



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111650686 A

(43)申请公布日 2020.09.11

(21)申请号 202010269587.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.04.08

G02B 6/02(2006.01)

(30)优先权数据

13/862,755 2013.04.15 US

(62)分案原申请数据

201480021480.8 2014.04.08

(71)申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 D·C·布克班德 S·B·道斯

I·I·库兹米娜 李明军

M·欧坎坡 P·坦登

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 项丹

权利要求书2页 说明书23页 附图7页

(54)发明名称

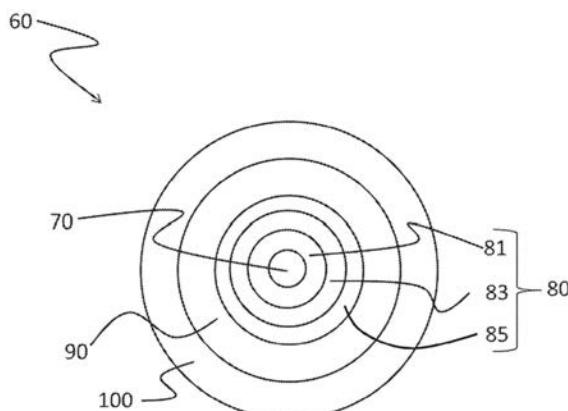
低直径光纤

(57)摘要

具有大的模场直径和低弯曲损耗的小半径的经涂覆的光纤。经涂覆的光纤可具有小于或等于 $110\text{ }\mu\text{m}$ 的外半径，同时提供大于或等于 $9.0\text{ }\mu\text{m}$ 的模场直径，以及当绕着15mm的心轴缠绕时，波长1550nm处小于或等于 0.5dB/km 的弯曲损耗。经涂覆的光纤可具有大于或等于 $9.2\text{ }\mu\text{m}$ 的模场直径，绕着15mm的心轴缠绕时，波长1550nm处小于或等于 0.5dB/圈 的弯曲损耗，或者绕着20mm的心轴缠绕时，波长1550nm处小于或等于 0.25dB/km 的弯曲损耗，或者绕着30mm的心轴缠绕时，波长1550nm处小于或等于 0.02dB/km 的弯曲损耗。所述第一涂层的原位模量小于或等于 0.50MPa ，所述第二涂层的原位模量大于或等于 1500MPa 。

A

CN 111650686



1.一种光纤,其包括:

纤芯,所述纤芯具有外半径 r_1 ;以及

围绕所述纤芯的包层,所述包层具有外半径 r_4 ;所述包层具有凹陷折射率区域,所述凹陷折射率区域具有槽体积,槽体积的大小是 $30\% \mu\text{m}^2$ - $75\% \mu\text{m}^2$;

其中,所述光纤在1310nm波长处的模场直径大于或等于 $9.1\mu\text{m}$,光缆截止波长小于或等于1260nm,零色散波长 λ_0 为 $1300\text{nm} \leq \lambda_0 \leq 1324\text{nm}$,当绕着直径为15mm的心轴缠绕时,在1550nm波长处的弯曲损耗为小于0.5dB/圈,并且当绕着直径为30mm的心轴缠绕时,在1550nm波长处的弯曲损耗为小于0.004dB/圈。

2.如权利要求1所述的光纤,其特征在于,当绕着直径为30mm的心轴缠绕时,在1550nm波长处所述光纤的弯曲损耗为小于或等于0.003dB/圈。

3.如权利要求1所述的光纤,其特征在于,当绕着直径为15mm的心轴缠绕时,在1550nm波长处所述光纤的弯曲损耗为小于或等于0.25dB/圈。

4.如权利要求1所述的光纤,其特征在于,所述模场直径大于或等于 $9.2\mu\text{m}$ 。

5.如权利要求1所述的光纤,还包括:

围绕所述包层的第一涂层,所述第一涂层的原位模量小于或等于0.50MPa;以及

围绕所述第一涂层的第二涂层,所述第二涂层的原位模量大于或等于1500MPa。

6.如权利要求5所述的光纤,其特征在于,所述第一涂层的原位模量小于或等于0.20MPa,所述第二涂层的原位模量大于或等于1800MPa。

7.如权利要求5所述的光纤,其特征在于,所述第一涂层的玻璃转化温度为小于-15℃和高于-50℃。

8.一种光纤,其包括:

纤芯,所述纤芯具有外半径 r_1 ;以及

围绕所述纤芯的包层,所述包层具有外半径 r_4 ;所述包层具有凹陷折射率区域,所述凹陷折射率区域具有三角形相对折射率分布和槽体积,槽体积的大小是 $30\% \mu\text{m}^2$ - $75\% \mu\text{m}^2$;

其中,所述光纤在1310nm波长处的模场直径大于或等于 $9.1\mu\text{m}$,光缆截止波长小于或等于1260nm,零色散波长 λ_0 为 $1300\text{nm} \leq \lambda_0 \leq 1324\text{nm}$,当绕着直径为15mm的心轴缠绕时,在1550nm波长处的弯曲损耗为小于0.5dB/圈,并且当绕着直径为30mm的心轴缠绕时,在1550nm波长处的弯曲损耗为小于0.004dB/圈。

9.如权利要求8所述的光纤,其特征在于,当绕着直径为30mm的心轴缠绕时,在1550nm波长处所述光纤的弯曲损耗为小于或等于0.003dB/圈。

10.如权利要求8所述的光纤,其特征在于,当绕着直径为15mm的心轴缠绕时,在1550nm波长处所述光纤的弯曲损耗为小于或等于0.25dB/圈。

11.如权利要求8所述的光纤,其特征在于,所述模场直径大于或等于 $9.2\mu\text{m}$ 。

12.如权利要求8所述的光纤,还包括:

围绕所述包层的第一涂层,所述第一涂层的原位模量小于或等于0.50MPa;以及

围绕所述第一涂层的第二涂层,所述第二涂层的原位模量大于或等于1500MPa。

13.如权利要求12所述的光纤,其特征在于,所述第一涂层的原位模量小于或等于0.20MPa,所述第二涂层的原位模量大于或等于1800MPa。

14.如权利要求12所述的光纤,其特征在于,所述第一涂层的玻璃转化温度为小于-15

℃和高于-50℃。

低直径光纤

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/US2014/033280,国际申请日为2014年4月8日,进入中国国家阶段的申请号为201480021480.8,发明名称为“低直径光纤”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本申请根据35 U.S.C. §120,要求2013年4月15日提交的美国申请序列第13/862,755号的优先权,本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

技术领域

[0003] 本发明一般地涉及光纤。更具体地,本发明涉及经涂覆的光纤,其具有凹陷折射率包层区域的折射率分布以及薄的低模量第一涂层。最具体地,本发明涉及小半径的、经涂覆的光纤,其展现出高模场直径和低弯曲损耗。

背景技术

[0004] 具有小半径的经涂覆的光纤是吸引人的,这是由于光缆尺寸的下降、光缆成本的降低以及有效地利用现有管道基础设施来进行光缆安装。半径降低的光纤通常具有与标准光纤相同的玻璃半径(125 μm),但是使用较薄的层作为第一和/或第二涂层。但是,涂层厚度的下降,损害了涂层的保护功能。作为结果,本领域已经做出许多努力来开发新的涂层材料,其在小的厚度下维持充分的保护,以及新的玻璃组合物或折射率分布,其能够容忍更明显的弯曲而不损害信号强度或质量。虽然现有技术已经提出了直径下降的弯曲不敏感的经涂覆的光纤设计(参见例如,美国专利申请公开第20100119202号),这些光纤在1310nm处的标称模场直径(MFD)通常仅仅约为8.6–8.8 μm 。此类模场直径导致直径下降的光纤与标准单模光纤(SMF)(其标称MFD约为9.2 μm)连接之后的高接合/连接器连接损耗。

[0005] 为了避免低直径光纤与现有标准单模光纤连接之后的信号损失,会希望开发一种具有降低的半径和模场直径的光纤,其与标准单模光纤是相容的。

发明内容

[0006] 本发明提供经涂覆的光纤,其半径小于或等于110 μm ,或者小于或等于105 μm ,或者小于或等于100 μm ,所述经涂覆的光纤具有大的模场直径,而不经受明显的弯曲诱发的信号退化。半径下降的经涂覆的光纤可包括半径至少为50 μm ,或者至少55 μm ,或者至少60 μm ,或者至少62.5 μm 的内玻璃区域,其与围绕的第一和第二涂层相结合。以同心顺序,代表性光纤可包括:玻璃纤芯、玻璃包层、第一涂层和第二涂层。纤芯可以是较高折射率的玻璃区域,并且可以被较低折射率的包层围绕。包层可以包括一个或多个内包层区域和外包层区域,其中,内包层区域中的至少一个可具有比外包层区域低的折射率。第一涂层可以由较低模量的材料形成,第二涂层可以由较高模量的材料形成。

[0007] 纤芯可包括石英玻璃或者基于石英的玻璃。基于石英的玻璃可以是由碱金属(例如,Na、K)、碱土金属(例如,Mg、Ca)、第III列元素(例如,B)或者第V列元素(例如,P)或者掺杂剂改性的石英玻璃。纤芯上的折射率可以是恒定或者变化的。纤芯折射率可以是在纤芯

的中心处或者靠近中心处最大，并以较外纤芯边界的方向连续下降。纤芯折射率分布可以是或者近似高斯分布、超高斯分布、 α 分布或阶梯式分布。

[0008] 包层可包括石英玻璃或者基于石英的玻璃。基于石英的玻璃可以是由碱金属(例如,Na、K)、碱土金属(例如,Mg、Ca)、第III列元素(例如,B)或者第V列元素(例如,P)或者掺杂剂改性的石英玻璃。包层可以包括内包层区域和外包层区域，其中，内包层区域的折射率可以低于外包层区域。内包层区域可以具有恒定或连续变化的折射率。内包层区域的折射率可以从其内边界向其外边界连续下降。连续下降可以是线性下降。内包层区域的折射率可以在经涂覆的光纤的折射率分布中形成凹陷(trench)。折射率凹陷可以是矩形或三角形。外包层区域可以具有恒定折射率。

[0009] 包层可包括与纤芯相邻的第一内包层区域和布置在第一内包层区域和外包层区域之间的第二内包层区域。第二内包层区域的折射率可以低于第一内包层区域的折射率。第二内包层区域的折射率可以低于外包层区域的折射率。第二内包层区域的折射率可以低于第一内包层区域和外包层区域的折射率。

[0010] 第二内包层区域的折射率可以是恒定或者连续变化的。第二内包层区域的折射率可以从其内边界向其外边界连续下降。连续下降可以是线性下降。第二内包层区域的折射率可以在经涂覆的光纤的折射率分布中形成凹陷。凹陷是下陷(depressed)折射率的区域，并且可以是矩形或三角形的。外包层区域可以具有恒定折射率。

[0011] 可以通过石英或基于石英的玻璃中的正掺杂剂和/或负掺杂剂的空间分布的控制，来实现纤芯和包层的折射率分布。

[0012] 第一涂层可以由包含低聚物和单体的可固化组合物形成。低聚物可以是氨基甲酸酯丙烯酸酯或具有丙烯酸酯取代的氨基甲酸酯丙烯酸酯。具有丙烯酸酯取代的氨基甲酸酯丙烯酸酯可以是氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯。低聚物可以包含氨基甲酸酯基团。低聚物可以是包含一个或多个氨基甲酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯。低聚物可以是包含一个或多个氨基甲酸酯基团的具有丙烯酸酯取代的氨基甲酸酯丙烯酸酯。可以作为异氰酸酯基团和醇基团的反应产物形成氨基甲酸酯基团。

[0013] 第一涂层的原位弹性模量可以小于或等于1MPa，或者小于或等于0.5MPa，或者小于或等于0.25MPa，或者小于或等于0.20MPa，或者小于或等于0.19MPa，或者小于或等于0.18MPa，或者小于或等于0.17MPa，或者小于或等于0.16MPa，或者小于或等于0.15MPa。第一涂层的玻璃转化温度可以小于或等于-15℃、或者小于或等于-25℃、或者小于或等于-30℃、或者小于或等于-40℃。第一涂层的玻璃转化温度可以大于-60℃、或者大于-50℃、或者大于-40℃。第一涂层的玻璃转化温度可以是-60℃至-15℃，或者-60℃至-30℃，或者-60℃至-40℃，或者-50℃至-15℃，或者-50℃至-30℃，或者-50℃至-40℃。

[0014] 第二涂层可以由包含一种或多种单体的可固化第二组合物形成。所述一种或多种单体可以包括双酚A二丙烯酸酯、或者取代的双酚A二丙烯酸酯、或者烷氧基化的双酚A二丙烯酸酯。烷氧基化的双酚A二丙烯酸酯可以是乙氧基化的双酚A二丙烯酸酯。可固化第二组合物还可包含低聚物。低聚物可以是氨基甲酸酯丙烯酸酯或具有丙烯酸酯取代的氨基甲酸酯丙烯酸酯。第二组合物可以不含氨基甲酸酯基团、氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、氨基甲酸酯低聚物或者氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

[0015] 第二涂层可以是弹性模量和玻璃转化温度高于第一涂层的材料。第二涂层的原位

弹性模量可以大于或等于1200MPa,或者大于或等于1500MPa,或者大于或等于1800MPa,或者大于或等于2100MPa,或者大于或等于2400MPa,或者大于或等于2700MPa。第二涂层的原位模量可以约为1500–10000MPa,或者1500–5000MPa。第二涂层的原位玻璃转化温度可以至少为50°C,或者至少55°C,或者至少60°C,或者55–65°C。

