度减小纤芯偏移 (并最大程度增加抗微弯性)。从理论上讲, 在模拟的体系中, 四层涂层之间的协同作用应能减小纤芯偏移。

[0129] 因此, 本发明的四层涂层在微弯性能方面应胜过常规的两层涂层。

[0130] 实施例 3- 测试纤维 1 和 2 的衰减损耗的测量

[0131] 对测试纤维 1 和 2 进行席纹 (basketweave test) 测试, 测量它们的微弯损耗。先在低张力下松散地卷绕光纤, 然后在高张力下, 按席纹图案再卷绕。席纹卷绕图案是这样一

种图案,其中每卷绕一圈就有几个纤维交叉点。光纤在 -60°C 与 70°C 之间的不同温度下经历热循环之后,在 1310nm、1550nm 和 1625nm 测量衰减损耗。

[0132] 在达到 70°C 之前的初始热循环导致高损耗。据信,这是涂层体系在初始固化之后的缺陷造成的结果。然而,在 70°C 保温 (soak) 似乎修复了这些缺陷,后面即使在 -60°C 的衰减损耗也得到大幅度改善。这些结果表明,与担载商业涂层的纤维相比,测试纤维 1 和 2 在 1625nm 具有改进的微弯性能,而在 1310nm 和 1550nm 的损耗则与对比涂层相当 (图 6 和 7)。因此,四涂层体系具有改进的微弯性能,并且可以预期,通过优化涂层组合可实现进一步的改进。

[0133] 实施例 4- 通过利用丝网鼓 (Wire-mesh Drum) 测试法测量微弯损耗来估计纤芯偏移

[0134] 利用丝网鼓测试法比较了四层 (测试纤维 1 和 2) 和标准两层经涂覆的光纤样品的微弯损耗。在此测试中,在具有大直径光滑表面的无张力鼓上测量 750m 纤维的损耗,测量三次。然后,在张力 (例如 80g 或 100g) 下将纤维卷绕到覆盖丝网的铝鼓上,再测三次损耗。无张力平均衰减与有张力平均衰减之差就是计算的微弯损耗。

[0135] 理论上,如 Gloge,“Optical Fiber Packaging and its Influence on Fiber Straightness and Loss” (光纤封装及其对纤维直线度和损耗的影响), Bell System Technical Journal (贝尔系统技术杂志), 54, 2, 第 245 页 (1975) 所论证,经涂覆的光纤的微弯损耗与纤芯偏移成正比,该文献通过参考完整地结合于此。而纤芯偏移又与纤维和涂层的机械性质有关,与所加的力有关,并与纤维所压向的表面的粗糙度有关。在假定对已知长度的纤维的中点施加恒力的情况下,通过有限元解法估计纤芯偏移。计算纤芯偏移的近似方法见述于 Baldauf 等,“Relationship of Mechanical Characteristics of Dual Coated Single Mode Optical Fibers and Microbending Loss” (双涂覆单模光纤的机械特性与微弯损耗之间的关系), IEICE Trans. Commun. (国际电工委员会通讯), E76-B(4): 352-357 (1993), 该文献通过参考完整地结合于此。

[0136] 在 100g 张力下卷绕几种涂覆情况不同的光纤,测量其附加损耗,并与纤芯偏移模型的预测结果作比较。利用上面实施例 1 所述的四个涂层的模量和厚度估计纤芯偏移参数。利用下面表 1 中所列的模量和厚度估计两涂层纤维的纤芯偏移参数。

[0137] 表 1: 双涂覆光纤的涂层模量

[0138]

对比纤维	一次涂层模量, MPa	二次涂层模量, GPa
1	0.263	1.59
2	0.126	1.68
3	0.358	1.0
4	0.358	1.0

[0139] 损耗 (单位为 dB/km) 是偏移的对数函数。这证实了损耗与偏移之间的线性关系,因为 dB 是对数量度。如图 8 所示,两种四层纤维 (测试纤维 1 和 2) 均位于曲线下方。这可

能是固化不足的第三层造成的,因为各涂层分两个阶段施涂,第三层与第一和第二层相比,仅暴露于一半的固化灯。然而,这种减少的损耗说明,模量非常低的第二中间层可极大地改进微弯性能。

