



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 807 T2** 2005.11.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 007 490 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 807.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NL98/00464**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 939 023.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/008975**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **25.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.11.2005**

(51) Int Cl.7: **C03C 25/32**

(30) Unionspriorität:

23544997 **15.08.1997** **JP**

(73) Patentinhaber:

**DSM IP Assets B.V., TE Heerlen, NL; JSR Corp.,
Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**ISHIKAWA, Miyuki, Ibaraki 300, JP; KOMIYA, Zen,
Ibaraki 305, JP; UKACHI, Takashi, Ibaraki 300-12,
JP**

(54) Bezeichnung: **BESCHICHTETE OPTISCHE FASER UND STRALUNGSHÄRTBARE HARZZUSAMMENSETZUNG**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Harzzusammensetzung und insbesondere eine strahlungshärtbare Harzzusammensetzung, die als Beschichtungsmaterial für Substrate, insbesondere optische Fasern, geeignet ist.

[0002] Optische Fasern, insbesondere optische Glasfasern, sind zerbrechlich und werden leicht beschädigt und deshalb werden diese mit einem Beschichtungsmaterial beschichtet. Im Stand der Technik wurden verschiedene Arten von Beschichtungen als Beschichtungsmaterial beschrieben. Im Allgemeinen werden zur Beschichtung optischer Fasermaterialien zwei Beschichtungen angewandt: Eine relativ weiche Primärbeschichtung und eine vergleichsweise harte Sekundärbeschichtung. Beispielsweise beschreiben die WO 96/17000, die EP 0 336 653 A2 und die GB 2163755 Primärbeschichtungszusammensetzungen, während die EP 0 301 733 A1 eine Sekundärbeschichtung beschreibt. Alternativ beschreibt die EP 0 111 280 A1 eine Beschichtung, welche die Eigenschaften einer Primär- und einer Sekundärbeschichtung in einer einzigen Beschichtung zu vereinigen versucht. Darüber hinaus sind häufig in einer zusätzlichen Matrix- oder Gummibeschichtung Faseranordnungen enthalten. Solche Beschichtungen wurden in der WO 97/19898 und der WO 98/32780 beschrieben.

[0003] Die Eigenschaften, insbesondere der Elastizitätsmodul und dergleichen, eines Beschichtungsfilms, der z.B. aus einem UV-härtbaren Harz hergestellt ist, haben einen großen Einfluss auf die Übertragungsleistungen optischer Fasern. Wenn die optischen Fasern mit einem Primärbeschichtungsmaterial beschichtet sind, das einen hohen Elastizitätsmodul aufweist, nimmt der Übertragungsverlust der optischen Fasern aufgrund eines hohen Lateraldrucks zu. Ein Material mit einem niedrigen Elastizitätsmodul ist deshalb als Primärbeschichtungsmaterial bevorzugt. Herkömmliche Beschichtungsmaterialien mit einem niedrigen Elastizitätsmodul weisen jedoch die Nachteile auf, dass diese Materialien im Allgemeinen eine geringe Reißfestigkeit aufweisen und daher brüchig sind. Insbesondere ist es bevorzugt, dass der Elastizitätsmodul des Primärbeschichtungsmaterials für optische Fasern $0,15 \text{ kg/mm}^2$ oder weniger beträgt, angegeben als Sekantenmodul gemäß JIS K7127, um einen hohen Lateraldruck zu absorbieren. Die Reißfestigkeit gehärteter Produkte mit einem solchen niedrigen Elastizitätsmodul weist jedoch einen niedrigen Wert von $0,15 \text{ kg/mm}^2$ oder weniger, angegeben als Reißfestigkeit gemäß JIS K7127, auf. Diese Produkte weisen folglich nur eine schlechte Praxiseignung auf.

[0004] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer strahlungshärtbaren Harzzusammensetzung, die zur Verwendung als Substratbeschichtungsmaterial, insbesondere als Beschichtungsmaterial für optische Fasern, geeignet ist, und insbesondere als Primärbeschichtungsmaterial für optische Fasern, das eine hohe Reißfestigkeit aufweist, während es einen niedrigen Elastizitätsmodul zeigt.

[0005] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung eine beschichtete optische Faser bereit, die eine Beschichtung mit einer Reißfestigkeit von mehr als $0,15 \text{ kg/mm}^2$ und einen Sekantenmodul von $0,15 \text{ kg/mm}^2$ oder weniger aufweist.

[0006] Ferner stellt die vorliegende Erfindung eine strahlungshärtbare Harzzusammensetzung bereit, umfassend:

- (A) Eine Polymerzusammensetzung, weiche ein oder mehrere Polyetherpolyolurethanbasierende Polymere mit im Durchschnitt 1,2 oder mehr polymerisationsfähigen ungesättigten Gruppen in einem Molekül und einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 3000 bis 30000 aufweist,
- (B) ein polyfunktionelles Monomer mit zwei oder mehr polymerisationsfähigen ungesättigten Gruppen,
- (C) ein Monomer mit einer polymerisationsfähigen ungesättigten Gruppe und
- (D) einen strahlungsaktiven Initiator, wobei die strahlungshärtbare Zusammensetzung mit

[0007] Ultraviolettstrahlung an Luft bei einer Dosis von 1 J/cm^2 bestrahlt wird, so dass ein gehärtetes Produkt mit einer Dicke von $200 \mu\text{m}$, einem Sekantenmodul von $0,15 \text{ kg/mm}^2$ oder weniger und einer Reißfestigkeit von mehr als $0,15 \text{ kg/mm}^2$ bereitgestellt wird.

[0008] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird nachstehend mittels einer bevorzugten Ausführungsform detailliert erläutert. In dieser Beschreibung beziehen sich bestimmte Begriffe, falls nichts anderes angegeben ist, auf bestimmte chemische Gruppen und Verbindungen. Diese Begriffe sind nachstehend definiert.

[0009] „(Meth)acrylsäure“ bezieht sich auf substituierte und unsubstituierte Acrylsäure, Methacrylsäure und Gemische davon, wobei unsubstituierte (Meth)acrylsäure bevorzugt ist.

[0010] „(Meth)acryloylgruppe“ bezieht sich auf eine substituierte und unsubstituierte Acryloylgruppe, Methacryloylgruppe und Gemische davon, wobei eine unsubstituierte (Meth)acryloylgruppe bevorzugt ist.