[0016] 经涂覆的光纤的半径与第二涂层的外直径一致。经涂覆的光纤的半径可以小于或等于110μm,或者小于或等于105μm,或者小于或等于100μm。在经涂覆的光纤内,玻璃半径(与包层的外直径一致)可以至少为50μm,或者至少55μm,或者至少60μm,或者至少62.5μm。玻璃可以被第一涂层围绕。第一涂层的外半径可以是小于或等于85μm,或者小于或等于82.5μm,或者小于或等于80μm,或者小于或等于77.5μm,或者小于或等于75μm。经涂覆的光纤的剩余直径由第二涂层提供。

[0017] 根据本发明的经涂覆的光纤可以是小半径光纤,其展现低弯曲损耗同时提供使得与接合和连接到标准单模光纤相关的损耗最小化的模场直径。模场直径可以是在1310nm处大于或等于9.0μm,或者大于或等于9.1μm,或者大于或等于9.2μm。

[0018] 经涂覆的光纤可以展现出:当缠绕在15mm直径的心轴上的时候,1550nm处小于0.5dB/圈的弯曲损耗;或者当缠绕在20mm直径的心轴上的时候,1550nm处小于0.5dB/圈的弯曲损耗;或者当缠绕在20mm直径的心轴上的时候,1550nm处小于0.25dB/圈的弯曲损耗;或者当缠绕在30mm直径的心轴上的时候,1550nm处小于0.02dB/圈的弯曲损耗,或者当缠绕在30mm直径的心轴上的时候,1550nm处小于0.012dB/圈的弯曲损耗。

[0019] 本发明的光纤的光学和机械特性可以符合G.652标准。光纤的光缆截止波长可以小于或等于1260nm。光纤的零色散波长 λ_0 的范围是1300nm≤ λ_0 ≤1324nm。

[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是容易理解的,或通过实施文字描述和其权利要求书以及附图中所述实施方式而被认识。

[0021] 应理解,上面的一般性描述和下面的详细描述都仅仅是示例性的,用来提供理解权利要求书的性质和特点的总体评述或框架。

[0022] 所附附图提供了对本发明的进一步理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了本发明的一个或多个实施方式,并与说明书一起用来解释各种实施方式的原理和操作。

附图说明

[0023] 图1是具有纤芯、内包层区域、外包层区域、第一涂层和第二涂层的光纤的截面示意图。

[0024] 图2是具有纤芯、两层内包层区域、外包层区域、第一涂层和第二涂层的光纤的截面示意图。

[0025] 图3A和3B是示意性折射率分布的示意图。

[0026] 图4显示具有矩形凹陷的纤芯-包层折射率分布。

[0027] 图5显示具有三角形凹陷的纤芯-包层折射率分布。

[0028] 图6显示具有三角形凹陷的纤芯-包层折射率分布。

具体实施方式

[0029] 本发明涉及经涂覆的光纤，其可结合小的直径、大的模场直径和低的微弯曲损耗。下面显示本发明所用的所选择术语的简要解释：

[0030] “折射率分布”是折射率或相对折射率与光纤半径之间的关系。

[0031] “相对折射率百分比”定义如下

$$[0032] \Delta\% = 100 \frac{n^2(r) - n_s^2}{2n^2(r)}$$

[0033] 其中， $n(r)$ 是光纤在距离光纤的中心线的径向距离 r 处的折射率，除非另有说明，并且 n_s 是纯石英在波长为 1550nm 处的折射率。除非另有说明，否则，本文所用的相对折射率用 Δ (或“ Δ ”)、 $\Delta\%$ (或“ $\Delta\%$ ”) 或 % 表示，它们在本文可互换使用，其数值的单位是“%”。相对折射率可表示为 $\Delta(r)$ 或 $\Delta(r)\%$ 。

[0034] 将“色散”也称作“分散”，波导光纤的色散是波长 λ 处的材料色散、波导色散和模间色散之和。对于单模波导光纤，模间色散为零。双模体质假设模间色散的色散值为零。零色散波长 (λ_0) 是色散值等于零的波长。色散斜率表示色散相对于波长的变化率。

[0035] 术语“ α 分布”指的是相对折射率分布 $\Delta(r)$ ，其具有如下功能形式：

$$[0036] \Delta(r) = \Delta(r_0) \left[1 - \left[\frac{|r - r_0|}{(r_1 - r_0)} \right]^\alpha \right]$$

[0037] 式中， r_0 是 $\Delta(r)$ 为最大值的点， r_1 是 $\Delta(r)\%$ 为零的点， r 的范围是 $r_i < r < r_f$ ，其中， r_i 是 α -分布的起点， r_f 是 α -分布的终点， α 是实数。

[0038] 模场直径 (MFD) 采用彼得曼 II 方法测量，如下方式确定：

[0039] $MFD = 2w$

$$[0040] w^2 = 2 \frac{\int_0^\infty (f(r))^2 rdr}{\int_0^\infty \left(\frac{df(r)}{dr}\right)^2 rdr}$$

[0041] 其中， $f(r)$ 是导光的横向电场分布， r 是光纤中的径向位置。

[0042] 波导光纤的抗弯曲性可以通过规定测试条件下所诱发的衰减进行度量。采用各种测试来评估弯曲损耗，包括横向负载微弯曲测试、销杆阵列测试和心轴缠绕测试。

[0043] 在横向负载测试中，将规定长度的波导光纤放置在两块平板之间。将 70 号金属丝网连接到其中一块板上。将已知长度的波导光纤夹在板之间，用 30 牛顿的作用力将板压在一起的同时，测量选定波长处（通常为 1200–1700nm，例如，1310nm 或 1550nm 或 1625nm）的参比衰减。然后向板施加 70 牛顿的作用力，测量在选定波长处的衰减增加，单位为 dB/m。衰减的增加是波导的横向负载金属丝网 (LLWM) 衰减。

[0044] 可以通过测量心轴缠绕测试中诱发的衰减增加来度量光纤的宏弯曲抗性。在心轴缠绕测试中，光纤在具有具体直径的圆柱形心轴上缠绕一次或多次，确定由于弯曲导致的具体波长处的衰减增加。心轴缠绕测试中的衰减的单位为 dB/圈，其中一转指的是光纤绕着心轴一次回转。

[0045] “销杆阵列”弯曲测试用于比较波导光纤对弯曲的相对抗性。为了进行该测试，对于处于基本无弯曲损耗构造中的波导光纤，测量选定波长的衰减损耗。然后将波导光纤绕

着销杆阵列编织，再次测量选定的波长（通常在1200–1700nm范围内，例如，1310nm或1550nm或1625nm）处的衰减。由于弯曲诱发的损耗是两次测得的衰减之差。销杆阵列是一组十个圆柱形的销杆，它们排成单排，在平坦的表面上保持固定的垂直位置。销杆的中心-中心间距为5mm。销杆直径为0.67mm。在测试过程中，施加足够的张力，使得波导光纤顺应一部分的销杆表面。

[0046] 可以通过标准2m光纤截止测试(FOTP-80(EIA-TIA-455-80))测量光纤截止，得到“光纤截止波长”，也被称作“2m光纤截止”或者“测量截止”。通过进行FOTP-80标准测试从而使用受控量的弯曲提取出较高级的模式，或者将光纤的光谱响应标准化至多模光纤的光谱响应。

[0047] 由于光缆环境中较高水平的弯曲和机械压力，光缆截止波长，或“光缆截止”（也称作“22米截止”）通常低于测得的光纤截止。实际的光缆条件可以用EIA-445光纤光学测试步骤所述的光缆截止测试近似化，所述测试步骤是EIA-TIA光纤光学标准的一部份（电子工业联盟-电信工业联盟光纤光学标准（Electronics Industry Alliance--Telecommunications Industry Association Fiber Optics Standards），更常称为FOTP）。光缆截止测量参见EIA-455-170，通过透射功率测量单模光纤的光缆截止波长（Cable Cutoff Wavelength of Single-mode Fiber by Transmitted Power），或者“FOTP-170”所述。除非本文另有说明，否则光学性质（例如，色散、色散斜率等）报道是LP01模式的。

[0048] 本发明提供小半径的经涂覆的光纤，其具有优异的微弯曲和宏弯曲性能以及模场直径，其可实现具有最小损耗的与标准单模光纤的接合和连接。本发明的经涂覆的光纤可克服现有技术中尝试实现小半径光纤所伴随的模场直径和/或弯曲损耗的牺牲。对于本发明的经涂覆的光纤，可以实现小的半径而不牺牲模场直径或弯曲性能。因此，本发明提供了可以用于内部安装的高密度配置组装的紧密的经涂覆的光纤，还提供了与外部单模光纤结合时的良好匹配和低损耗。下面列出了甚至当涂层厚度小的时候仍然能够产生良好光纤微弯曲和宏弯曲性能的不同分布设计。揭示了可产生低的微弯曲和宏弯曲损耗以及良好抗刺穿性的厚度下降的第一和第二涂层的机械性质、组成、和几何形貌。除非另有说明，否则所有的波长依赖性结果都是基于1550nm的波长。

[0049] 本发明的经涂覆的光纤可包括包层，所述包层具有两个区域以及在所述两个区域中不同的折射率分布。包层的折射率分布的设计可减小经涂覆的光纤对于弯曲的敏感性，并且可实现使用厚度相对有现有技术的经涂覆的光纤下降的第一涂层。较薄的第一涂层导致经涂覆光纤的总体直径的下降，以提供可以密实封装和/或易于安装在现有光纤基础设施中的紧密的、经涂覆的光纤。可以对第一涂层的机械性质进行选择，从而实现经涂覆的光纤的良好微弯曲性能，甚至是在第一涂层的厚度下降的时候。

[0050] 本发明的经涂覆的光纤可包括：纤芯、包层、第一涂层和第二涂层，其中，包层可包括具有不同折射率分布的两个或更多个区域。根据本发明的许多经涂覆的光纤中的第一种的示意性截面图如图1所示。光纤10包括纤芯20、包层30、第一涂层40和第二涂层50。包层30包括内包层区域33和外包层区域37。根据本发明的许多经涂覆的光纤中的第二种的示意性截面图如图2所示。光纤60包括纤芯70、包层80、第一涂层90和第二涂层100。包层80包括第一内包层区域81、第二内包层区域83和外包层区域85。

[0051] 纤芯和包层可以是石英或者基于石英的玻璃，并且可任选地包含正掺杂剂和负掺杂剂。基于石英的玻璃可以是被碱金属元素或碱土元素、或者第III列元素(例如,B、Al)或者第V列元素(例如,P)改性的石英玻璃。对于单模光纤，纤芯的半径可以是4-10μm。包层可以包括折射率分布不同的两个或更多个区域，并且可延伸到至少50μm、或者至少55μm、或者至少60μm、或者62.5μm的外半径。

[0052] 纤芯上的折射率可以是恒定或者变化的。纤芯折射率可以是在纤芯的中心处或者靠近中心处最大，并可以以较外纤芯边界的方向连续下降。纤芯折射率分布可以是或者近似高斯分布、超高斯分布、 α 分布或阶梯式分布。

[0053] 包层可以包括内包层区域和外包层区域，其中，内包层区域的折射率可以低于外包层区域。内包层区域的折射率可以是恒定或者连续变化的。内包层区域的折射率可以从其内边界向其外边界连续下降。连续下降可以是线性下降。内包层区域的折射率可以在经涂覆的光纤的折射率分布中形成凹陷。凹陷是凹陷折射率区域，并且可以是矩形或三角形的。外包层区域可以具有恒定或连续变化的折射率。内纤芯区域的最小折射率可以小于外包层区域的最大折射率。

[0054] 包层可包括与纤芯相邻的第一内包层区域和布置在第一内包层区域和外包层区域之间的第二内包层区域。第二内包层区域的折射率可以低于第一内包层区域的折射率。第二内包层区域的最小折射率可以低于第一内包层区域的最大折射率。第二内包层区域的折射率可以低于外包层区域的折射率。第二内包层区域的最小折射率可以低于外包层区域的最大折射率。第二内包层区域的折射率可以低于第一内包层区域和外包层区域的折射率。第二内包层区域的最小折射率可以低于第一内包层区域和外包层区域的最大折射率。

[0055] 第二内包层区域的折射率可以是恒定或者连续变化的。第二内包层区域的折射率可以从其内边界向其外边界连续下降。连续下降可以是线性下降。第二内包层区域的折射率可以在经涂覆的光纤的折射率分布中形成凹陷。凹陷是下陷折射率区域，并且可以是矩形或三角形的。下陷折射率区域可以通过分布槽体积 V_3 进行表征，单位为%μm²，其等于

$$[0056] V_3 = 2 \int_{r2}^{r3} \Delta(r) r dr$$

[0057] 槽体积的大小| V_3 |可以是至少30%μm²，或者至少50%μm²，或者至少65%μm²。槽体积的大小| V_3 |还可以小于80%μm²，或者小于75%μm²，或者30-80%μm²，包括这些值。本文中的术语“槽”和“凹陷”可互换使用。