[0140] 实施例 5- 三涂层光纤的制备

[0141] 利用相同的一次涂层和中间涂层制备图 2 所示类型的光纤,只是中间涂层省去了黏合促进剂。

[0142] 一次涂层和中间涂层制剂均包含 52 重量%的聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 (BR 3741, 博马特殊品公司)、40 重量%的乙氧基化 (4) 壬基苯酚丙烯酸酯 (Photomer 4003, 科宁公司)、5 重量%的 N- 乙烯基吡咯烷酮、1.5 重量%的二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基) 苯基 - 氧化膦 (Irgacure 819, 汽巴特殊品公司)、1.5 重量%的 1- 羟基环己基苯基酮 (Irgacure 184, 汽巴特殊品公司) 和 1pph 的硫代二乙撑二 (3,5- 二叔丁基) -4- 羟基氢化肉桂酸酯 (Irganox 1035, 汽巴特殊品公司)。一次涂层制剂还包含 1pph 的 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,而中间涂层制剂不含该成分。

[0143] 利用这些一次涂层和中间涂层制剂制备测试纤维 3,在拉制过程中将其总直径调节至 190 μm 。一次涂层的厚度约为 7.5 μm ,中间涂层的厚度约为 25 μm 。

[0144] 制备两种两涂层对比纤维。对比纤维 5 用制备测试纤维 3 所用的相同的一次涂层制剂制备,不同之处是在拉制过程中将一次涂层的厚度调节成使总直径达到 190 μm (约 32.5 μm 厚)。对比纤维 6 用制备测试纤维 3 所用的相同的中间涂层制剂制备 (作为一次涂层),不同之处是在拉制过程中将一次涂层的厚度调节成使总直径达到 190 μm (约 32.5 μm 厚)。

[0145] 所有三种纤维均用相同的二次涂层制剂制备,这样得到杨氏模量为 1642MPa、 T_g 为 65°C 的涂层。在拉制过程中调节二次涂层制剂的厚度,使总纤维直径为 245 μm 。

[0146] 用湿对湿涂覆技术制备测试纤维 3,从而在一次涂层仍处于液态 (未固化) 时,将中间涂层施涂到它上面。这利用湿对湿涂覆区 (coater block) 实现,其中两层涂料在同一涂覆区依次施涂。将含黏合促进剂的一次涂层制剂置于涂覆区顶室,而将中间涂层制剂置于底室。两层用一排 UV 灯整体固化,然后施涂并固化二次涂层。

[0147] 利用湿对干涂覆技术制备对比纤维 5 和 6,使施涂在玻璃纤维上的每个层在施涂二次涂层制剂之前固化。然后施涂并固化二次涂层。

[0148] 然后收卷全部三种光纤,进行形成微脱层的测试。

[0149] 实施例 6- 三涂层光纤的微脱层测试

[0150] 对测试纤维 3 以及对比纤维 5 和 6 进行微脱层测试。对于每种纤维,在环境温度或 65°C 的水浴中将松散纤维盘浸泡最长达 30 天。从水浴中收回纤维,吸干,然后在显微镜下定期检查,看玻璃与一次涂层界面处是否出现任何脱层位。

[0151] 测试纤维 3 和对比纤维 5 在环境温度或 65°C 处理长达 30 天后均未出现脱层迹象。在一次涂层中缺少黏合促进剂的对比纤维 6 发生严重脱层。这证实本发明的三涂层纤维与两涂层纤维在湿黏合性能上没有区别。将一次涂层 (含黏合促进剂) 限定为直接施涂在玻璃纤维上的薄膜,并使用具有匹配性质的中间涂层 (不含黏合促进剂),可显著减少每单位长度上的黏合促进剂用量。这转化为更低的纤维生产成本,并且应该不会对纤维性能造成任何有害影响。

[0152] 虽然本文已经详细说明和描述了优选实施方式,但是对本领域技术人员显而易见的是,在不背离本发明精神的前提下,可以进行各种修改、添加、替代等,因此这些修改、添加、替代等应被认为落在所附权利要求书限定的本发明范围内。