[0011] „(Meth)acrylat“ bezieht sich auf substituiertes und unsubstituiertes Acrylat, Methacrylat und Gemische davon, wobei unsubstituiertes (Meth)acrylat bevorzugt ist.

Komponente (A)

[0012] Die Komponente (A) ist eine Polymerzusammensetzung, die ein oder mehrere Polyetherpolyolurethan-basierende Polymere (mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 3000 bis 30000) derart aufweist, dass die gesamten vorliegenden Polymere im Durchschnitt 1,2 oder mehr polymerisationsfähige ungesättigte Gruppen pro Molekül aufweisen. Die polymerisationsfähige ungesättigte Gruppe in der vorliegenden Beschreibung ist eine radikalisch polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe, die z.B. (Meth)acryloyl- und (Meth)acrylatgruppen umfasst. Die durchschnittliche Anzahl polymerisierbarer ungesättigter Gruppen pro Polymermolekül in der Polymerzusammensetzung, die für die Komponente (A) ausgewählt wird, beträgt 1,2 oder mehr, vorzugsweise 1,2 bis 4 und insbesondere 1,5 bis 2,5. Die Anzahl der polymerisierbaren ungesättigten Gruppen, die in jedem Molekül des Polymers enthalten sein kann, beträgt 1 oder zwei oder mehr. Es ist jedoch erforderlich, dass die durchschnittliche Anzahl der polymerisierbaren ungesättigten Gruppen in der gesamten Komponente (A) 1,2 oder mehr pro Molekül beträgt. Wenn die durchschnittliche Anzahl der polymerisierbaren ungesättigten Gruppen weniger als 1,2 pro Molekül beträgt, wird nur eine unzureichende Härtung der Zusammensetzung erhalten. Wenn die durchschnittliche Anzahl andererseits zu hoch ist, wird eine übermäßige Vernetzung verursacht, wodurch das gehärtete Produkt zur Brüchigkeit neigt.

[0013] Das Molekulargewichts-Zahlenmittel des Polymers beträgt 3000 bis 30000 und vorzugsweise 5000 bis 20000. Wenn das Molekulargewichts-Zahlenmittel weniger als 3000 beträgt, nimmt die Dehnung des resultierenden gehärteten Produkts ab, wodurch die Zähigkeit leicht abnehmen kann und eine Tendenz dahingehend besteht, dass ein Übertragungsverlust einer optischen Faser erzeugt wird, wenn die Zusammensetzung als Beschichtungsmaterial für optische Fasern verwendet wird. Wenn das Molekulargewichts-Zahlenmittel andererseits 30000 übersteigt, wird die Viskosität der resultierenden Zusammensetzung zu hoch, was eine einfache Handhabung der Zusammensetzung schwierig macht.

[0014] Die Polymere, die in der Polymerzusammensetzung der Komponente (A) enthalten sind, umfassen diejenigen, die zwei oder mehr Urethanbindungen und vorzugsweise 2 bis 10 Urethanbindungen enthalten. Wenn die Anzahl der Urethanbindungen weniger als 2 beträgt, nimmt die Zähigkeit des resultierenden gehärteten Produkts ab, was zu einer Tendenz dahingehend führt, dass ein Übertragungsverlust einer optischen Faser erzeugt wird, wenn die Zusammensetzung als Beschichtungsmaterial für optische Fasern verwendet wird.

[0015] In der Polymerzusammensetzung, welche die Komponente (A) ist, gelten bezüglich der Anzahl der polymerisierbaren ungesättigten Gruppen, der Anzahl der Urethanbindungen und des Molekulargewichts-Zahlenmittels die vorstehend genannten Beschränkungen. Die Hauptkette geeigneter Polymere sollte jedoch mindestens ein Polyetherpolyol umfassen. Das Polyetherpolyolurethan-basierende Polymer kann entweder einzeln oder in einer Kombination mit vielen verschiedenen Polymergrundgerüsten verwendet werden, einschließlich einem Polyesterpolyolurethan-basierenden Polymer, einem Polycaprolactonpolyolurethan-basierenden Polymer oder dergleichen. Entweder die gesamte Komponente (A) oder ein Teil der Komponente (A) kann ein Polyetherpolyolurethan-basierendes Polymer sein.

[0016] Das Polymer, das als Komponente (A) verwendet wird, welche aus einem Polyetherpolyolurethan-basierenden Polymer als Grundstruktur zusammengesetzt ist, wird durch Umsetzen von (a) einem Polyetherpolyol (nachstehend als „Polyetherpolyol (a)“ bezeichnet), das durch eine Ringöffnungsreaktion eines Alkylenoxids erhalten wird, (b) einem Polyisocyanat (nachstehend als „Polyisocyanat (b)“ bezeichnet) und (c) einer Verbindung (nachstehend als „Verbindung (c)“ bezeichnet), die sowohl aktiven Wasserstoff, der mit der Isocyanatgruppe reagieren kann, als auch eine polymerisationsfähige ungesättigte Gruppe enthält, erzeugt.

[0017] Das vorstehend genannte Polyetherpolyol (a) ist ein Polyol, das eine Polyoxyalkylenstruktur aufweist, die aus einer Polyoxyalkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen als Wiederholungseinheit zusammengesetzt ist, wobei es sich vorzugsweise um ein Diol handelt.

[0018] Beispiele für Dirole, welche die vorstehend genannte Polyoxyalkylenstruktur aufweisen, sind Polyglykolverbindungen wie z.B. Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polytetramethylenglykol, Polyheptamethylenglykol, Polyhexamethylenglykol, Polydecamethylenglykol und dergleichen, sowie Polyetherdirole, die durch

eine Ringöffnungscopolymerisation von zwei oder mehr ionisch polymerisierbaren cyclischen Verbindungen erhalten werden.

[0019] Beispiele für ionisch polymerisierbare cyclische Verbindungen umfassen cyclische Ether wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Buten-1-oxid, Isobutenoxid, 3,3-Bischlormethyloxetan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran, Dioxan, Trioxan, Tetraoxan, Cyclohexenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat, Allylglycidylether, Allylglycidylcarbonat, Butadienmonoxid, Isoprenmonoxid, Vinyloxetan, Vinyltetrahydrofuran, Vinylcyclohexenoxid, Phenylglycidylether, Butylglycidylether und Glycidylbenzoat, mit cyclischen Ethern wie z.B. Ethylenoxid und Tetrahydrofuran.