[0058] 纤芯和包层的代表性折射率分布如图3A和3B所示。图3A显示光纤(101)的矩形凹陷分布，所述光纤(101)具有：芯(1)，所述芯(1)具有外半径 r_1 和折射率 Δ_1 ；第一内包层区域(2)，所述第一内包层区域(2)从径向位置 r_1 延伸到径向位置 r_2 并且具有折射率 Δ_2 ；第二内包层区域(3)，所述第二内包层区域(3)从径向位置 r_2 延伸到径向位置 r_3 并且具有折射率 Δ_3 ；以及外包层区域(4)，所述外包层区域(4)从径向位置 r_3 延伸到径向位置 r_4 并且具有折射率 Δ_4 。在图3A的分布中，第二内包层区域(3)可以在本文中称作矩形凹陷并且可以具有恒定的折射率，该折射率小于第一内包层区域(2)和外包层区域(4)的折射率。纤芯(1)可以具有分布中最高的折射率。纤芯(1)可以在中心线或者靠近中心线处具有较低折射率区域(现有技术中已知为“中心线下沉”)。应注意的是，第一内包层区域(2)是任选的，并且可以消除该第一内包层区域(2)。

[0059] 图3B显示光纤(101)的三角形凹陷折射率分布,所述光纤(101)具有:芯(1),所述芯(1)具有半径 r_1 和折射率 Δ_1 ,所述折射率 Δ_1 具有最大 $\Delta_{1\text{最大}}$;第一内包层区域(2),所述第一内包层区域(2)从径向位置 r_1 延伸到径向位置 r_2 并且具有折射率 Δ_2 ;第二内包层区域(3),所述第二内包层区域(3)从径向位置 r_2 延伸到径向位置 r_3 并且具有折射率 Δ_3 ,所述折射率 Δ_3 具有最小 $\Delta_{3\text{最小}}$;以及外包层区域(4),所述外包层区域(4)从径向位置 r_3 延伸到径向位置 r_4 并且具有折射率 Δ_4 。在图3B的分布中,第二内包层区域(3)可以在本文中称作三角形凹陷并且可以在径向位置 r_2 和 r_3 之间具有连续下降的折射率,其中,三角形凹陷的平均折射率和最小折射率可以小于第一内包层区域(2)和外包层区域(4)的折射率。纤芯(1)可以具有分布中最高的折射率。纤芯(1)可以在中心线或者靠近中心线处包括较低折射率区域,其折射率小于 $\Delta_{1\text{最大}}$ 。应注意的是,第一内包层区域(2)是任选的,并且可以消除该第一内包层区域(2)。

[0060] 可以通过石英或基于石英的玻璃中的掺杂剂或改性剂的空间分布的控制,来实现纤芯和包层的折射率分布。可以使用正掺杂剂(例如,GeO₂、Al₂O₃、P₂O₅、TiO₂、Cl、Br)来产生具有增加的折射率的区域,以及可以使用负掺杂剂(例如,F、B₂O₃、非周期性空穴)来产生具有降低的折射率的区域。可以通过不掺杂或者以均匀的浓度进行掺杂,来形成恒定折射率的区域。可以通过掺杂剂的不均匀空间分布,来形成变化的折射率的区域。例如,可以通过结合F作为负掺杂剂,以非均匀空间浓度分布,来建立图3B所示的三角形凹陷。F在径向位置 r_2 的浓度可以小于F在径向位置 r_3 的浓度。

[0061] 经涂覆的光纤可包括插入纤芯和第一内包层区域之间的区域,或者插入第一内包层区域和第二内包层区域之间的区域,或者插入第二内包层区域和外包层区域之间的区域,或者插入外包层区域和第一涂层之间的区域,或者插入第一涂层和第二涂层之间的区域。光纤可具有:芯、第一内包层区域、第二内包层区域、外包层区域、第一涂层和第二涂层,所述芯具有外半径 r_1 以及具有最大值 $\Delta_{1\text{最大}}$ 和最小值 $\Delta_{1\text{最小}}$ 的折射率 Δ_1 ,所述第一内包层区域具有外半径 r_2 以及具有最大值 $\Delta_{2\text{最大}}$ 和最小值 $\Delta_{2\text{最小}}$ 的折射率 Δ_2 ,所述第二内包层区域具有外半径 r_3 以及具有最大值 $\Delta_{3\text{最大}}$ 和最小值 $\Delta_{3\text{最小}}$ 的折射率 Δ_3 ,所述外包层区域具有外半径 r_4 以及具有最大值 $\Delta_{4\text{最大}}$ 和最小值 $\Delta_{4\text{最小}}$ 的折射率 Δ_4 ,所述第一涂层具有外半径 r_5 ,所述第二涂层具有外半径 r_6 ,其中 $r_6 > r_5 > r_4 > r_3 > r_2 > r_1$ 。

[0062] 本发明的经涂覆的光纤的纤芯和包层可以通过本领域众所周知的方法经由单步操作或多步操作生产。合适的方法包括:双坩埚法、管中棒过程和掺杂沉积石英过程,也常称作化学气相沉积(“CVD”)或气相氧化。各种CVD工艺是已知的,并且适用于生产用于本文的示例性实施方式的经涂覆的光纤的纤芯和包层。它们包括外部CVD工艺、轴向气相沉积工艺、改性CVD(MCVD)、内部气相沉积和等离子体强化CVD(PECVD)。

[0063] 经涂覆的光纤的玻璃部分可以从特殊制备的、圆柱形预成形件拉制,该预成形件被局部、对称地加热至足以软化玻璃的温度(例如对于石英玻璃,约为2000°C的温度)。在加热预成形件,例如将预成形件送入并使其通过加热炉的过程中,从熔融材料拉制玻璃光纤。参见例如,美国专利第7,565,820号、第5,410,567号、第7,832,675号和第6,027,062号,关于光纤制造工艺的其他细节。

[0064] 第一涂层的模量可以低于第二涂层。第一涂层可以由包含可固化低聚物的第一组合物形成。可固化的第一组合物还可包含单体、聚合引发剂以及一种或多种添加剂。除非本

文另有说明或暗示,否则可固化第一组合物中的特定组分的重量百分比(重量%)指的是以不含添加剂计,可固化第一组合物中组分存在的量。通常,单体、低聚物和引发剂的重量%加和至100%。当存在时,添加剂的量在本文中记录为相对于单体、低聚物和引发剂的总量的每百份份数(pph)的单位。例如,以1pph水平存在的添加剂是对于每100g的单体、低聚物和引发剂的总量,存在1g的量。

[0065] 可固化第一组合物的低聚物可以是:氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,或者包含一个或多个异氰酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,或者包含一个或多个脂族氨基甲酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,或者包含单个氨基甲酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,或者包含单个脂族氨基甲酸酯基团的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。可以通过异氰酸酯基团和醇基团之间的反应形成氨基甲酸酯基团。

[0066] 低聚物可以是丙烯酸酯封端的低聚物。用于第一可固化组合物的优选的丙烯酸酯封端的低聚物包括:购自Dymax低聚物和涂料公司(Dymax Oligomers&Coatings)的BR3731、BR3741、BR582和KWS4131;聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(例如,CN986,购自沙多玛公司(Sartomer Company));聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(例如,CN966和CN973,购自沙多玛公司,以及BR7432,购自Dymax低聚物和涂料公司);聚醚丙烯酸酯低聚物(例如,GENOMER 3456,购自拉姆AG公司(Rahn AG));以及聚酯丙烯酸酯低聚物(例如,EBECRYL 80、584和657,购自赛泰克工业有限公司(Cytec Industries Inc))。其他低聚物参见美国专利第4,609,718号、第4,629,287号和第4,798,852号所述,其全文通过引用结合入本文。

[0067] 第一可固化组合物的低聚物可包含数均分子量(Mn)约为大于或等于4000g/摩尔的软嵌段。此类低聚物的例子参见美国专利申请系列第09/916,536号所述,其全文通过引用结合入本文。低聚物可具有柔性主链、低分散性和/或可以提供低交联密度的固化涂层。

[0068] 低聚物可以单独使用,或者组合使用以控制涂层性质。第一可固化组合物的低聚物总含量可以约为5-95重量%,或者约为25-65重量%,或者约为35-55重量%。

[0069] 可以选择第一可固化组合物的单体组分与低聚物相容,以提供低粘度制剂和/或增加第一涂层的折射率。还可以对单体进行选择,以提供具有降低的凝胶时间和低模量的可固化组合物。第一可固化组合物可含有单一单体或单体的组合。单体可包括烯键式不饱和化合物、乙氧基化丙烯酸酯、乙氧基化烷基酚单丙烯酸酯、环氧丙烷丙烯酸酯、n-环氧丙烷丙烯酸酯、环氧异丙烷丙烯酸酯、单官能丙烯酸酯、单官能脂族环氧丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯、多官能脂族环氧丙烯酸酯,及其组合。单体组分可包括:具有如下通式的化合物,R₂-R₁-O-(CH₂CH₃CH-O)_n-COCH=CH₂,其中R₁和R₂是脂族、芳族或者这两种的混合物,以及n=1-10,或者R₁-O-(CH₂CH₃CH-O)_n-COCH=CH₂,其中R₁是脂族或芳族,以及n=1-10。代表性例子包括:烯键式不饱和单体,例如丙烯酸月桂酯(例如,购自沙多玛有限公司(Sartomer Company, Inc)的SR335、购自巴斯夫公司(BASF)公司的AGEFLEX FA12,以及购自IGM树脂公司(IGM Resins)的PHOTOMER 4812);乙氧基化壬基酚丙烯酸酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR504,以及购自IGM树脂(IGM Resins)公司的PHOTOMER 4066);己内酯丙烯酸酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR495,以及购自陶氏化学品公司(Dow Chemical)的TONE M-100);丙烯酸苯氧基乙酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR339,购自巴斯夫公司的AGEFLEX PEA,以及购自IGM树脂公司的PHOTOMER 4035),丙烯酸异辛基酯(例如,购自沙多玛有限公司的

SR440,以及购自巴斯夫公司的AGEFLEX FA8);丙烯酸十三烷基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR489);丙烯酸异冰片基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR506,以及购自CPS化学品公司(CPS Chemical Co)的AGEFLEX IBOA);丙烯酸四氢化糠基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR285);丙烯酸硬脂基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR257);丙烯酸异癸基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR395,以及购自巴斯夫公司的AGEFLEX FA10);丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙基酯(例如,购自沙多玛有限公司的SR256);环氧丙烯酸酯(例如,购自沙多玛有限公司的CN120,以及购自赛泰克工业有限公司的EBECRYL 3201和3604);丙烯酸月桂氧基缩水甘油基酯(例如,购自沙多玛公司的CN130);以及丙烯酸苯氧基缩水甘油基酯(例如,购自沙多玛公司的CN131),及其组合。

[0070] 第一可固化组合物的单体组分还可包含多官能(甲基)丙烯酸酯。本文所用术语“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯是每个分子具有两个或更多个可聚合的(甲基)丙烯酸酯部分的(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯可以每个分子具有三个或更多个可聚合的(甲基)丙烯酸酯部分。多官能(甲基)丙烯酸酯的例子包括:五丙烯酸二季戊四醇单羟基酯(例如,购自IGM树脂公司的PHOTOMER 4399);烷氧基化和没有烷氧基化的羟甲基丙烷聚丙烯酸酯,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如,IGM树脂公司的PHOTOMER 4355);三丙烯酸烷氧基化甘油基酯,例如丙氧基化大于或等于3的三丙烯酸丙氧基化甘油基酯(例如,IGM树脂公司的PHOTOMER 4096);以及烷氧基化和没有烷氧基化的赤藓醇聚丙烯酸酯,例如季戊四醇四丙烯酸酯(例如,购自宾夕法尼亚州威彻斯特市(Westchester,Pa.)的沙多玛有限公司的SR295);乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(例如,沙多玛有限公司的SR494);二季戊四醇五丙烯酸酯(例如,IGM树脂公司的PHOTOMER 4399和沙多玛有限公司的SR399);二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯,二(甲基)丙烯酸丙氧基化己二醇酯、二(甲基)丙烯酸四丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸五丙二醇酯。第一可固化组合物中存在的多官能(甲基)丙烯酸酯的浓度可以是0.05-15重量%或者0.1-10重量%。

[0071] 第一可固化组合物的单体组分可包含N-乙烯基酰胺,例如N-乙烯基内酰胺或N-乙烯基吡咯烷酮或N-乙烯基己内酰胺。第一可固化组合物中存在的N-乙烯基酰胺单体的浓度可以是0.1-40重量%或者2-10重量%。

[0072] 可固化第一涂料组合物可包含一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体,含量为5-95重量%、或者30-75重量%、或者40-65重量%。可固化第一涂料组合物可包含一种或多种单官能脂族环氧丙烯酸酯单体,含量为5-40重量%、或者10-30重量%。

[0073] 第一可固化组合物的单体组分可包含羟基官能单体。羟基官能单体是除了其他反应性官能度(例如(甲基)丙烯酸酯)之外,还具有侧接羟基部分的单体。包含侧接羟基基团的羟基官能单体的例子包括:己内酯丙烯酸酯(购自陶氏化学品公司,TONE M-100);聚(亚烷基二醇)单(甲基)丙烯酸酯,例如聚(乙二醇)单丙烯酸酯、聚(丙二醇)单丙烯酸酯和聚(丁二醇)单丙烯酸酯(分别购自单体、聚合物和Dajac实验室(Monomer,Polymer&Dajac Labs));(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙基酯和(甲基)丙烯酸4-羟丁基酯(分别购自艾尔德瑞奇公司(Aldrich))。