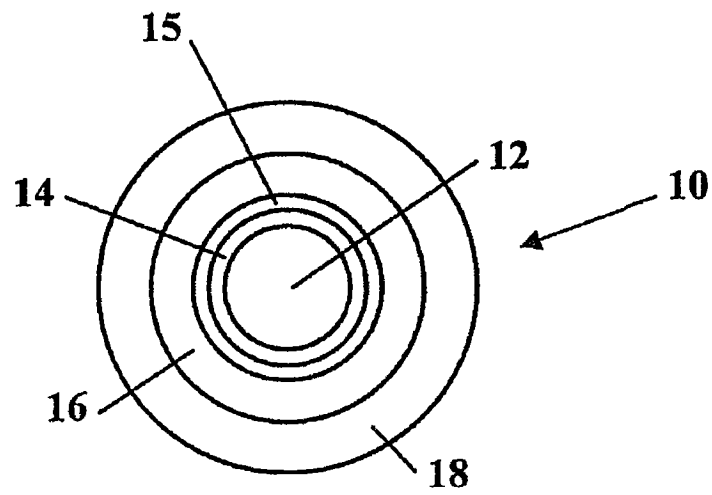


图 1

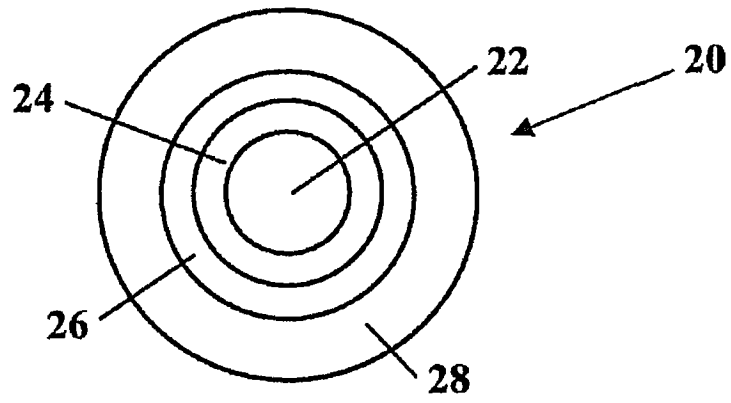


图 2

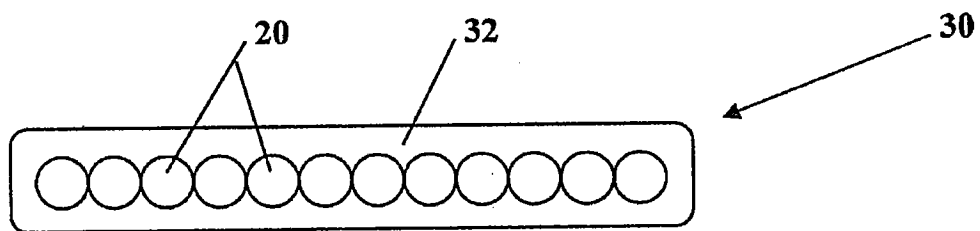