[0020] Auch Polyetherdiele, die durch eine Ringöffnungscopolymerisation der vorstehend genannten ionisch polymerisierbaren cyclischen Verbindung mit einem cyclischen Imin wie z.B. Ethylenimin oder dergleichen erzeugt werden, ein cyclisches Lacton wie z.B. p-Propiolacton oder Glycolsäurelactid oder dergleichen, oder ein cyclisches Siloxan wie z.B. Dimethylcyclopolysiloxan oder dergleichen können verwendet werden.

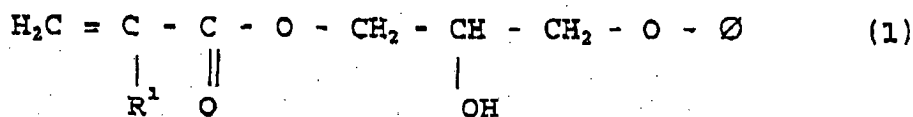
[0021] Beispiele für die spezifischen Kombinationen von zwei oder mehr ionisch polymerisierbaren cyclischen Verbindungen umfassen Kombinationen von Tetrahydrofuran und Propylenoxid, Tetrahydrofuran und 2-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuran und 3-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuran und Ethylenoxid, und Propylenoxid und Ethylenoxid. Zwei oder mehr ionisch polymerisierbare cyclische Verbindungen können in dem resultierenden Ringöffnungspolymer statistisch kombiniert sein.

[0022] Die vorstehend genannten Dirole mit einer Polyoxyalkylenstruktur sind beispielsweise unter den Marken PTMG1000, PTMG2000 (von Mitsubishi Chemical Corp. hergestellt), PPG1000, PPG2000, EXCENOL2020, EXCENOL1020 (von Asahi Oline Co., Ltd. hergestellt), PEG1000, Unisafe DC1100, Unisafe DC1800 (von Nippon Oil and Fats Co., Ltd. hergestellt), PPTG2000, PPTG1000, PTG400, PTGL2000 (von Hologaya Chemical Co., Ltd. hergestellt) und dergleichen erhältlich.

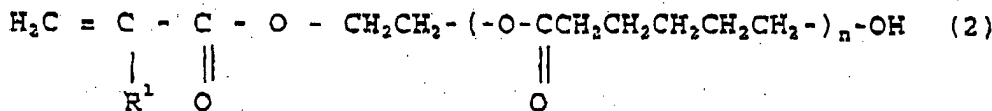
[0023] Bei der vorstehend genannten Herstellung kann bzw. können ein Diol ohne Polyoxyalkylenstruktur und/oder ein Diamin in einer Kombination mit dem Polyetherpolyol (a) verwendet werden. Beispiele für ein Diol ohne Polyoxyalkylenstruktur sind ein Polyesterdiol, ein Polycaprolactondiol, ein Polycarbonatdiol und dergleichen. Beispiele für ein Polyesterdiol umfassen Polyesterdiole, die durch Umsetzen eines mehrwertigen Alkohols wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Tetramethylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol oder 1,4-Cyclohexandimethanol mit einer mehrbasigen Säure wie z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure oder dergleichen erhalten werden. Beispiele für ein Polycaprolactondiol umfassen Polycaprolactondiole, die durch Umsetzen eines ϵ -Caprolactondiols mit einem Diol wie z.B. Ethylenglykol, Tetramethylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Butandiol oder dergleichen erhalten werden. Beispiele für das Polycarbonatdiol sind ein Polycarbonatdiol von Polytetrahydrofuran, ein Polycarbonat von 1,6-Hexandiol oder dergleichen. Diese Polycarbonatdiole sind unter den Marken DN-980, DN-981, DN-982, DN-983 (von Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd. hergestellt), PC-8000 (von PPG in den USA hergestellt) und dergleichen erhältlich. Beispiele für das Diamin sind Diamine wie z.B. Ethylendiamin, Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Diamine, die ein Heteroatom umfassen, und Polyetherdiamine.

[0024] Das vorstehend genannte Polyisocyanat (b) ist eine Verbindung, die 2 bis 6 Isocyanatgruppen enthält, wobei Diisocyanate bevorzugt sind. Spezifische Beispiele des Polyisocyanats (b) umfassen 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,3-Xyloldiisocyanat, 1,4-Xyloldiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethylphenylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Methylenbis(4-cyclohexylisocyanat), hydriertes Diphenylmethandiisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat, Bis(2-isocyanatoethyl)fumarat, 6-Isopropyl-1,3-phenyldiisocyanat, 4-Diphenylpropandiisocyanat und Lysindiisocyanat.

[0025] Die vorstehend genannte Verbindung (c) mit einem aktiven Wasserstoff und einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe kann z.B. Verbindungen des (Meth)acryl-Typs mit mindestens einer Hydroxylgruppe umfassen. Spezielle Beispiele der Verbindung (c) umfassen 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyoctyl(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Glycerindi(meth)acrylat, Dipentaerythritmonohydroxypenta(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, 4-Hydroxycyclohexyl(meth)acrylat, 1,6-Hexandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Trimethylolethandi(meth)acrylat und (Meth)acrylate der folgenden Formeln (1) und (2):



worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,



worin R¹ die vorstehend angegebene Bedeutung hat und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist. Ein bevorzugtes Beispiel für diese Gruppen ist 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat.

[0026] Das Polymer (A) kann durch Umsetzen mindestens eines Polyether-basierenden Polyols (a) mit mindestens einem Polyisocyanat (b) und mindestens einer Verbindung (c) gemäß Verfahren und in Anteilen hergestellt werden, die für die Durchführung solcher Reaktionen bekannt sind. Bezüglich der Polymer (A)-Bildungsreaktion des Polyetherpolyols (a) mit dem Polyisocyanat (b) und der Verbindung (c) ist es beispielsweise, wenn eine Diolverbindung mit einer Diisocyanatverbindung und einer Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe umgesetzt wird, bevorzugt, einen Urethanisierungskatalysator wie z.B. Kupfernaphthanat, Cobaltnaphthanat, Zinknaphthanat, Dibutylzinn-dilaurat, Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 2,6,7-Trimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan oder dergleichen in einer Menge von 0,01 bis 1 Gewichtsteil pro 100 Teile der Gesamtmenge der Reaktionskomponenten zu verwenden. Diese Reaktion kann bei einer beliebigen geeigneten Temperatur durchgeführt werden, wobei diese Reaktion typischerweise bei einer Temperatur von 10 bis 90°C und vorzugsweise von 30 bis 80°C durchgeführt wird.