[0074] 羟官能单体存在的量可以足以改善第一涂层与光纤的粘附。在第一可固化组合物中存在的羟官能单体的量约为0.1-25重量%,或者约为5-8重量%。使用羟官能单体可以降

低使得第一涂层与光纤的充分粘附所需的粘合促进剂的量。使用羟官能单体还会倾向于增加第一涂层的亲水性。羟官能单体参见美国专利第6,563,996号更详细描述,其全文通过引用结合入本文。

[0075] 第一可固化组合物的单体总含量可以约为5-95重量%,或者约为30-75重量%,或者约为40-65重量%。

[0076] 第一可固化组合物中存在的单体可包含浓度为0.1-40重量%或2-10重量%的N-乙烯基酰胺单体结合含量为5-95重量%或25-65重量%或35-55重量%的一种或多种二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

[0077] 第一涂层组合物可包含:含量约为5-95重量%的一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体;含量约为0.1-40重量%的N-乙烯基酰胺单体;以及一种或多种二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,其包含多元醇与异氰酸酯反应形成氨基甲酸酯,其中低聚物存在的量约为5-95重量%。多元醇可以是聚丙二醇,异氰酸酯可以是脂族二异氰酸酯。

[0078] 第一涂层组合物可包含:一种或多种单官能(甲基)丙烯酸酯单体,其含量约为40-65重量%;N-乙烯基酰胺单体,其含量约为2-10重量%;以及一种或多种基于聚丙二醇的二官能氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,其含量约为35-60重量%。

[0079] 第一涂层的玻璃转化温度会影响光纤在低温的微弯曲性能。可能希望第一涂层的玻璃转化温度低于经涂覆的光纤的最低预计使用温度。第一涂层的玻璃转化温度可以小于或等于-15°C、或者小于或等于-25°C、或者小于或等于-30°C、或者小于或等于-40°C。第一涂层的玻璃转化温度可以大于-60°C、或者大于-50°C、或者大于-40°C。第一涂层的玻璃转化温度可以是-60°C至-15°C,或者-60°C至-30°C,或者-60°C至-40°C,或者-50°C至-15°C,或者-50°C至-30°C,或者-50°C至-40°C。

[0080] 第一涂层的弹性模量可以低于第二涂层。低模量可以允许第一涂层通过有效地消散内应力来保护纤芯和包层,所述内应力是当光纤外部被弯曲或者经受外部作用力的时候产生的。如本文所用,第一涂层的原位模量是通过如下描述的技术测量的模量。

[0081] 六英寸的光纤样品用于测量第一涂层的原位模量。六英寸样品中心处的一英寸区段窗口剥离,并用异丙醇擦拭。将样品安装到装配有10mm x 5mm铝片的样品支架/对准站,将样品粘合到所述铝片。放置两个片从而水平平放了10mm长度,两个片之间具有5mm的间隙。光纤水平平放在样品支架上,横跨片。光纤的涂覆端放在一个片上并延伸一半进入片之间的5mm间距中,剥离的玻璃放置在5mm间距的另一半上和另一片上。样品对直(line up),然后移出(move out of the way),使得可以向每个片最靠近5mm间距的那一半施加胶的小点。然后使得光纤回到片上和中心。然后提升对直站直至胶刚好接触光纤。然后通过胶牵拉涂覆端,使得片之间的5mm间距中的大部分的样品是剥离的玻璃。使涂覆端的最顶端延伸超过片上的胶,使得暴露出待测量的区域。干燥样品。将与片固定的光纤的长度修整成5mm。测量嵌入胶中的涂覆长度、未嵌入长度(片之间)和端面第一直径(primary diameter)。

[0082] 在诸如Rheometrics DMTA IV之类的仪器上,以恒定的9e-6 1/s的应变进行测量,持续45分钟的时间,室温(约21°C)。量规长度为15mm。记录作用力和长度变化,用于计算第一模量。通过从片去除任意会干扰15mm夹持长度的环氧化物来制备样品,以确保与光纤之间没有接触,并且样品与夹具方形地固定。一旦仪器作用力归零,将非涂覆端安装到下夹具(测量探针)。含光纤的涂覆端的片安装到上(固定)夹具。然后进行测试,一旦完成分析取出

样品。

[0083] 第一涂层的原位模量可以小于或等于1MPa,或者小于或等于0.50MPa,或者小于或等于0.25MPa,或者小于或等于0.20MPa,或者小于或等于0.19MPa,或者小于或等于0.18MPa,或者小于或等于0.17MPa,或者小于或等于0.16MPa,或者小于或等于0.15MPa,或者0.01-1.0MPa,或者0.01-0.05MPa,或者0.01-0.20MPa。

[0084] 第一可固化组合物还可包含聚合引发剂、抗氧化剂和本领域技术人员熟悉的其他添加剂。

[0085] 聚合引发剂可促进与第一组合物的固化相关的聚合过程的引发,以形成第一涂层。聚合引发剂可包括热引发剂、化学引发剂、电子束引发剂和光引发剂。对于许多基于(甲基)丙烯酸酯的涂料制剂,可以采用光引发剂,例如酮类光引发添加剂和/或氧化膦添加剂。当用于本发明的第一涂层的光成形时,光引发剂存在的量可足以提供快速紫外固化。

[0086] 合适的光引发剂可以包括:1-羟基环己基苯基酮(例如,购自巴斯夫公司的IRGACURE 184);二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物(例如,购自巴斯夫公司的商用掺混物IRGACURE 1800、1850和1700);2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(例如,购自巴斯夫公司的IRGACURE 651);二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物(IRGACURE 819);(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦氧化物(购自德国慕尼黑巴斯夫公司的LUCIRIN TPO);乙氧基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物(购自巴斯夫公司的LUCIRIN TPO-L);及其组合。

[0087] 第一可固化组合物中的光引发剂组分可以由单一的光引发剂或者两种或更多种光引发剂的组合构成。第一可固化组合物的光引发剂的总含量可以高至约10重量%,或者约为0.5-6重量%。

[0088] 除了单体、低聚物和聚合引发剂之外,第一可固化组合物可包含其他添加剂,例如粘合促进剂、强度添加剂、反应性稀释剂、抗氧化剂、催化剂、稳定剂、光学增亮剂、性能强化添加剂、胺协合剂、蜡、润滑剂和/或滑爽剂。一些添加剂可以具有控制聚合过程的作用,从而影响由第一可固化组合物形成的聚合产物的物理性质(例如模量、玻璃转化温度)。其它添加剂可影响第一可固化组合物的聚合产物的整体性(例如保护免受解聚或氧化劣化)。例如,第一可固化组合物可包含载剂,如美国专利第6,326,416号和第6,539,152号所述,其全文通过引用结合入本文。

[0089] 可能希望在第一可固化组合物中包含粘合促进剂。粘合促进剂是可促进第一涂层和/或第一组合物与包层的粘附的化合物。合适的粘合促进剂包括烷氧基硅烷、有机钛酸盐和锆酸盐。代表性的粘合促进剂包括:3-巯基丙基-三烷氧基硅烷(例如购自宾夕法尼亚州塔利镇的格勒斯特公司(Gelest(Tullytown,Pa.))的3-MPTMS);二(三烷氧基甲硅烷基-乙基)苯;丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷(例如,购自格勒斯特公司的(3-丙烯酰氧基丙基)-三甲氧基硅烷);甲基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷、二(三烷氧基甲硅烷基乙基)己烷、烯丙基三烷氧基硅烷、苯乙烯基乙基三烷氧基硅烷和二(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯(购自宾夕法尼亚州布里斯托尔的联合化学品科技公司(United Chemical Technologies(Bristol,Pa.));参见美国专利第6,316,516号,其全文通过引用结合入本文。

[0090] 在第一组合物中存在的粘合促进剂的量约为0.02-10pph,或者约为0.05-4pph,或

者约为0.1-2pph,或者约为0.1-1pph。

[0091] 第一涂层组合物还可包含强度添加剂,如美国公开专利申请第20030077059号所述,其全文通过引用结合入本文。代表性的强度添加剂包括:巯基官能化合物,例如N-(叔丁氧基羰基)-L-巯基丙氨酸甲基酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、(3-巯基丙基)-三甲氧基硅烷;(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷和十二烷基硫醇。在第一可固化组合物中存在的强度添加剂的量可小于约1pph,或者小于约0.5pph,或者约为0.01-0.1pph。

[0092] 代表性的抗氧化剂是硫代二亚乙基二[3-(3,5-二叔丁基)-4-羟基-苯基]丙酸酯(例如,购自巴斯夫公司的IRGANOX 1035)。

[0093] 可能希望在第一可固化组合物中包含光学增亮剂。代表性的光学增亮剂包括TINOPAL OB(购自巴斯夫公司);Blankophor KLA(购自拜耳公司(Bayer));双苯并噁唑化合物;苯基香豆素化合物;以及二(苯乙烯基)二苯基化合物。第一可固化组合物中存在的光学增亮剂的浓度可以是0.005-0.3pph。

[0094] 还可能希望在第一可固化组合物中包含胺协合剂。代表性的胺协合剂包括:三乙醇胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、三乙基胺和甲基二乙醇胺。胺协合剂存在的浓度可以是0.02-0.5pph。

[0095] 第二涂层可保护光纤免受机械损坏和外部环境。第二涂层可以由包含一种或多种单体的可固化第二组合物形成。单体可包括烯键式不饱和化合物。可固化第二组合物还可包含一种或多种低聚物、一种或多种聚合引发剂以及一种或多种添加剂,如本文详述。

[0096] 除非本文另有说明或暗示,否则可固化第二组合物中的特定组分的重量百分比(重量%)指的是以不含添加剂计,可固化第二组合物中组分存在的量。通常,单体、低聚物和引发剂的重量%加和至100%。当存在时,添加剂的量在本文中记录为相对于单体、低聚物和引发剂的总量的每百份份数(pph)的单位。例如,以1pph水平存在的添加剂是对于每100g的单体、低聚物和引发剂的总量,存在1g的量。

[0097] 为了降低成本,可以使第二组合物的低聚物含量氨基甲酸酯含量或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物含量最小化。相对于现有技术中主流的第二组合物,本发明的第二组合物中的低聚物含量、氨基甲酸酯低聚物含量或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物含量特别低。本发明的第二组合物中,低聚物、氨基甲酸酯低聚物或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物可作为次要组分存在或者完全不存在。第二组合物中存在的低聚物、氨基甲酸酯低聚物或氨基甲酸酯丙烯酸酯的量可以小于或等于约3重量%,或者小于或等于约2重量%,或者小于或等于约1重量%。第二组合物还可以不含低聚物、氨基甲酸酯低聚物或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

[0098] 可固化第二组合物的单体组分可包含一种或多种单体。第二组合物中存在的一种或多种单体的量可以大于或等于50重量%,或者约为75-99重量%,或者约为80-99重量%,或者约为85-98重量%。

[0099] 可固化第二组合物的单体组分可包含烯键式不饱和化合物。烯键式不饱和单体可以是单官能或者多官能的。官能团可以是可聚合基团和/或促进或实现交联的基团。在两种或更多种单体的组合中,组成单体可以是单官能、多官能或者单官能和多官能化合物的组合。烯键式不饱和单体的合适的官能团包括但不限于,(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯、酸酯,及其组合。

[0100] 示例性单官能烯键式不饱和单体包括但不限于,丙烯酸羟烷基酯,例如2-羟乙基-

丙烯酸酯、2-羟丙基-丙烯酸酯和2-羟丁基-丙烯酸酯；长链和短链丙烯酸烷基酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十一烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸硬脂基酯；丙烯酸氨基烷基酯，例如丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯和丙烯酸7-氨基-3,7-二甲基辛基酯；丙烯酸烷氧基烷基酯，例如丙烯酸丁氧基乙基酯、丙烯酸苯氧基乙基酯（例如，购自沙多玛有限公司的SR339）和丙烯酸乙氧基乙基酯；单环和多环的环状芳族或非芳族丙烯酸酯，例如丙烯酸环己基酯、丙烯酸苄基酯、双环戊二烯丙烯酸酯、丙烯酸二环戊烷酯（dicyclopentanyl acrylate）、丙烯酸三环癸烷酯、丙烯酸保米磷酯（bomyl acrylate）、丙烯酸异冰片酯（例如，SR423，沙多玛有限公司）、丙烯酸四氢糠基酯（例如，SR285，沙多玛有限公司）、己内酯丙烯酸酯（例如，SR495，沙多玛有限公司）和丙烯酰吗啉；基于醇的丙烯酸酯，例如聚乙二醇单丙烯酸酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、甲氧基乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯，以及各种烷氧基化的烷基酚丙烯酸酯，例如乙氧基化(4)壬基酚丙烯酸酯（例如，Photomer 4066，IGM树脂公司）；丙烯酰胺，例如双丙酮丙烯酰胺、异丁氧基甲基丙烯酰胺、N,N'-二甲基-氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N二乙基丙烯酰胺和叔辛基丙烯酰胺；乙烯基化合物，例如N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基己内酰胺；以及酸酯，例如马来酸酯和富马酸酯。对于上文所列的长链和短链丙烯酸烷基酯，短链丙烯酸烷基酯是具有小于或等于6个碳的烷基，长链丙烯酸烷基酯是具有大于或等于7个碳的烷基。

[0101] 许多合适的单体是市售可得或者采用本领域已知的反应方案易于合成的。例如，上文所列的大部分单官能单体可以通过合适的醇或酰胺与丙烯酸或丙烯酰氯的反应合成。