图 3

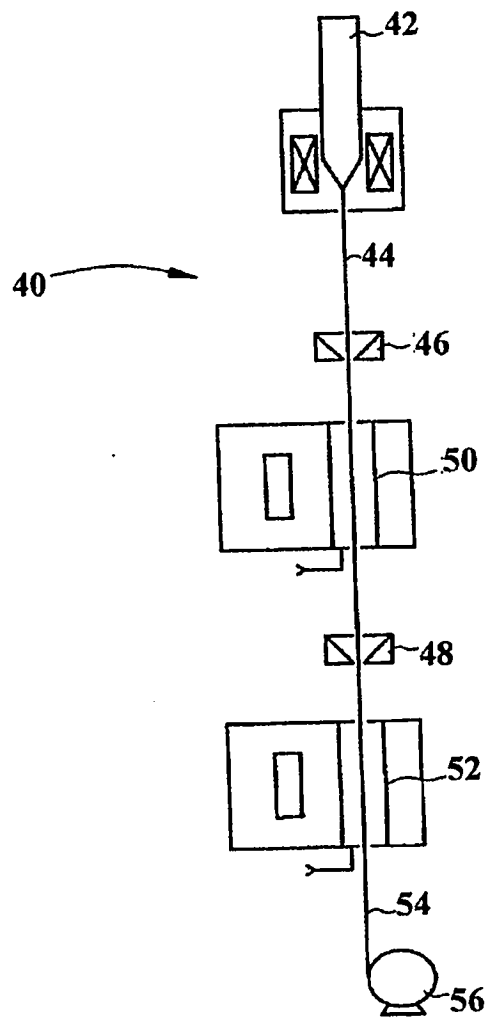


图 4

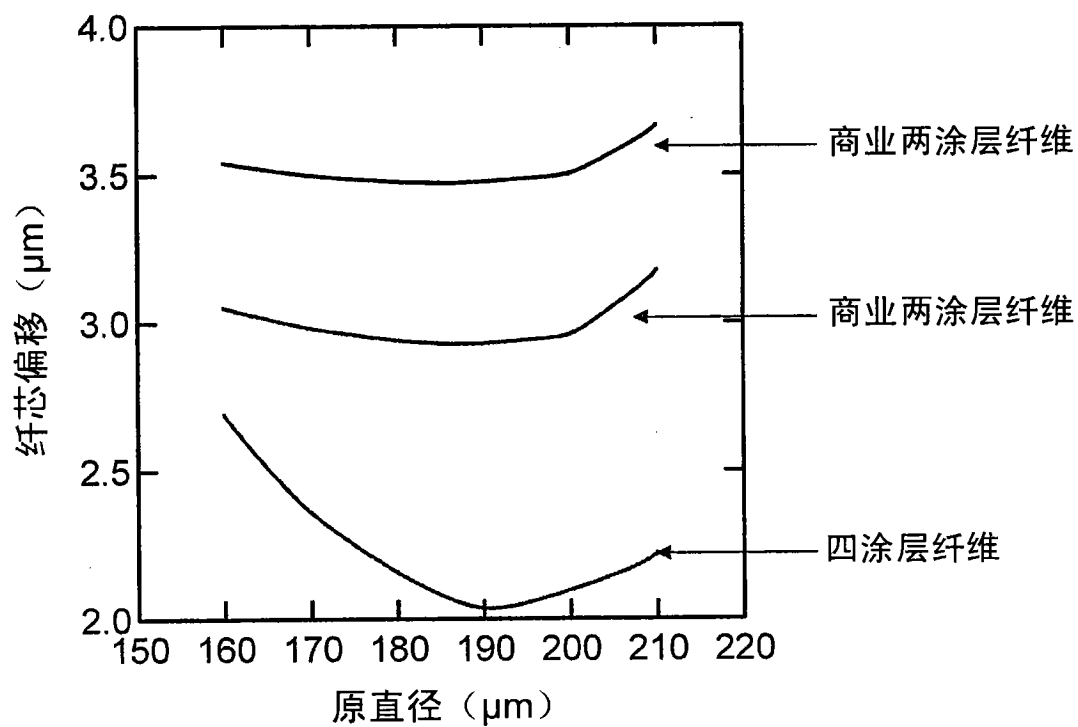


图 5