[0027] Die Komponente (A) kann entweder vollständig aus Polyetherpolyolurethan-basierenden Polymeren zusammengesetzt sein oder Polyetherpolyolurethan-basierende Polymere als Hauptkomponente sowie andere Polymere, die der Komponente (A) entsprechen, umfassen. Beispiele für diese anderen Polymere, die in die Kategorie der Komponente (A) fallen, umfassen Polyesterpolyolurethan-basierende Polymere, Polycaprolactonpolyolurethanbasierende Polymere und dergleichen. Wenn das Polyetherpolyolurethan-basierende Polymer in einer Kombination mit den anderen Polymeren verwendet wird, beträgt der Anteil der Polyalkylenstruktur in der Komponente (A) vorzugsweise mindestens 50, jedoch nicht mehr als 98 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 60, jedoch nicht mehr als 93 Gew.-% und insbesondere mindestens 70, jedoch nicht mehr als 90 Gew.-%. Wenn der Anteil der Polyoxyalkylenstruktur in der Komponente (A) zu klein ist, nimmt der Elastizitätsmodul des resultierenden gehärteten Produkts bei einer niedrigeren Temperatur wie z.B. 0°C oder weniger zu, was zu einer Tendenz dahingehend führt, dass ein Übertragungsverlust einer optischen Faser verursacht wird, wenn die Zusammensetzung als Beschichtungsmaterial für optische Fasern verwendet wird.

[0028] Die Anteilsmenge des Polymers der Komponente (A) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt im Allgemeinen 25 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%. Wenn der Anteil der Komponente (A) zu klein ist, nimmt die Dehnung des resultierenden gehärteten Produkts aus der Zusammensetzung ab, wohingegen dann, wenn der Anteil zu groß ist, die Viskosität der Zusammensetzung zunimmt, wodurch eine Tendenz dahingehend besteht, dass die Handhabungseigenschaften beeinträchtigt werden.

Komponente (B)

[0029] Das polyfunktionelle Monomer, das als Komponente (B) in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, enthält zwei oder mehr, im Allgemeinen 2 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 6 polymerisierbare ungesättigte Gruppen. Es ist bevorzugt, als polymerisierbare ungesättigte Gruppe eine (Meth)acryloylgruppe zu verwenden.

[0030] Um zu ermöglichen, dass die gehärtete Beschichtungszusammensetzung eine hohe Reißfestigkeit erreicht, während ein niedriger Elastizitätsmodul beibehalten wird, wird das polyfunktionelle Monomer vorzugsweise ein vergleichsweise niedriges Molekulargewicht aufweisen, insbesondere 800 oder weniger, vorzugsweise 100 bis 800 und mehr bevorzugt 150 bis 600. Bevorzugte Beispiele eines solchen polyfunktionellen Monomers umfassen Di-, Tri- und Tetra(meth)acrylate, wobei Di- und Tri(meth)acrylate bevorzugt sind und diejenigen mit einem Mw von 800 oder weniger ganz besonders bevorzugt sind, wie z.B. Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat,

Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,9-Nonandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantrioxyethyl(meth)acrylat, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratdi(meth)acrylat, Tricyclodecandimethanol-di(meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat, das durch Zugeben eines (Meth)acrylats zu dem Diglycidylether von Bisphenol A erzeugt wird, und 3-Methyl-1,5-pentandioldiacrylat. Von diesen Verbindungen umfassen ganz besonders bevorzugte polyfunktionelle Monomere 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropanalkoxytriacrylat und Tricyclodecandimethanol-diacrylat. Diese Monomere als Komponente (B) können entweder einzeln oder in Kombinationen von zwei oder mehr verwendet werden.

[0031] Diese polyfunktionellen Monomere sind z.B. unter den Marken HDDA, L-C9A (von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. hergestellt), Yupimer UV, SA1002, SA2007 (von Mitsubishi Chemical Corp. hergestellt), 3-EGA, 14-EGA (von Kyoeisha Co., Ltd. hergestellt), PHOTOMER4149 (Sun Nopco Co., Ltd.), Viscoat 700 (von Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd. hergestellt), KAYARAD R-604, DPCA-20, 30, 60, 120, HX-620, D-310, 330 (von Nippon Kayaku Co., Ltd. hergestellt), Aronix M-210, 215, 315, 325 (von Toagosei Co., Ltd. hergestellt), A-MPD (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) und dergleichen erhältlich.

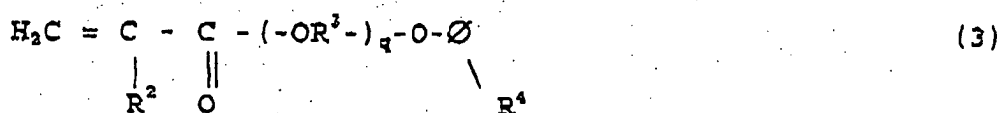
[0032] Es ist bevorzugt, dass die polyfunktionellen Monomere der Komponente (B) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-% vorliegen. Wenn die Menge der Komponente (B) zu klein ist, nimmt die Reißfestigkeit des resultierenden gehärteten Produkts ab, wohingegen dann, wenn die Menge zu groß ist, der Elastizitätsmodul des gehärteten Produkts übermäßig hoch ist und die Dehnung des gehärteten Produkts abnimmt, was zeigt, dass eine solche Zusammensetzung als Primärbeschichtungsmaterial für optische Fasern nicht geeignet ist.

Komponente (C)

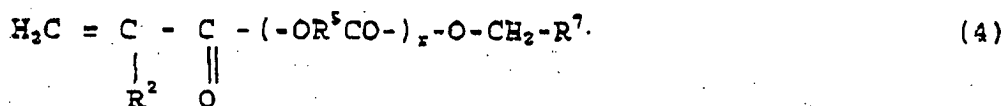
[0033] Monomere, die eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe enthalten und die als Komponente (C) in der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung geeignet sind, umfassen z.B. Monomere, die nur eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe enthalten, wie z.B. eine Vinylgruppe, und ein Molekulargewicht von 1000 oder weniger und vorzugsweise von 70 bis 800 aufweisen. Obwohl es bezüglich der Art der polymerisierbaren Vinylgruppe keine speziellen Beschränkungen gibt, ist es bevorzugt, dass als polymerisierbare Vinylgruppe eine (Meth)acryloylgruppe, eine N-Vinylgruppe, eine (Meth)acrylamidgruppe, eine Vinylethergruppe, eine Vinylestergruppe oder dergleichen enthalten ist. Von diesen Gruppen ist eine (Meth)acryloylgruppe bevorzugt.