[0102] 代表性多官能烯键式不饱和单体包括但不限于，烷氧基化双酚A二丙烯酸酯，例如乙氧基化双酚A二丙烯酸酯，烷氧基化程度大于或等于2。第二组合物的单体组分可包括：乙氧基化程度是2至约30的乙氧基化双酚A二丙烯酸酯（例如，购自宾夕法尼亚州西切斯特市沙多玛有限公司的SR349和SR601和购自IGM树脂公司的Photomer 4025和Photomer 4028）或者丙氧基化程度大于或等于2（例如2至约30）的丙氧基化双酚A二丙烯酸酯；烷氧基化和没有烷氧基化的羟甲基丙烷聚丙烯酸酯，例如乙氧基化程度大于或等于3（例如3至约30）的乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（例如，Photomer 4149，IGM树脂公司，和SR499，沙多玛有限公司）；丙氧基化程度大于或等于3（例如3-30）的丙氧基化-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（例如，Photomer 4072，IGM树脂和SR492，沙多玛公司）；二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯（例如，Photomer 4355，IGM树脂公司）；烷氧基化甘油基三丙烯酸酯，例如丙氧基化程度大于或等于3的丙氧基化甘油基三丙烯酸酯（例如，Photomer 4096，IGM树脂公司和SR9020，沙多玛公司）；烷氧基化和没有烷氧基化的赤藓醇聚丙烯酸酯，例如季戊四醇四丙烯酸酯（例如，购自宾夕法尼亚州西切斯特市沙多玛有限公司的SR295），乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯（例如，SR494，沙多玛有限公司）和二季戊四醇五丙烯酸酯（例如，Photomer 4399，IGM树脂公司和SR399，沙多玛有限公司）；通过合适官能的异氰脲酸酯与丙烯酸或丙烯酰氯反应形成的异氰脲酸酯聚丙烯酸酯，例如三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯（例如，SR368，沙多玛有限公司）和三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯二丙烯酸酯；烷氧基化和没有烷氧基化的醇聚丙烯

酸酯,例如三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(例如,CD406,沙多玛有限公司)和乙氧基化程度大于或等于2(例如约2-30)的乙氧基化聚乙二醇二丙烯酸酯;通过双酚A二缩水甘油醚等与丙烯酸酯的加合形成的环氧丙烯酸酯(例如,Photomer 3016, IGM树脂公司);以及单环和多环环状芳族或非芳族聚丙烯酸酯,例如二环戊二烯二丙烯酸酯和二环戊烷二丙烯酸酯。

[0103] 除了作为可聚合部分,单官能单体还可出于其他目的被包含在可固化第二组合物中。例如,单官能单体组分可影响固化的产物吸收水的程度、与其他涂层材料的粘附程度或者应力下的行为。

[0104] 第二组合物可以包含或不包含低聚组分。如上文所述,如果存在的话,低聚物可作为第二组合物中的次要组分存在。第二组合物中可以存在一种或多种低聚物。可以包含在第二组合物中的一类低聚物是烯键式不包含低聚物。当使用的时候,合适的低聚物可以是单官能低聚物、多官能低聚物,或者单官能低聚物和多官能低聚物的组合。如果存在的话,第二组合物的低聚组分可包括:脂族和芳族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸低聚物、脲(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯和聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物、丙烯酸酯化丙烯酸低聚物、聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物以及三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯低聚物,或其组合。第二组合物可以不含氨基甲酸酯基团、氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物、氨基甲酸酯低聚物或者氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

[0105] 第二组合物的低聚组分可包括二官能低聚物。二官能低聚物可具有如下化学式(I)的结构:

[0106] $F_1-R_1-[氨基甲酸酯-R_2-氨基甲酸酯]_m-R_1-F_1 \quad (I)$

[0107] 其中, F_1 可以独立地是反应性官能团,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯或者本领域已知的其他官能团; R_1 可以独立地包括 $-C_{2-12}O-$ 、 $-(C_{2-4}O)_n-$ 、 $-C_{2-12}O-(C_{2-4}O)_n-$ 、 $-C_{2-12}O-(CO-C_{2-5}O)_n-$ 或 $-C_{2-12}O-(CO-C_{2-5}NH)_n-$,其中n是1-30的整数,包括例如1-10; R_2 可以是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲,或其组合;以及m是1-10的整数,包括例如1-5。在化学式(I)的结构中,氨基甲酸酯部分可以是二异氰酸酯与 R_2 和/或 R_1 反应形成的残基。本文所用术语“独立地”表示每个 F_1 可以与另一个 F_1 是不同的,这对于每个 R_1 也是如此。

[0108] 可固化第二组合物的低聚物组分可包含多官能低聚物。多官能低聚物可以具有如下化学式(II)、化学式(III)或化学式(IV)的结构:

[0109] 多氨基甲酸酯- $(F_2-R_1-F_2)_x \quad (II)$

[0110] 多元醇- $[(氨基甲酸酯-R_2-氨基甲酸酯)]_m-R_1-F_2)_x \quad (III)$

[0111] 多氨基甲酸酯- $(R_1-F_2)_x \quad (IV)$

[0112] 其中, F_2 可以独立地表示1-3个官能团,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、苯乙烯、乙烯基醚、乙烯基酯或者本领域已知的其他官能团; R_1 可以包括 $-C_{2-12}O-$ 、 $-(C_{2-4}O)_n-$ 、 $-C_{2-12}O-(C_{2-4}O)_n-$ 、 $-C_{2-12}O-(CO-C_{2-5}O)_n-$ 或 $-C_{2-12}O-(CO-C_{2-5}NH)_n-$,其中n是1-10的整数,包括例如1-5; R_2 可以是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲,或其组合; x 是1-10的整数,包括例如2-5;以及m是1-10的整数,包括例如1-5。在化学式(II)的结构中,多氨基甲酸酯基团可以是多异氰酸酯与 R_2 反应形成的残基。类似地,化学式(III)的结构中的氨基甲酸酯基团可以是二异氰酸酯与 R_2 和/或 R_1 键合形成的反应产物。

[0113] 氨基甲酸酯低聚物可通过如下方式制备:脂族或芳族二异氰酸酯与二氢聚醚或聚

酯,最典型的是聚氧化亚烷基二醇如聚乙二醇反应得到。可以类似的方式合成抗湿性低聚物,不同之处在于,避免极性聚醚或聚酯二醇,有利的主要是饱和以及主要是非极性脂族二醇。这些二醇可包括具有约2-250个碳原子的烷烃二醇或亚烷基二醇,并且可以基本上没有醚或酯基团。

[0114] 可将聚脲元素结合到通过这些方法制备的低聚物中,例如通过在合成过程中用二胺或多胺代替二醇或多元醇。只要合成中使用的二胺或多胺具有充分的非极性和饱和性,以免损及体系的抗湿性,就可以认为第二涂层组合物中存在少量聚脲无害于涂覆性能。

[0115] 第二涂料组合物还可含有聚合引发剂,以促进第二组合物在其施加到玻璃光纤或预先涂覆了第一层或其他层的玻璃光纤之后的聚合(固化)。适用于示例性实施方式的组合物的聚合引发剂可包括热引发剂、化学引发剂、电子束引发剂、微波引发剂、光化辐射引发剂和光引发剂。对于许多基于丙烯酸酯的涂料制剂,可以采用光引发剂,例如已知的酮类光引发添加剂和/或氧化膦添加剂。当用于所述组合物中的时候,光引发剂存在的量足以提供快速紫外固化。光引发剂存在的量约为0.5-10重量%、或者约为1.5-7.5重量%、或者约为3重量%。

[0116] 可以将光引发剂的量调节至促进辐射固化,以提供合理的固化速度而不造成涂料组合物的过早凝胶化。所希望的固化速度可以是足以引起大于约90% (或者大于95%) 的涂料组合物的固化的速度。如在剂量相对于模量曲线中所测量,对于厚度约为75 μm 的涂层而言,固化速度可以是例如小于1.0J/cm²,或者小于0.5J/cm²。

[0117] 合适的光引发剂可包括但不限于,2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基膦氧化物(例如,Lucirin TPO);1-羟基环己基苯基酮(例如,购自巴斯夫公司的Irgacure 184);(2,6-二乙氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物(例如,市售可得掺混物Irgacure 1800、1850和1700,巴斯夫公司);2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(例如,Irgacure,651,巴斯夫公司);二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物(例如,Irgacure 819,巴斯夫公司);(2,4,6-三乙基苯甲酰基)二苯基膦氧化物(例如,市售可得掺混物Darocur 4265,巴斯夫公司);2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(市售可得掺混物Darocur 4265,巴斯夫公司),及其组合。

[0118] 除了上文所述的组分,第二涂层组合物可任选地包含添加剂或者添加剂的组合。代表性添加剂包括但不限于,抗氧化剂、催化剂、润滑剂、低分子量非交联树脂、粘合促进剂和稳定剂。添加剂可以具有控制聚合过程的作用,从而影响由组合物形成的聚合产物的物理性质(例如模量、玻璃转化温度)。添加剂可影响组合物的聚合产物的整体性(例如防止解聚或氧化劣化)。

[0119] 第二组合物可包含硫代二亚乙基二(3,5-二叔丁基)-4-羟基氢化肉桂酸酯(例如,购自巴斯夫公司的Irganox 1035)作为氧化剂。第二组合物可包括丙烯酸酯化的酸粘合促进剂(例如,Ebecryl 170(购自佐治亚州士麦那市拉德固化公司(UCBUCB Radcure (Smyrna Ga.)))。用于第二涂层材料的其他合适材料以及与这些材料的选择相关的考虑是本领域众所周知的,参见美国专利第4,962,992号和第5,104,433号所述,其全文通过引用结合入本文。

[0120] 即使具有低的低聚物含量,本发明的第二组合物可产生具有高拉伸强度和高的弹性模量(杨氏模量)的第二涂层材料。第二涂层可具有比第一涂层高的弹性模量和玻璃转化

温度。如本文所用,第二涂层的原位模量是通过如下描述的技术测量的模量。

[0121] 第二原位模量

[0122] 采用光纤脱管(fiber tube-off)样品来测量第二原位模量。为了获得光纤脱管样品,首先将0.0055英寸Miller剥离器(miller stripper)夹持到涂覆光纤的端部下方约1英寸处。将从剥离器延伸出来的光纤的该1英寸区域投入液氮流中,并保持3秒。然后从液氮流取出光纤,并快速剥离。检查光纤的剥离端以确保去除了涂层。如果涂层留在玻璃上,则再次制备样品。所得到的是第一和第二涂层的空心管。从未剥离光纤的端面测量玻璃、第一和第二涂层的直径。

[0123] 为了测量第二原位模量,可以用诸如Rheometrics DMTA IV仪器之类的仪器,以11mm的样品度量长度运行光纤脱管样品。确定样品的宽度、厚度和长度,并作为输入提供到仪器的操作软件。安装样品,并采用时基扫描程序在环境温度(21°C)运行,参数如下:

[0124] 频率:1转/秒

[0125] 应变:0.3%

[0126] 总时间=120秒

[0127] 每次测量的时间=1秒

[0128] 初始静力=15.0[g]

[0129] 静态力比动态力大10.0[%]

[0130] 一旦完成,对最后5个E'(储存模量)数据点取平均值。每个样品运行3次(每次运行新鲜样品),总共15个数据点。记录3次运行的平均值作为第二原位模量。

[0131] 当以固化棒的形式制备时,本发明的第二组合物的聚合产物的拉伸强度可以是至少50MPa。当在室温(约21°C)在固化的涂层棒上测量时,第二组合物的固化产物的弹性模量可以约为1400–2200MPa,或者约为1700–2100Mpa,或者约为1600–3000MPa。第二涂层的原位弹性模量可以大于或等于1200MPa,或者大于或等于1500MPa,或者大于或等于1800MPa,或者大于或等于2100MPa,或者大于或等于2400MPa,或者大于或等于2700MPa。

[0132] 杨氏模量、拉伸强度和%断裂伸长

[0133] 以棒样品的形式制备涂层组合物用于拉伸测试。通过将可固化组合物注入到内直径约为0.025”的Teflon®管中,以制备棒。采用Fusion D灯泡(Fusion D bulb)以约为2.4J/cm²(通过购自国际光公司(International Light)的Light Bug型号IL390在225–424nm的波长范围上测量)的剂量固化棒样品。在固化后,剥离Teflon®管,以提供涂层组合物的棒样品。固化的棒在23°C和50%相对湿度的条件下过夜。采用拉伸测试仪器(例如,Sintech MTS拉伸测试仪或Instron通用材料测试系统),在度量长度为51mm的无缺陷棒样品上测量诸如杨氏模量、拉伸强度和%断裂伸长之类的性质,测试速度为250mm/分钟。以最后五个样品的平均值确定性质,取平均值时排除有缺陷的样品。

[0134] 高模量的第二涂层可以为光纤提供更好的保护免受机械损坏和更好的微弯曲性能。但是,在拉制塔中高模量的第二涂层的高速加工可能是挑战,原因在于,拉制过程在第二涂层中产生缺陷(例如扁平点和风致点缺陷(WIPD))的趋势的增加,这最终危害了光纤性能。

[0135] 在不含低聚物的涂层、不含氨基甲酸酯低聚物的涂层以及不含氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物的涂层的发展过程中,发现从制剂去除低聚物而不改性其他组分,导致模量高于