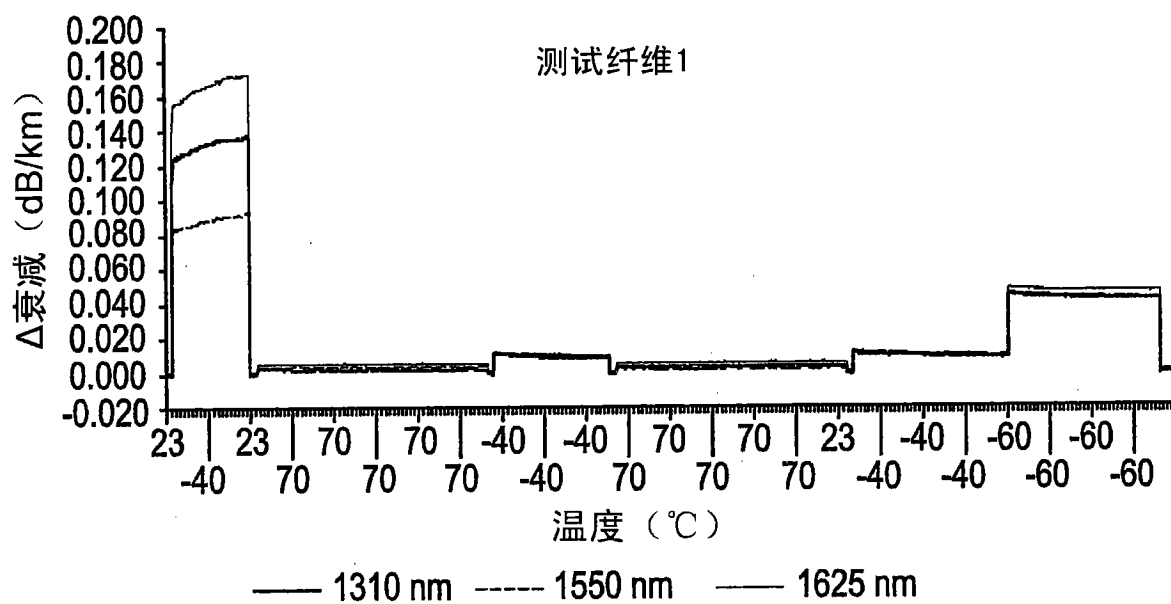


图 6

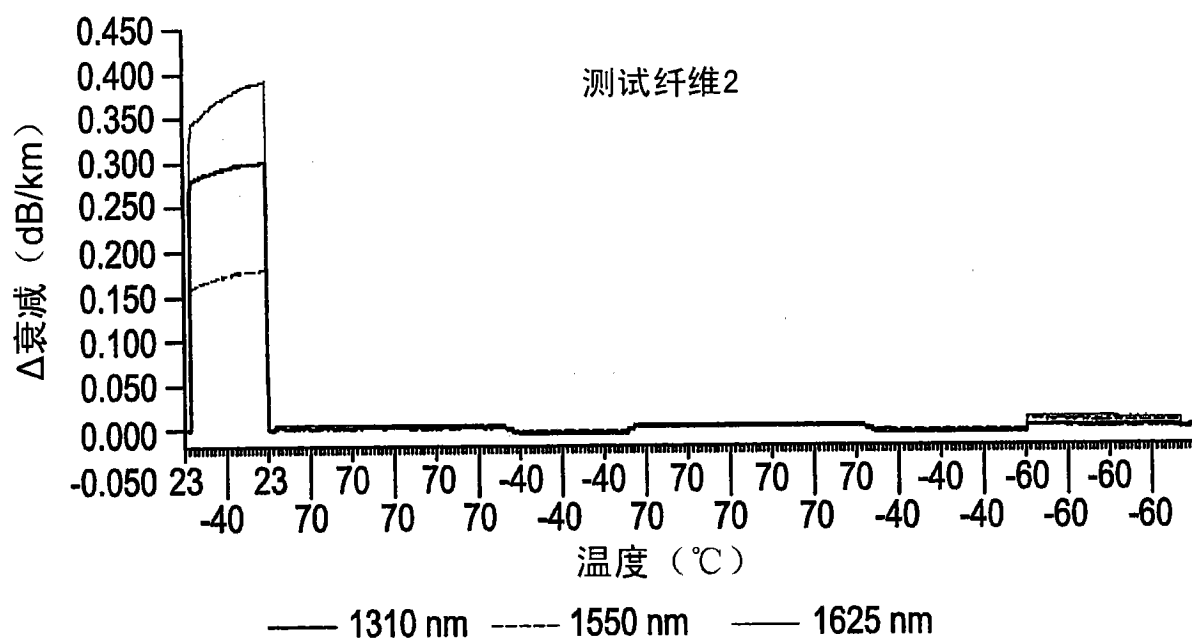


图 7

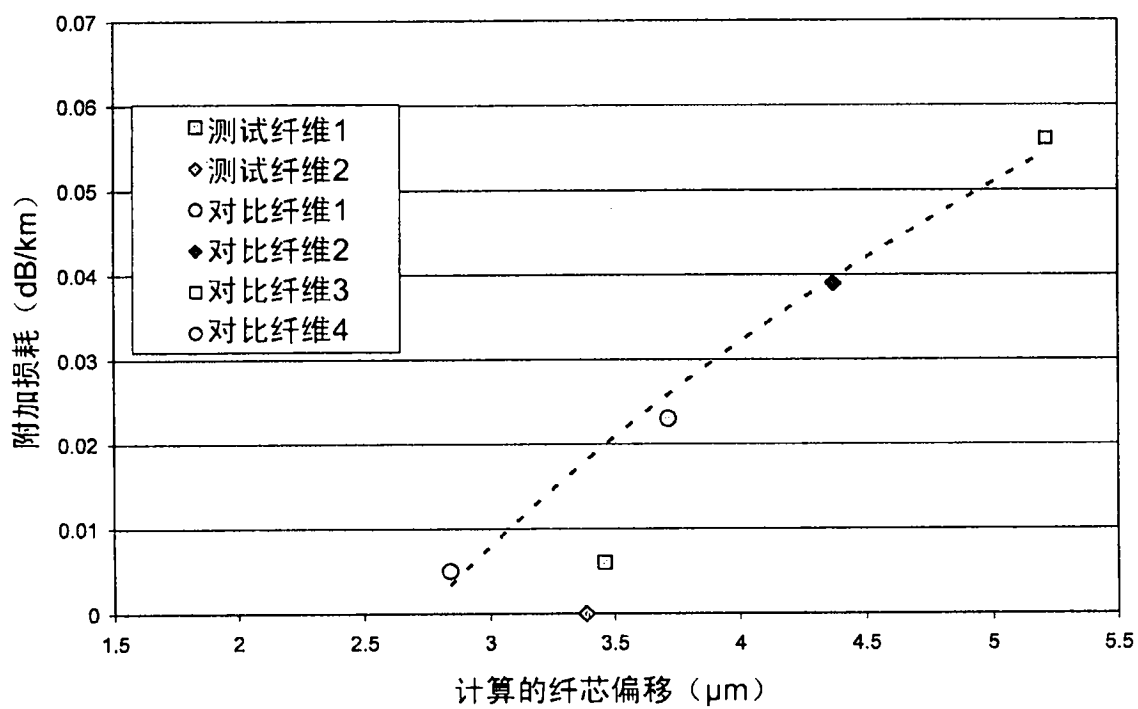


图 8