[0034] Die Komponente (C) wirkt in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als reaktives Verdünnungsmittel und es ist daher bevorzugt, dass die Komponente (C) bei 25°C flüssig ist. Die Arten und Mengen der Verbindungen, die als Komponente (C) verwendet werden, werden so eingestellt, dass die Viskosität der Zusammensetzung und der Elastizitätsmodul des resultierenden gehärteten Produkts gesteuert werden. Wenn die Komponente (C) aus einer Mehrzahl von Verbindungen zusammengesetzt ist, sind die ausgewählten Verbindungen vorzugsweise Flüssigkeiten, wenn sie gemischt werden, und führen zu einem Gemisch, das bei 25°C flüssig ist.

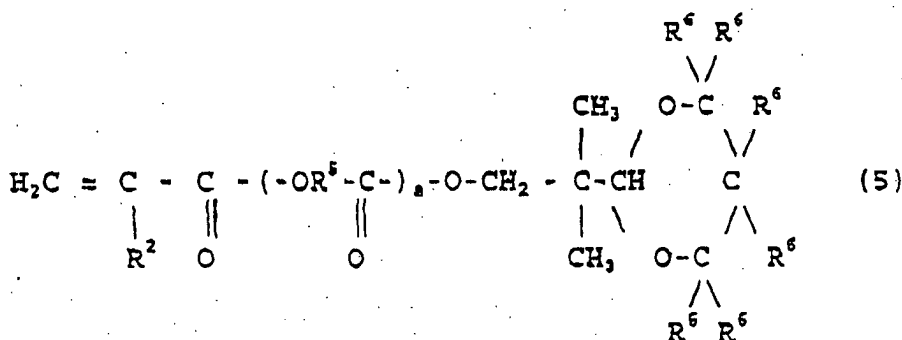
[0035] Spezielle Beispiele geeigneter Monomere zur Verwendung als Komponente (C) umfassen 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Isodecyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Butoxyethyl(meth)acrylat, Ethoxydiethylenglykol(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Polypropylenglykolmono(meth)acrylat, Methoxyethylenglykol(meth)acrylat, Ethoxyethyl(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglykol(meth)acrylat, Methoxypolypropylenglykol(meth)acrylat, Dicyclopentadienyl(meth)acrylat, Dicyclopentanyl(meth)acrylat, Dicyclopentenyl(meth)acrylat, Tricyclodecanyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat, Diacetone(meth)acrylamid, Isobutoxymethyl(meth)acrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformaldehyd, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, t-Octyl(meth)acrylamid, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 7-Amino-3,7-dimethyloctyl(meth)acrylat, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N,N'-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, (Meth)acryloylmorpholin, Hydroxybutylvinylether, Laurylvinylether, Cetylvinylether, Vinylether wie z.B. 2-Ethylhexylvinylether, Maleate, Fumarate und die Verbindungen der nachstehenden Formeln (3) bis (5):



worin R² ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R³ unabhängig eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 und vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, R⁴ an den aromatischen Ring (Ø) gebunden ist und ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 und vorzugsweise 1 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellt und q eine ganze Zahl von 0 bis 12 und vorzugsweise 1 bis 8 ist,



worin R² die vorstehend angegebene Bedeutung hat, R⁵ unabhängig eine Alkylengruppe mit 2 bis 8 und vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt und r eine ganze Zahl von 1 bis 8 und vorzugsweise 1 bis 4 ist und R⁷ eine Tetrahydrofurylgruppe darstellt,



worin R² und R⁵ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, s eine ganze Zahl von 1 bis 15 ist und jedes R⁶ unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt.

[0036] Beispiele für Verbindungen der Formel (3) sind Nonylphenol-EO-modifiziertes (8 mol) Acrylat, Phenol-EO-modifiziertes (4 mol) Acrylat, Nonylphenol-EO-modifiziertes (4 mol) Acrylat, Nonylphenol-PO-modifiziertes (2,5 mol) Acrylat, Nonylphenol-EO-modifiziertes (1 mol) Acrylat und Phenol-EO-modifiziertes (2 mol) Acrylat.

[0037] Die vorstehend als Beispiele genannten Verbindungen können unabhängig oder in Kombinationen von zwei oder mehr verwendet werden.

[0038] Von den vorstehend als Beispiele angegebenen Verbindungen umfassen bevorzugte Verbindungen zur Verwendung als Komponente (C) N-Vinylactame wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-ε-caprolactam (nachstehend als „N-Vinylcaprolactam“ bezeichnet) und dergleichen. Es ist bevorzugt, dass die Komponente (C), bezogen auf die Komponente (C), N-Vinylcaprolactam im Bereich von 3 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise von 3 bis 15 Gew.-% umfasst.

[0039] Es ist bevorzugt, dass die Komponente (C) eine Verbindung mit einer alicyclischen Struktur enthält, da das resultierende gehärtete Produkt dann eine Wasserbeständigkeit, Heißwasserbeständigkeit, Säurebeständigkeit, Alkalibeständigkeit und dergleichen sowie eine verbesserte Langzeitverlängbarkeit aufweist. Beispiele für ein solches Monomer mit einer alicyclischen Struktur, insbesondere für alicyclische (Meth)acrylatverbindungen, umfassen Isobornyl(meth)acrylat, Dicyclopentenyl(meth)acrylat, Tricyclodecanyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Tricyclodecandimethanoldi(meth)acrylat und dergleichen. Von diesen Verbindungen sind Isobornylacrylat und Tricyclodecandimethanoldiacrylat bevorzugt.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente (C) eine Kombination aus N-Vinylactamen und einer Verbindung mit einer alicyclischen Struktur.

[0041] Monomere, die zur Verwendung in der Komponente (C) geeignet sind, sind beispielsweise unter den Marken Aronix M-102, M-111, M-113, M-114, M-117 (von Toagosei Co., Ltd. hergestellt), KAYARAD TC110S, R629, R644 (von Nippon Kayaku Co., Ltd. hergestellt), Viscoat 3700 (Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.) und dergleichen erhältlich.

[0042] Es ist bevorzugt, dass die Komponente (C) in einer Menge von 20 bis 70 Gew.-% und vorzugsweise von 25 bis 55 Gew.-% bezogen auf die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorliegt.