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

[0136] 可以将本发明的第二涂层设计成实现如下第二涂层，其具有中等的 T_g ，该中等的 T_g 赋予光纤足够机械保护和弯曲不敏感性，同时仍允许光纤在高速拉制塔中无缺陷地进行加工。可以采用如下描述的技术测量 T_g 。

[0137] 采用由涂层组合物形成的固化的膜(第一涂层)或棒(第二涂层)形式的样品测量玻璃转化温度。通过确定由诸如Rheometrics DMTA IV之类的仪器获得的拉伸中的 $\tan\delta$ 曲线的峰，来测量玻璃转化温度。将样品的宽度、厚度和长度输入到程序的“样品几何形貌”部分。安装样品，然后冷却到约-85°C。一旦稳定，采用如下参数运行升温：

[0138] 频率：1Hz

[0139] 应变：0.3%

[0140] 加热速率：2°C/分钟

[0141] 最终温度：150°C

[0142] 初始静力=20.0[g]

[0143] 静态力比动态力大10.0[%]

[0144] T_g 定义为 $\tan\delta$ 峰的最大值，其中 $\tan\delta$ 峰定义如下：

[0145] $\tan\delta = E''/E'$

[0146] 其中， E'' 是损耗模量，随着变形循环中的加热，其与能量损耗成比例，以及 E' 是储能模量或弹性模量，其与变形循环中储存的能量成比例。

[0147] 由第二涂层组合物的固化产物制备的固化棒的 T_g 可以至少约50°C。第二涂层的玻璃转化温度可以至少为50°C，或者至少55°C，或者至少60°C，或者55-65°C。

[0148] 第二组合物可以不含低聚组分、氨基甲酸酯低聚组分或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚组分，并且单体组分可包含乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体、乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体和环氧二丙烯酸酯单体。乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为50-90重量%，或者约为60-80重量%，或者约为70-75重量%。乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-20重量%，或者约为7-15重量%，或者约为8-12重量%。环氧二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-25重量%，或者约为10-20重量%，或者约为12-18重量%

[0149] 第二组合物可以不含低聚组分、氨基甲酸酯低聚组分或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚组分，并且单体组分可包含乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体、乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体和环氧二丙烯酸酯单体。乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为30-80重量%，或者约为40-70重量%，或者约为50-60重量%。乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为10-50重量%，或者约为20-40重量%，或者约为25-35重量%。环

氧二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-25重量%，或者约为10-20重量%，或者约为12-18重量%。

[0150] 第二组合物可以不含低聚组分、氨基甲酸酯低聚组分或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚组分，并且单体组分可包含乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体、乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体、乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体和环氧二丙烯酸酯单体。乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为40-80重量%，或者约为60-70重量%。乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为1-30重量%，或者约为5-10重量%。乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-20重量%，或者约为10重量%。环氧二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-25重量%，或者约为15重量%。

[0151] 第二组合物可以不含低聚组分、氨基甲酸酯低聚组分或氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚组分，并且单体组分可包含乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体、三丙二醇二丙烯酸酯单体、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体和环氧二丙烯酸酯单体。乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为10-50重量%。三丙二醇二丙烯酸酯单体存在的量可以约为5-40重量%。乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体存在的量可以约为10-55重量%。环氧二丙烯酸酯单体存在的量可以高至约15重量%。

[0152] 第二组合物可包含：约40-80重量%的乙氧基化(4)双酚A单体、约0-30重量%的乙氧基化(10)双酚A单体、约0-25重量%的乙氧基化(30)双酚A单体、约5-18重量%的环氧丙烯酸酯、约0-10重量%的三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体、约0.1-40重量%的一种或多种光引发剂，约0-5重量pph的滑爽添加剂，以及0至约5重量pph的抗氧化剂。第二组合物还可包含小于或等于3%的低聚物，或者小于或等于1%的低聚物，或者可以不含低聚物。环氧丙烯酸酯可以是环氧丙烯酸酯单体。环氧丙烯酸酯可以是双酚A环氧二丙烯酸酯。环氧丙烯酸酯可以是未改性的环氧丙烯酸酯，例如，没有被脂肪酸、胺、酸或芳族官能改性的环氧丙烯酸酯。此类组合物在45℃的粘度可以至少约为3泊，并且当固化时，可展现出约为1400-2100MPa的杨氏模量。组合物可展现出至少约55℃的玻璃转化温度。单体组分可包含具有至少10个烷氧基团的烷氧基化双酚A二丙烯酸酯单体。

[0153] 从预成形件进行拉制，之后将第一和第二可固化组合物施涂到经涂覆的光纤的玻璃部分。可以在冷却之后立即施涂第一和第二组合物。然后，可以使得可固化组合物固化以产生经涂覆的光纤。固化方法可以是热固化、化学固化或辐射感应固化，例如使玻璃纤维上施涂的可固化组合物暴露于紫外光、光化辐射、微波辐射或电子束，这取决于涂层组合物的性质和所用的聚合引发剂。在拉制过程之后依次施加第一可固化组合物和第二可固化组合物可能是有利的。美国专利第4,474,830号和第4,585,165号揭示了对移动的玻璃光纤施涂双层可固化组合物的方法，其全文通过引用结合入本文。或者，可以施涂并固化第一可固化组合物以形成第一涂层材料，然后施涂并固化第二可固化组合物以形成第二涂层。

[0154] 实施例

[0155] 下面描述根据本发明的各种示例性的经涂覆的光纤，并进行建模以说明本文所揭示的一个或多个优选特征。

[0156] 这些实施例建模的经涂覆的光纤包括直径为125 μm 的玻璃光纤。玻璃光纤的纤芯半径范围为4-10 μm ，并且可以由GeO₂改性的石英制造，以增加纤芯相对于包层的折射率。包层围绕纤芯，延伸到62.5 μm 的半径，并且包括内包层区域和外包层区域，其中，内包层区域

的折射率低于外包层。可以通过用负掺杂剂氟掺杂内包层,来实现内包层区域相对于外包层较低的折射率。或者,可以通过用正掺杂剂(例如,氯、氧化镁、氧化铝、氧化钛、氧氮化硅、磷等)掺杂外包层,实现外包覆区域相对于内包覆区域较高的折射率。下面将更详细描述示例性折射率分布。

[0157] 第一涂层的代表性可固化组合物A-H如下表I所示。

[0158] 表I:示意性第一涂层组合物

组分	A	B	C	D	E	F	G	H
Photomer 4066 (重量%)	41.5	0	61.5	41.5	46.5	46.5	45.5	47
Photomer 4960 (重量%)	0	41.5	0	0	0	0	0	0
BR3741 (重量%)	55	55	35	55	50	50	50	50
N-乙烯基己内酰胺 (重量%)	2	2	2	2	2	2	2	1.5
TPO (重量%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	1.5
(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷 (pph)	1	1	1	1	1	0.8	0.8	0.8
Irganox 1035 (pph)	1	1	1	1	1	1	1	1
季戊四醇巯基丙酸酯 (pph)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Uvitex OB (pph)	0.05	0	0	0	0	0	0	0

[0160] Photomer 4066是购自IGM树脂的乙氧基化壬基酚丙烯酸酯。Photomer4960是购自IGM树脂的丙氧基化壬基酚丙烯酸酯。BR3741是购自Dymax低聚物和涂料公司的脂族聚醚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。N-乙烯基己内酰胺购自ISP科技有限公司。TPO ((2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦氧化物)是购自巴斯夫公司的光引发剂。(3-丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷是购自格勒斯特公司的粘合促进剂。IRGANOX 1035 ((硫代二亚乙基二[3-(3,5-二-叔丁基)-4-羟基苯基]丙酸酯]是购自巴斯夫公司的抗氧化剂。季戊四醇巯基丙酸酯是购自艾尔德瑞奇公司的粘合促进剂稳定剂。UVITEX OB ($C_{26}H_{26}N_2O_2S$, CAS编号7128-64-5) 是购自巴斯夫公司的光学增亮剂。

[0161] 为了制备第一组合物,可以将低聚物和单体在60°C掺混在一起,持续至少10分钟。然后可以加入光引发剂和添加剂,可以继续掺混1小时。最后,可加入粘合促进剂,可掺混持续30分钟。然后可以将所得到的溶液施涂到光纤的玻璃部分并UV固化,以形成第一涂层。

[0162] 第二涂层的代表性可固化组合物J-L如下表II所示。

[0163] 表II:示意性第二涂层组合物

组分	J	K	L
SR601/Photomer4028(重量%)	72	52	72
CD9038(重量%)	10	0	10

Photomer3016(重量%)	15	15	15
SR602(重量%),30重量%	0	30	0
Irgacure 184(重量%)	1.5	1.5	1.5
TP0(重量%)	1.5	1.5	1.5
DC190流体滑爽添加剂(pph)	0	0	1
Irganox 1035(pph)	0.5	1	1

[0165] SR601/Photomer 4028是购自沙多玛公司或IGM树脂公司的乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯单体。CD9038是购自沙多玛公司的乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯单体。Photomer 3016是购自IGM树脂公司的环氧二丙烯酸酯单体。SR602是购自沙多玛公司的乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯单体。IRGACURE184(1-羟基环己基苯基酮)是购自巴斯夫公司的光引发剂。TP0((2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦氧化物)是购自巴斯夫公司的光引发剂。DC190是购自道康宁公司(Dow Corning)的流体滑爽添加剂。IRGANOX 1035(硫代二亚乙基二(3,5-二-叔丁基)-4-羟基氢肉桂酸酯)是购自巴斯夫公司的抗氧化剂。

[0166] 可以采用商用掺混设备,通过所列组分制备第二组合物。可以称重单体组分,引入到加热的釜中,在约为50-65°C的温度掺混到一起。然后可以持续掺混直至获得均匀混合物。接着,可以称重光引发剂并引入到均匀溶液中,同时掺混。最后,可以称重余下组分并引入到溶液中,同时掺混。可以持续掺混直至再次获得均匀溶液。然后可以将均匀溶液施涂到光纤的第一涂层或第一组合物,用UV辐射固化,以形成第二涂层。

[0167] 对具有125μm直径的纤芯-包层玻璃区域以及第一和第二涂层的经涂覆的光纤进行建模,所述第一和第二涂层具有与表I和II中所列的第一和第二组合物固化实现的涂层一致的性质。下面基于5种示例性的经涂覆的光纤,描述经涂覆的光纤建模的性质。示例性的经涂覆的光纤是样品编号1、2、3、4和5。

[0168] 如图4所示是示例性的经涂覆的光纤1的折射率分布(相对于纯石英玻璃,单位Δ%)。经涂覆的光纤1包括纤芯,所述纤芯的外半径r₁为6μm,折射率分布Δ₁基于α分布,α=2,最大纤芯折射率Δ₁最大为0.41%。石英内包层围绕纤芯,并延伸到30μm的外半径r₃。外包层围绕内包层,延伸到62.5μm的半径r₄并且具有约为0.05%的Δ₄。

[0169] 如图5所示是示例性的经涂覆的光纤2的折射率分布(相对于纯石英玻璃,单位Δ%)。经涂覆的光纤2包括纤芯,所述纤芯的外半径r₁为5.73μm,折射率分布Δ₁基于α分布,α=2,最大纤芯折射率Δ₁最大为0.385%。石英第一内包层围绕纤芯,并延伸到6.88μm的外半径r₂。第二内包层围绕第一内包层,并延伸到17.2μm的外半径r₃。第二内包层包括氟掺杂的三角形凹陷区域,其提供从半径r₂处的Δ₃=0%下降到半径r₃处的Δ₃=-0.2%的折射率的线性下降。石英外包层围绕第二内包层,并延伸到62.5μm的外半径r₄。

[0170] 在建模中,示例性的经涂覆的光纤1和2分别被视为具有外直径为165μm且原位模量小于0.50MPa的第一涂层以及外直径为200μm且原位模量大于1600MPa的第二涂层。预期表1和2中所列的第一和第二涂层组合物产生具有这些性质的固化的第一和第二涂层。

[0171] 示例性的经涂覆的光纤1和2的建模特性如表III所示。建模性能数据包括:截止波长(LP11模式和光缆)、模场直径(1310nm和1550nm处)、零色散波长、1310nm和1550nm处的色散和散射斜率、1550nm处的宏弯曲损耗(基于采用直径为10mm、20mm和30mm的心轴的心轴缠绕测试)以及1550nm处的微弯曲损耗(基于销杆阵列和横向负载测试)。建模数据显示示例

性的经涂覆的光纤1和2是低直径光纤,其展现出:(1)与标准单模光纤有效接合和连接相容的模场直径;以及(2)低弯曲损耗。

[0172] 表III:光纤性能数据

参数	经涂覆的光纤 1	经涂覆的光纤 2
1310 nm MFD (μm)	9.2	9.2
1550 nm MFD (μm)	10.51	10.43
零色散波长 (nm)	1319	1320
1310 nm 处的色散 (ps/nm/km)	-0.801	-0.909
在 1310 nm 处的色散斜率 (ps/nm ² /km)	0.089	0.0909
1550 nm 处的色散 (ps/nm/km)	17.27	17.65
在 1550 nm 处的色散斜率 (ps/nm ² /km)	0.06	0.0626
光缆截止 (22 米) (nm)	1209	1229
1550 nm 处的弯曲损耗, 10 mm 直径心轴 (dB/圈)	1.13	1.52
1550 nm 处的弯曲损耗, 15 mm 直径心轴 (dB/圈)	0.279	0.337
1550 nm 处的弯曲损耗, 20 mm 直径心轴 (dB/圈)	0.068	0.074
1550 nm 处的弯曲损耗, 30 mm 直径心轴 (dB/圈)	0.006	0.003
1550 nm 处的弯曲损耗, 销杆阵列(dB)	21.73	9.89
1550 nm 处的弯曲损耗, 横向负载(dB)	0.229	0.223

[0173]

[0174] 如图6所示是示例性的经涂覆的光纤3的折射率分布(相对于纯石英玻璃,单位 $\Delta \%$)。经涂覆的光纤3、4和5的每一个的折射率分布的分布形状是相似的,并且分布如表4所述。示例性的经涂覆的光纤3、4和5分别包括高折射率纤芯(其延伸到约为4.5 μm 的外半径 r_1)、第一内包层区域(其在半径 r_1 和约为7 μm 的外半径 r_2 之间延伸)、第二内包层区域(在其半径 r_2 和约为18 μm 的外半径 r_3 之间)以及外包层区域(其在半径 r_3 和62.5 μm 的外半径 r_4 之间延伸)。如所示,第二内包层区域的折射率随着径向位置的增加持续下降,从而在示例性的经涂覆的光纤3、4和5的折射率分布中形成三角形凹陷。

[0175] 在建模中,示例性的经涂覆的光纤3、4和5分别被处理为具有外直径为165 μm 且原位模量小于0.5MPa的第一涂层以及外直径为200 μm 且原位模量大于1600MPa的第二涂层。预期表1和2中所列的第一和第二涂层组合物产生具有这些性质的固化的第一和第二涂层。

[0176] 示例性的经涂覆的光纤3、4和5的建模特性如表IV所示。表IV列出了纤芯区域(区域1)、第一内包层区域(区域2)、第二内包层区域(区域3)和外包层区域(区域4)的折射率和径向位置。建模性能数据包括:截止波长(纤芯和光缆)、模场直径(纤芯和光纤都是1310nm

处)、零色散波长、纤芯MAC数(1310nm处的模场直径与光缆截止波长之比)和1550nm处的宏弯曲损耗(基于采用直径为10mm、20mm和30mm的心轴的心轴缠绕测试)。

[0177] 模型表明示例性的经涂覆的光纤3、4和5分别展现出:1310nm处大于9 μm 的MFD;对于10mm直径心轴,1550nm波长处小于0.35dB/圈的宏弯曲损耗;对于15mm直径心轴,1550nm波长处小于0.09dB/圈的宏弯曲损耗;对于20mm直径心轴,1550nm波长处小于0.025dB/圈的宏弯曲损耗;以及对于30mm直径心轴,1550nm波长处小于0.004dB/圈的宏弯曲损耗。示例性的经涂覆的光纤3、4和5分别展现出小于1260nm的光缆截止以及1.3–1.324 μm 的零色散波长。建模结果显示示例性的经涂覆的光纤3、4和5是低直径光纤,其同时展现出:(1)与标准单模光纤有效接合和连接相容的模场直径;以及(2)低弯曲损耗。

[0178] 表IV:光纤性能数据

参数	经涂覆的光纤 3	经涂覆的光纤 4	经涂覆的光纤 5
Δ_1 , 最大 (%)	0.345	0.34	0.335
r_1 (μm)	4.55	4.58	4.6
Δ_2 (%)	0	0	0
r_2 (μm)	7.17	7.2	7.25
Δ_3 , 最小 (%)	-0.435	-0.435	-0.435
r_3 (μm)	17.7	17.8	17.9
Δ_4 (%)	0	0	0
槽体积 (% μm^2)	62.93	63.65	64.36
1310 nm 处的 MFD (μm)	9.12	9.18	9.24
零色散波长 (μm)	1.321	1.321	1.32
光缆截止 (22 米) (nm)	1226	1226	1226
1550 nm 处的弯曲损 耗, 10 mm 直径心轴 (dB/圈)	0.27	0.276	0.31
1550 nm 处的弯曲损 耗, 15 mm 直径心轴 (dB/圈)	0.07	0.074	0.08
1550 nm 处的弯曲损 耗, 20 mm 直径心轴 (dB/圈)	0.017	0.019	0.02
1550 nm 处的弯曲损 耗, 30 mm 直径心轴 (dB/圈)	0.003	0.003	0.0037

[0179]

[0180] 除非另有表述,否则都不旨在将本文所述的任意方法理解为需要使其步骤以具体顺序进行。因此,当方法权利要求实际上没有陈述为其步骤遵循一定的顺序或者其没有在权利要求书或说明书中以任意其他方式具体表示步骤限于具体的顺序,都不旨在暗示该任意特定顺序。

[0181] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是可以在不偏离本发明示例性实施方式的精神和范围的情况下对本发明进行各种修改和变动。因为本领域的技术人员可以想到所揭示的实施方式的融合了本发明精神和实质的各种改良组合、子项组合和变化,应认为说明书包括所附权利要求书范围内的全部内容及其等同内容。