Komponente (D)

[0043] Beispiele für strahlungsaktive Initiatoren, die als Komponente (D) in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Xanthon, Fluorenon, Benzaldehyd, Fluoren, Anthrachinon, Triphenylamin, Carbazol, 3-Methylacetophenon, 4-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Diaminobenzophenon, Michler's Keton, Benzoinpropylether, Benzoinethylether, Benzylmethylketal, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Thioxanthon, Diethylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und dergleichen. Diese Verbindungen können entweder einzeln oder in Kombinationen von zwei oder mehr verwendet werden. Von diesen Verbindungen sind 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon bevorzugt.

[0044] Beispiele für käufliche Produkte, die zur Verwendung als Komponente (D) geeignet sind, umfassen Irgacure 184, 651, 500, 907 (von Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. hergestellt), Lucirin LR8728, Lucirin LR8953X (von BASF hergestellt), Darocur E1116, 1173 (von Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. hergestellt) und Ubecryl P36 (von UCB Co. hergestellt).

[0045] Die Komponente (D) kann einen oder mehrere strahlungsaktive Initiatoren umfassen. Der Anteil der Komponente (D) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0046] Je nach den Anforderungen der jeweiligen Anwendung kann zusätzlich zu den strahlungsaktiven Initiatoren, die als Komponente (D) vorliegen, auch ein Photoinitiator verwendet werden. Geeignete Beispiele für Photoinitiatoren sind Triethylamin, Diethylamin, N-Methyldiethanolamin, Ethanolamin, 4-Dimethylaminobenzoessäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, Isoamyl-4-dimethylaminobenzoat und dergleichen. Diese Verbindungen sind z.B. unter den Marken Ubecryl P102, 103, 104, 105 (von UCB Co. hergestellt) und dergleichen erhältlich.

Andere Komponenten

[0047] Darüber hinaus kann es abhängig von den speziellen Anforderungen der Endanwendung der Zusammensetzung bevorzugt sein, Bestandteile zusätzlich zu den Komponenten (A) bis (D) zu verwenden. Typische Beispiele für solche zusätzlichen Bestandteile sind Antioxidationsmittel, UV-Absorptionsmittel, Lichtstabilisatoren, Silanhaftvermittler, Alterungsverhinderungsmittel, thermische Polymerisationsinhibitoren, Egalisierungsmittel, Farbmittel, oberflächenaktive Mittel, Konservierungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Lösungsmittel, Füllstoffe, Benetzbarkeitsverbesserer, Beschichtungsoberflächenverbesserer und dergleichen. Beispiele für Antioxidationsmittel sind Antioxidationsmittel des Phenoltyps, Antioxidationsmittel des organischen Schwefeltyps und dergleichen. Diese Antioxidationsmittel sind z.B. unter den Marken Irganox 1010, 1035, 1076, 1222 (von Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. hergestellt) und dergleichen erhältlich.

[0048] Beispiele für UV-Absorptionsmittel sind UV-Absorptionsmittel des Benzotriazol-Typs und dergleichen. Beispiele für käufliche Produkte, die als UV-Absorptionsmittel verwendet werden, umfassen Tinuvin P, 234, 320, 326, 327, 328, 213 (von Ciba-Geigy hergestellt), Sumisorb 110, 130, 140, 220, 250, 300, 320, 340, 350, 400 (von Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd. hergestellt) und dergleichen.

[0049] Beispiele für Lichtstabilisatoren sind Lichtstabilisatoren des gehinderten Amintyps und dergleichen. Beispiele für käufliche Lichtstabilisatorprodukte umfassen Tinuvin 292, 144, 622LD (von Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. hergestellt), Sanol LS-770, 765, 292, 2626, 1114, 744 (von Sankyo Chemical Co. hergestellt) und dergleichen.

[0050] Beispiele für Verbindungen, die als Silanhaftvermittler verwendet werden, umfassen γ -Aminopropyltriethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und käufliche Produkte wie z.B. SH6062, SZ6030 (von Toray-Dow Corning Silicone Co. hergestellt), KBE903, KBM803 (von Shin-Etsu Silicone Co., Ltd. hergestellt) und dergleichen. Beispiele für Alterungsverhinderungsmittel sind Alterungsverhinderungsmittel des Phenoltyps, des Allylamintyps und des Ketonamintyps. Beispiele für käufliche Alterungsverhinderungsmittelprodukte umfassen Antigene W, S, P, 3C, 6C, RD-G, FR, AW (von Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd. hergestellt) und dergleichen.

[0051] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann durch Formulieren der vorstehend genannten Komponenten (A) bis (D) und der Komponenten, die gegebenenfalls zugesetzt werden, in den jeweiligen vorgeschriebenen erforderlichen Mengen hergestellt werden.

[0052] Die Viskosität der resultierenden Zusammensetzung bei 25°C beträgt vorzugsweise 1000 bis 20000 cP und mehr bevorzugt 1500 bis 15000 cP, um ein hervorragendes Beschichtungsvermögen auf optischen Fasern sicherzustellen.

[0053] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist strahlungshärtbar, so dass sie durch Aussetzen gegenüber einer geeigneten Strahlung gehärtet werden kann. Dabei umfassen die Strahlungsquellen Infrarotlicht, sichtbare Strahlung, Ultraviolettlicht, α -Strahlen, β -Strahlen, γ -Strahlen und dergleichen. Wenn die Zusammensetzung gehärtet wird, wie z.B. durch Aussetzen gegenüber Ultraviolettlicht, kann sie bei einer Dosis von 2 bis 2000 mJ/cm², vorzugsweise von 50 bis 200 mJ/cm² gehärtet werden.

Anwendungen

[0054] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist für viele Anwendungen geeignet, einschließlich z.B. als Anstrichmittel, Oberflächenenerneuerungsmaterial, Druckfarbe und Beschichtungsmaterial für Substrate, insbesondere für optische Fasern.

[0055] Von den gehärteten Produkten, die durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht bei einer Dosis von 1 J/cm² an Luft erzeugt werden, werden diejenigen mit einer gehärteten Beschichtung mit einer Dicke von 200 μ m mit einem Sekantenmodul (gemäß JIS K7127) von 0,15 kg/mm² oder weniger, mehr bevorzugt von 0,1 bis 0,05 kg/mm², und einer Reißfestigkeit (gemäß JIS K7127) von mehr als 0,15 kg/mm², mehr bevorzugt von 0,25 kg/mm² bis 0,50 kg/mm², bevorzugt als Primärbeschichtung für optische Fasern verwendet, da diese Produkte einen geeigneten Elastizitätsmodul und eine hervorragende Reißfestigkeit aufweisen, wenn sie als Primärbeschichtung für optische Fasern verwendet werden. Um beschichtete optische Glasfasern mit guten Handhabungseigenschaften zu erhalten, ist es bevorzugt, die Glasfaser, die mit einer anhaftenden Primärbeschichtung beschichtet ist, weiter mit einer härteren Sekundärbeschichtung zu beschichten.

[0056] Eine Beschichtungsschicht aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann eine Dicke im Bereich von 5 bis 500 μ m, vorzugsweise von 15 bis 300 μ m aufweisen. Eine Primärbeschichtung für optische Glasfasern weist im Allgemeinen eine Dicke von etwa 30 μ m (15 bis 50 μ m) auf.

[0057] In einer bevorzugten Form der erfindungsgemäßen Zusammensetzung umfasst die Zusammensetzung die Komponenten (A), (B), (C) und (D) in Bereichen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, von 25 bis 75 Gew.-%, von 0,1 bis 10 Gew.-%, von 20 bis 70 Gew.-% bzw. von 0,1 bis 10 Gew.-%. Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen umfassen diejenigen mit einer Viskosität von 1000 bis 20000 bei 25°C. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird vorzugsweise zur Verwendung als Primärbeschichtung für optische Fasern angepasst.

Beispiele

[0058] Die vorliegende Erfindung wird detaillierter mittels Beispielen beschrieben, die nicht beschränkend aufzufassen sind. In den nachstehenden Beispielen steht „Teil(e)“ für „Gewichtsteil(e)“, falls nichts anderes angegeben ist.

Synthesebeispiel 1

Synthese eines Polymers für die Komponente (A)

[0059] 4,07 g Toluylendiisocyanat (das 97,5 Gew.-% oder mehr eines 2,4-Derivats und 2,5 Gew.-% oder we-

niger eines 2,6-Derivats umfasst), 59,3 g eines Ringöffnungscopolymers von Ethylenoxid und Tetrahydrofuran mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel (nachstehend als „Mn“ abgekürzt) von 4000, 0,02 g 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-kresol und 0,007 g Phenothiazin wurden in einen mit einem Rührer ausgestatteten Reaktionsbehälter eingebracht. Dieses Gemisch wurde unter Rühren mit Eis gekühlt, bis die Temperatur des Gemischs 10°C oder weniger betrug. Wenn die Temperatur 10°C oder weniger betrug, wurden dem Gemisch 0,08 g Dibutylzinn-dilaurat zugesetzt, worauf 2 Stunden gerührt wurde, während die Flüssigkeitstemperatur bei 20 bis 30°C gehalten wurde. Dann wurden 0,33 g γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (Marke: SH6062, von Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd. hergestellt), bei dem es sich um einen Silanhaftvermittler handelt, zugesetzt und das Gemisch wurde eine Stunde bei 40 bis 50°C gerührt. Nach beendetem Rühren wurden 1,15 g 2-Hydroxyethylacrylat zugesetzt und das resultierende Gemisch wurde 30 min bei einer Flüssigkeitstemperatur von 45 bis 55°C gerührt.

[0060] Als nächstes wurden 0,13 g Methanol der Reaktionslösung zugesetzt, die vier Stunden kontinuierlich bei 55 bis 60°C gerührt wurde. Die Reaktion wurde beendet, wenn die Menge des restlichen Isocyanats 0,1 Gew.-% oder weniger betrug, wobei ein flüssiges Urethanacrylatpolymer mit einem Mn von 8327 erhalten wurde, das der Komponente (A) entspricht.

Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0061] 10 g Laurylacrylat, 17 g Polyoxyethylenononylphenyletheracrylat (Marke: M113, von Toagosei Co., Ltd. hergestellt), 5 g N-Vinylcaprolactam, 0,8 g Irganox 1035 als Antioxidationsmittel, 2 g 2,4,6-Trimethylbenzoyldi-phenylphosphinoxid und 0,15 g Diethylamin wurden 65 g des im Synthesebeispiel 1 hergestellten flüssigen Urethanacrylatpolymers zugesetzt. Das Gemisch wurde gerührt, während die Temperatur bei 50 bis 60°C gehalten wurde, bis eine einheitliche und transparente Flüssigkeit hergestellt wurde, um eine Harzlösung I zu erhalten.

[0062] In den Beispielen 1 bis 5 wurden 100 Teile der Harzlösung I und jedes der in der Tabelle 1 gezeigten polyfunktionellen Monomere in der in der Tabelle 1 gezeigten Menge in einen mit einem Rührer ausgestatteten Reaktionsbehälter eingebracht, um eine Zusammensetzung herzustellen. Das Gemisch wurde 3 Stunden gerührt, während die Temperatur bei 50 bis 60°C gehalten wurde. Die Viskosität jeder der resultierenden Zusammensetzungen wurde mit einem Viskosimeter des B-Typs bei 25°C gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt. Die Viskosität aller Zusammensetzungen lag in einem Bereich von 5000 bis 6000 cP. Im Vergleichsbeispiel 1 wurde die Harzlösung I als solche ohne die Verwendung eines polyfunktionellen Monomers eingesetzt.

Tabelle 1

	(B) Polyfunktionelles Monomer (Teile)	Viskosität (cP/25°C)
Beispiel 1	1,6 Hexandioldiacrylat (1,5)	5500
Beispiel 2	1,9-Nonandioldiacrylat (3,0)	5400
Beispiel 3	Triethylenglykoldiacrylat (1,0)	5500
Beispiel 4	Tricyclodecandimethanoldiacrylat (3,0)	5400
Beispiel 5	Trimethylolpropanalkoxytriacrylat (2,0)	5500
Vergleichsbeispiel 1	-	5500
Vergleichsbeispiel 2	Laurylacrylat (2,5)	5400

[0063] Jede der Zusammensetzungen, die auf diese Weise hergestellt worden ist, wurde unter Verwendung einer Auftragungsvorrichtung in einer Dicke von 250 μ m auf die Oberfläche einer Glasplatte aufgebracht und mit Ultraviolettlicht bei einer Dosis von 1,0 J/cm² an Luft unter Verwendung einer 3,5 kW-Metallhalogenidlampe (SMX-3500/F-OS, von ORC Co., Ltd. hergestellt) bestrahlt, so dass ein gehärteter Film mit einer Dicke von 200 μ m erhalten wurde. Der gehärtete Film wurde dann in Streifenprüfkörper mit einer Breite von 0,6 cm geschnitten, um eine Testprobe herzustellen. Die Bedingungen für die Testprobe wurden in geeigneter Weise bei 23°C und einer Feuchtigkeit von 50 % für 12 Stunden oder mehr eingestellt und die Testprobe wurde dann Messungen des Elastizitätsmoduls und der Reißfestigkeit unterworfen, die nachstehend veranschaulicht sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt.