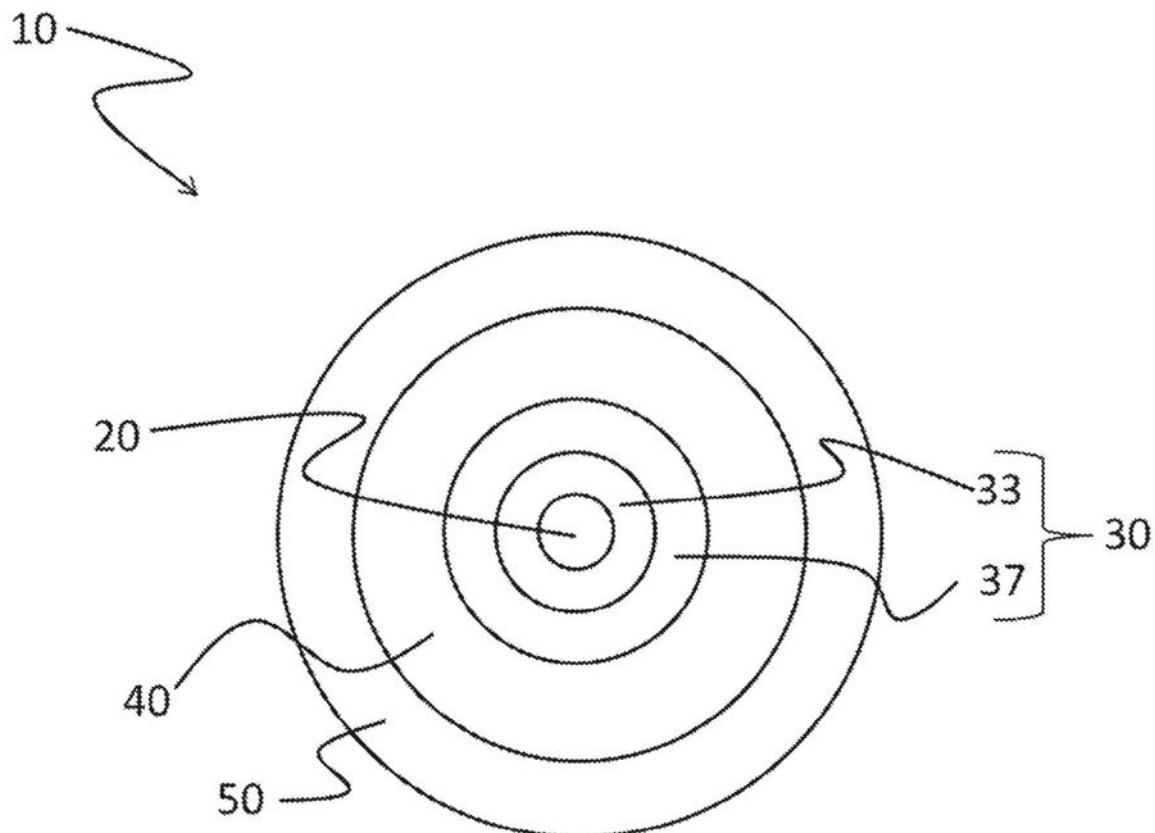


图1

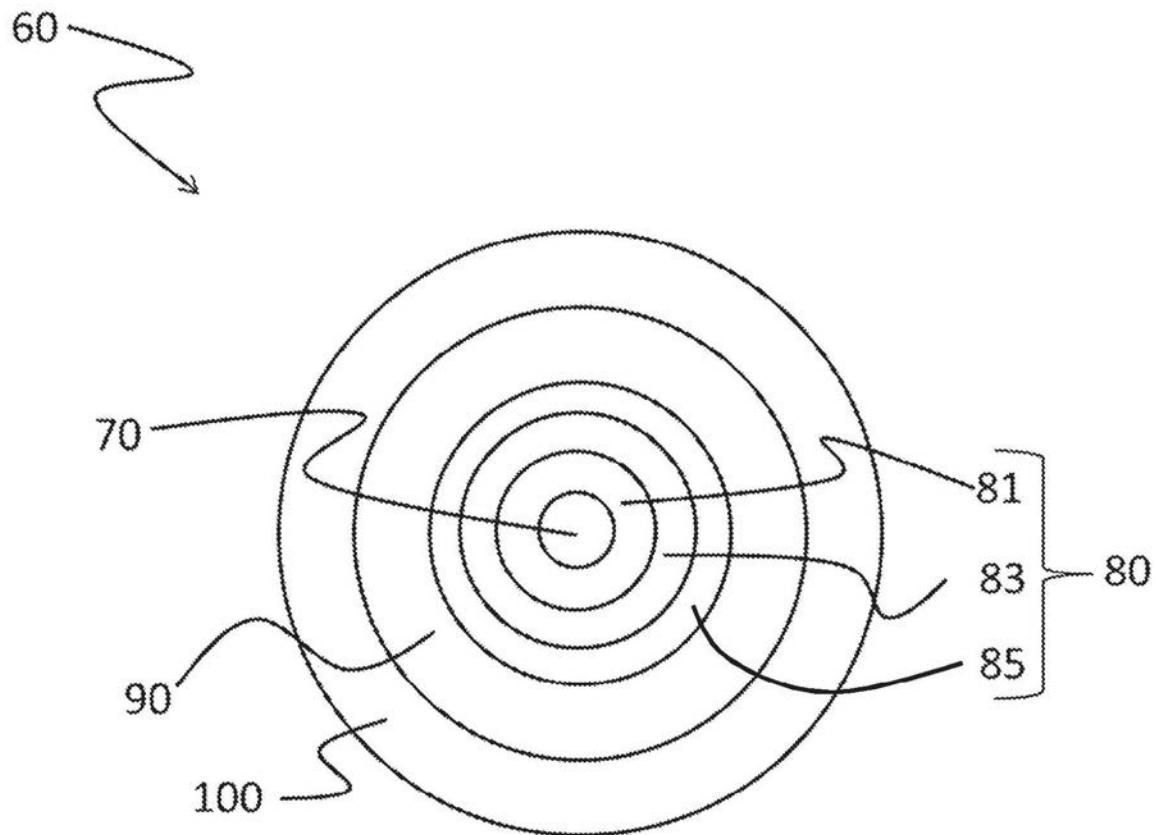


图2

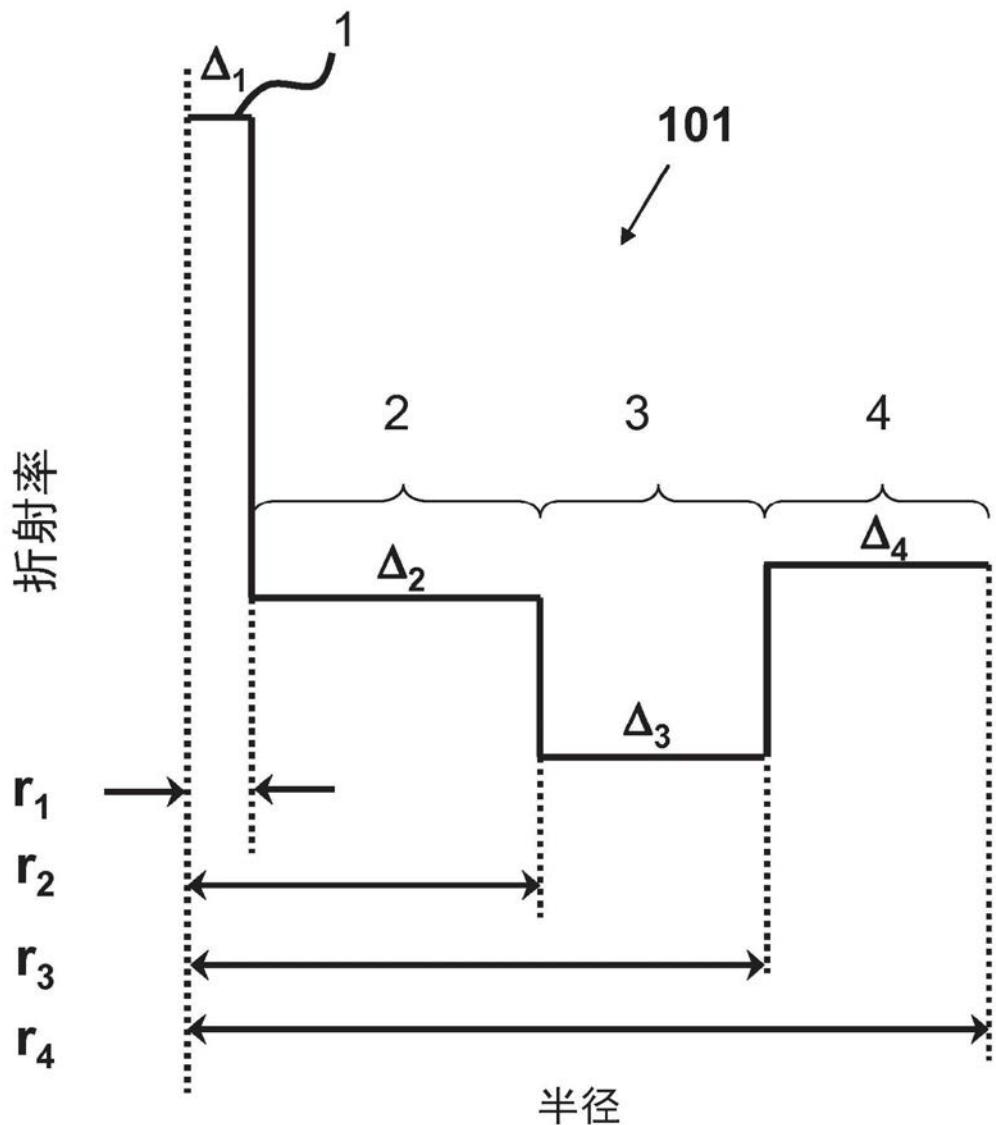


图3A

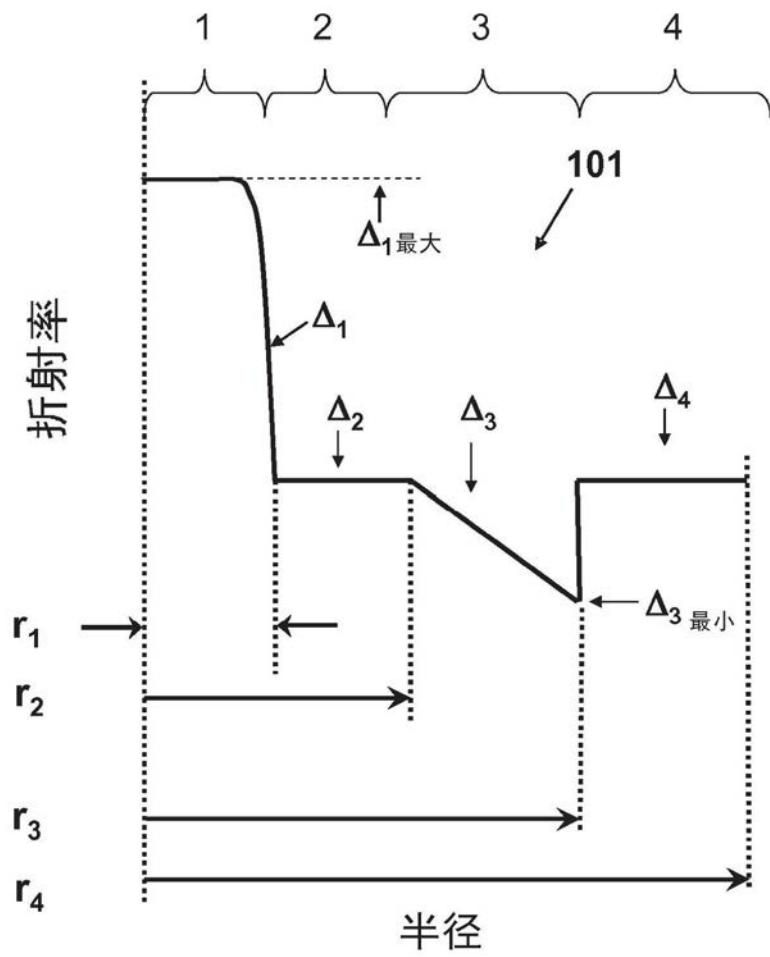


图3B

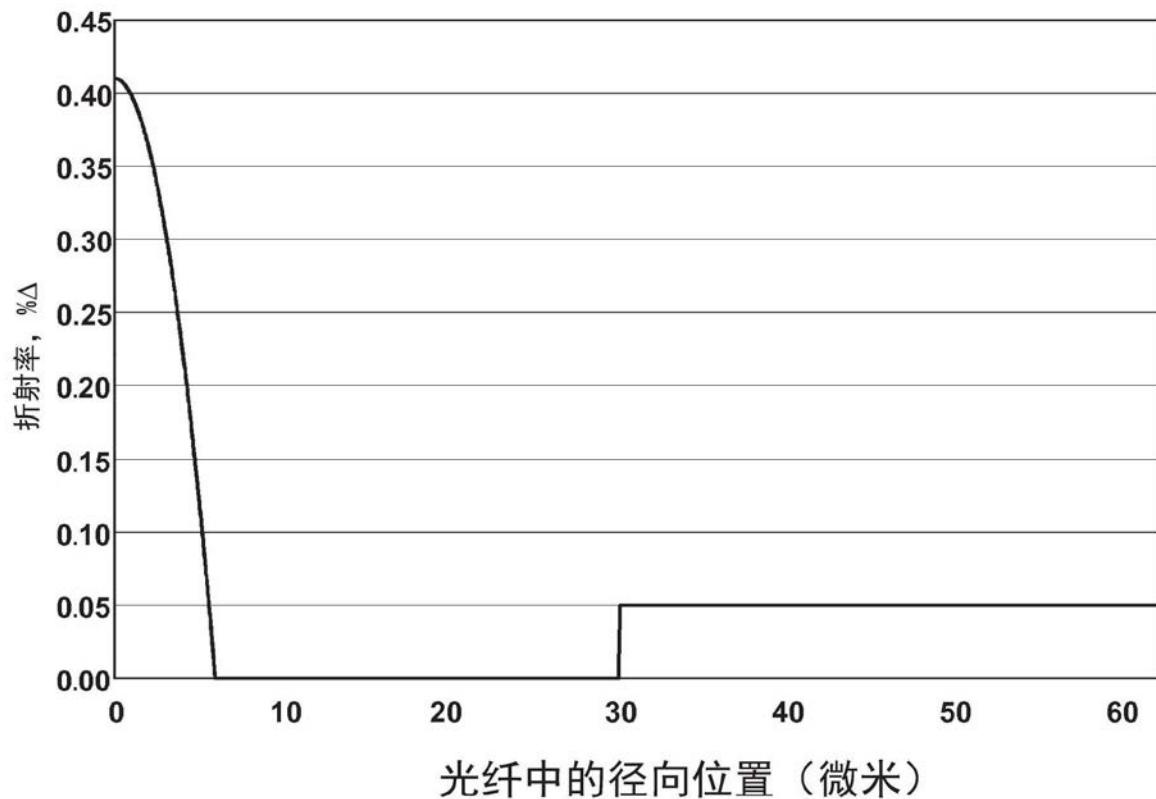


图4

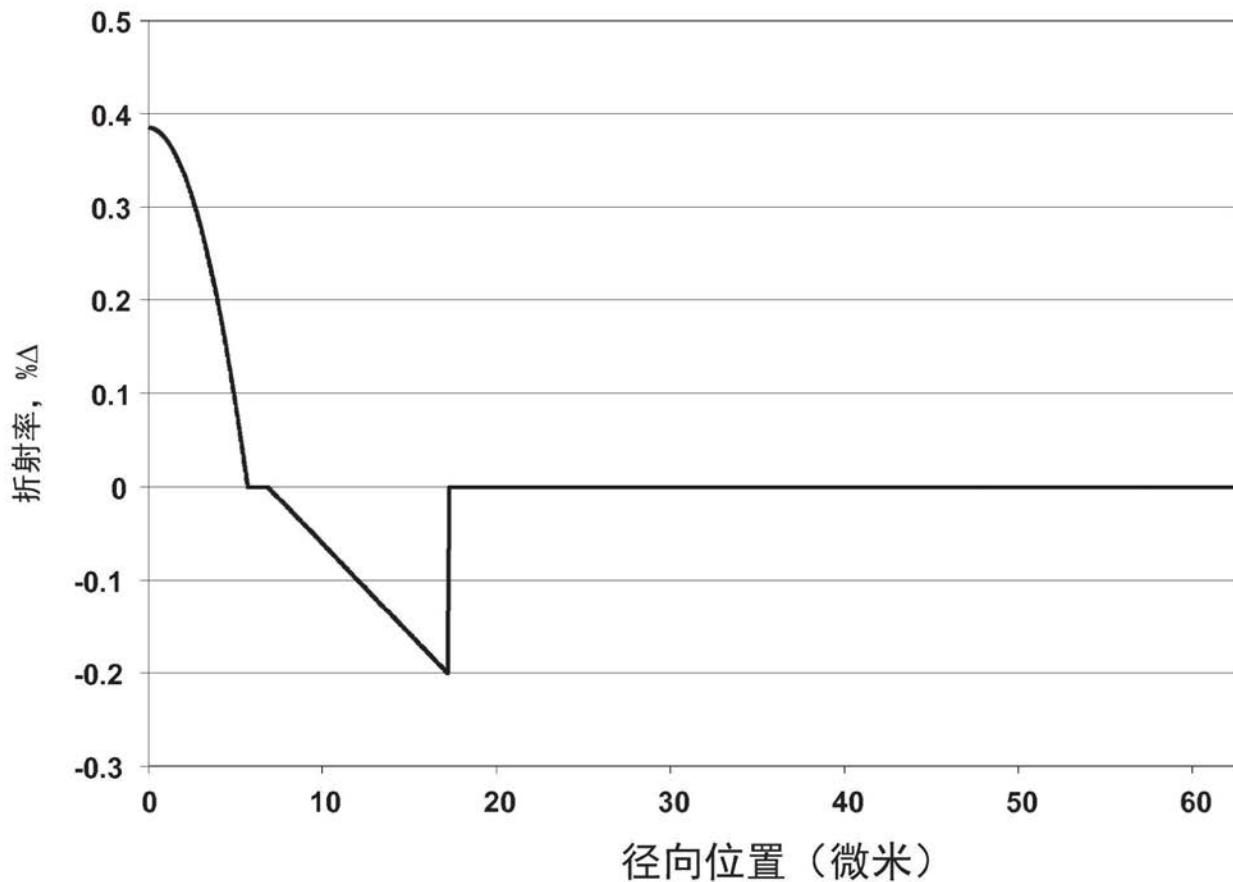


图5

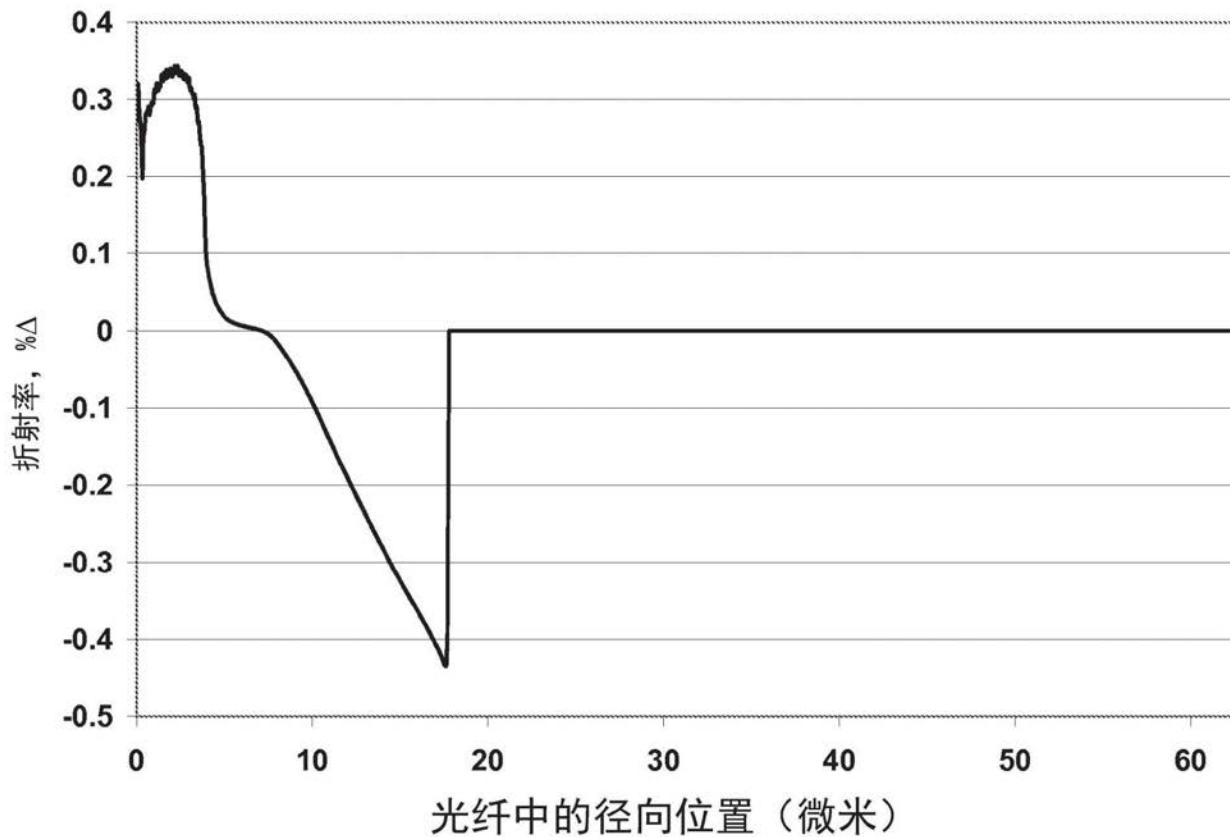


图6