Messung des Elastizitätsmoduls

[0064] Der Sekantenmodul wurde unter den Bedingungen einer Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min und einem Intervall zwischen Fixpunkten von 25 mm gemäß JIS K7127 gemessen.

Messung der Reißfestigkeit

[0065] Die Reißfestigkeit wurde unter den Bedingungen einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min und einem Intervall zwischen Fixpunkten von 25 mm bei 23°C und einer relativen Feuchtigkeit von 50 % gemäß JIS K7127 gemessen.

Tabelle 2

	Sekantenmodul (kg/mm ²)	Reißfestigkeit (kg/mm ²)
Beispiel 1	0,06	0,48
Beispiel 2	0,07	0,42
Beispiel 3	0,06	0,37
Beispiel 4	0,08	0,34
Beispiel 5	0,10	0,28
Vergleichsbeispiel 1	0,04	0,06
Vergleichsbeispiel 2	0,04	0,05

[0066] Wie es aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich ist, wies jede der Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 5 eine Viskosität in einem zum Beschichten optischer Fasern angemessenen Bereich auf und das resultierende gehärtete Produkt zeigte eine hohe Reißfestigkeit von 0,26 bis 0,42 kg/mm², während dessen Sekantenmodul einen niedrigen Wert von 0,06 bis 0,11 kg/mm² aufwies. Andererseits wies der gehärtete Film, der aus den Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 1 und 2, die das polyfunktionelle Monomer nicht enthielten, hergestellt worden ist, eine niedrige Reißfestigkeit auf.

[0067] Aus den vorstehenden Erläuterungen wird deutlich, dass die erfindungsgemäße strahlungshärtbare Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass das gehärtete Produkt eine hohe Reißfestigkeit aufweist, während dessen Elastizitätsmodul niedrig ist. Wenn die strahlungshärtbare Zusammensetzung als Beschichtungsmaterial für optische Fasern verwendet wird, kann sie somit optische Fasern für einen langen Zeitraum in einer sicheren und stabilen Weise schützen, während eine hervorragende optische Übertragungsleistung beibehalten wird.

Patentansprüche

1. Beschichtete optische Faser, wobei die Primärbeschichtung aus einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung gebildet ist, umfassend:

- (A) eine Polymerzusammensetzung, welche ein oder mehrere Polyetherpolyurethan-basierende Polymere mit einem Molekulargewichts-Zahlenmittel von 3.000 bis 30.000 umfaßt, wobei die Zusammensetzung im Durchschnitt 1,2 oder mehr polymerisationsfähige ungesättigte Gruppen pro Polymermolekül aufweist,
- (B) ein polyfunktionelles Monomer mit zwei oder mehr polymerisationsfähigen ungesättigten Gruppen,
- (C) ein Monomer mit einer polymerisationsfähigen ungesättigten Gruppe und
- (D) einen strahlungsaktiven Initiator,

wobei die Beschichtung eine Reißfestigkeit von mehr als 0,15 kg/mm² und einen Sekantenmodul von 0,15 kg/mm² oder weniger aufweist.

2. Beschichtete optische Faser nach Anspruch 1, wobei die Polymerzusammensetzung (A) ein aus einem Polyoxyalkylenpolyetherpolyol abgeleitetes Polymer umfaßt.

3. Beschichtete optische Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die Polymerzusammensetzung mindestens ein Polymer mit 2 bis 10 Urethanbindungen einschließt.

4. Beschichtete optische Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die strahlungshärtbare Zusammensetzung, bezüglich der gesamten strahlungshärtbaren Zusammensetzung, zwischen 40 und 70 Gew.% der Polymerzusammensetzung (A) umfaßt.

5. Beschichtete optische Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das polyfunktionelle Monomer (B) ein Molekulargewicht von 800 oder weniger aufweist.

6. Beschichtete optische Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die strahlungshärtbare Zusammensetzung, bezüglich der gesamten strahlungshärtbaren Zusammensetzung, zwischen 0,1 und 10 Gew.% polyfunktionelles Monomer (B) umfaßt.

7. Beschichtete optische Faser nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Monomer (C) eine polymerisationsfähige Vinylgruppe umfaßt.

8. Strahlungshärtbare Harzzusammensetzung, umfassend:

(A) eine Polyetherpolyolurethan-basierende Polymerzusammensetzung, welche 1,2 oder mehr polymerisationsfähige ungesättigte Gruppen im Durchschnitt in einem Molekül und ein Molekulargewichts-Zahlenmittel von 3.000 bis 30.000 aufweist,

(B) ein polyfunktionelles Monomer mit zwei oder mehr polymerisationsfähigen ungesättigten Gruppen,

(C) ein Monomer mit einer polymerisationsfähigen ungesättigten Gruppe und

(D) einen strahlungsaktiven Initiator,

wobei die strahlungshärtbare Harzzusammensetzung (bei einer Dicke von 200 µm), wenn sie mit Ultraviolettstrahlung an Luft bei einer Dosis von 1 J/cm² bestrahlt wird, ein gehärtetes Produkt mit einem Sekantenmodul von 0,15 kg/mm² oder weniger und einer Reißfestigkeit von mehr als 0,15 kg/mm² bereitstellt.

9. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die strahlungshärtbare Zusammensetzung bei 25°C eine Viskosität von 1.000 bis 20.000 cP aufweist.

10. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 9, wobei das gehärtete Produkt einen Sekantenmodul von 0,05 bis 0,1 kg/mm² und eine Reißfestigkeit von 0,25 bis 0,5 kg/mm² aufweist.

11. Beschichtete optische Faser mit einer Primärbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welche an das Glassubstrat anhaftet.

12. Beschichtete optische Faser nach Anspruch 11, welche weiter eine an die Primärbeschichtung anhaftende Sekundärbeschichtung aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen