

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 25/10

C09D 4/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99813044.3

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1160274C

[22] 申请日 1999.9.1 [21] 申请号 99813044.3

[30] 优先权

[32] 1998. 9. 4 [33] US [31] 09/148772

[86] 国际申请 PCT/NL1999/000543 1999.9.1

[87] 国际公布 WO2000/014024 英 2000.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.8

[71] 专利权人 DSM IP 财产有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 C·P·肖拉

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 辐射固化涂层组合物、涂布的光纤、辐射固化基材形成材料和带组件

[57] 摘要

当适当地固化时具有大于 10Mpa 的模量的辐射固化光纤涂层、油墨或基材组合物，所述组合物具有增强的颜色稳定性并且由含有至少一种辐射固化低聚物或单体的组合物配制而成。在所述辐射固化组合物中的氨酯键和醚键的浓度为使得由所述辐射固化组合物制备的固化光纤涂层经过在 150℃ 下暴露 96 小时并随后在 180℃ 下暴露 144 小时后具有大约 40 或更小的 ΔE 。所述组合物具有小的薄膜与薄膜间的摩擦系数。

1. 辐射固化光纤涂层组合物, 所述组合物在适当地固化后具有大于 10MPa 的模量; 所述组合物是由含有以下物质的组合物配制得到:

至少一种含有由单体聚合得到的丙烯酸主链的辐射固化低聚物, 其中所述单体包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的混合物, 和至少一个键合到所述主链的辐射固化官能团, 所述辐射固化官能团选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和 N-乙烯基官能团, 所述低聚物具有大约 500 至大约 200,000 的数均分子量, 和其中所述组合物含有 0-5%(重量)的聚氨酯, 基于所述组合物的总重量计。

2. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物, 其中配制所述涂层组合物以在固化后提供选自外层第一道涂层、着色外层第一道涂层、油墨涂层、捆绑材料、带基材和着色的基材的涂层。

3. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物, 其中所述聚氨酯包含在所述低聚物之中。

4. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物, 其中至少一种所述低聚物还含有至少一种选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯、烃和它们的混合物的单元的主链。

5. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物, 其中所述聚氨酯在所述辐射固化组合物中的浓度基本为零。

6. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物, 其中所述组合物含有大约 15%(重量)或更少的醚键。

7. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物, 其中所述辐射固化官能团通过酯连接基团与所述主链连接。

8. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物, 其中所述低聚物的存在量为大约 5 至大约 90%(重量), 基于所述组合物的总重量计。

9. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物, 其中所述组合

物还含有低粘度稀释剂，所述低粘度稀释剂的量为大约 1 至大约 70%(重量)，基于所述组合物的总重量计。

10. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物，其中当所述组合物适当地固化时适合于作为外层第一道涂层。

5 11. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物，其中所述组合物还含有至少一种颜料，所述颜料的量足以提供可见颜色和当所述组合物适当地固化时适合于作为油墨涂层。

12. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物，其中在所述辐射固化组合物中的氨酯键和醚键的浓度为使得由所述辐射固化组合物形成的固化光纤涂层在暴露于 150℃ 下 96 小时并随后在 180℃ 下 144 小时后具有大约 40 或更小的 ΔE 。

13. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物，其中所述低聚物基本不含硅和氟。

14. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物，所述组合物还
15 含有光聚合引发剂。

15. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物，其中所述组合物在没有使用释放剂下提供了具有大约 1.0 或更小的薄膜与薄膜之间的摩擦系数的涂层。

16. 根据权利要求 1 的辐射固化光纤涂层组合物，其中经过将所述涂层组合物适当地固化后，薄膜与薄膜之间的摩擦系数小于薄膜与不锈钢之间的摩擦系数。

17. 涂布光纤或光纤带，其中至少一种覆盖层是根据权利要求 1-16 的任何一项的固化组合物。

辐射固化涂层组合物、
涂布的光纤、辐射固化基材形成材料和带组件

5

1. 本发明的领域

本发明涉及辐射固化光纤涂层组合物，所述组合物适用于形成具有大于 10Mpa 的模量的涂层，如光纤的外层第一道涂层、着色第二道涂层、油墨涂层、捆绑材料(bundling materials)、带基材(ribbon matrix materials)和着色的基材。所述组合物含有丙烯酸酯化(acrylated)的丙烯酸低聚物。本发明还涉及涂布的光纤。

2. 相关技术的背景

辐射固化组合物对于光纤工业而言是极其重要的。一般生产光纤中使用的材料对于环境和处理应力敏感并可例如由玻璃制成。配制辐射固化组合物以提供用于敏感光纤的保护涂层。这类组合物包括内层第一道涂层、外层第一道涂层、着色外层第一道涂层、一道涂层、基材、着色基材、捆绑材料、油墨、粘合剂和上层夹层涂层(upjacketting coating)。光缆生产商提高要求由这些涂层组合物得到更好的性能以使得光纤能够在各种各样的环境中发挥功能并具有更好的传输性能。另外还要求组合物在降低成本的同时提供更高的性能。

光纤组件(optical fiber assemblies)提供了一种积木化设计，其通过免除了处理单个光纤的需要而简化了光纤的构造、安装和维护。光纤组件的例子包括带组件和光缆。一般光纤组件是由多条涂布的光纤在基材中结合在一起形成。这种含有多条涂布光纤的光纤组件已经在多路传输中应用。所述基材可包嵌光纤，或所述基材可将光纤边沿结合(edge-bond)在一起。

可在光纤组件中使用的涂布光纤通常还涂布了一层着色层，称

为油墨涂层或可选择将着色剂加入外层第一道涂层中以有利于鉴别各个涂布的光纤。这样所述将涂布光纤结合在一起的基材与油墨涂层(如果存在)或着色的外层第一道涂层接触。

5 当将组件的单独的光纤熔融与另一条光纤或与连接器连接时, 所述基材层的末端可被除去以分离每一条光纤。

要求在所述涂布的光纤上的第一道涂层和所述油墨涂层(如果存在)与所述基材一起同时除去以在所述光纤的表面提供裸露部分(以下称为“带剥离”)。在带剥离中, 要求将所述基材、第一道涂层和油墨涂层作为粘合单元除去提供干净的裸露的基本不含残余物的光纤。

10

在如美国专利号 5,104,433 中探讨了涂布光纤的生产及其有用的特征。可制得单模和多模光纤。可制得突变折射率和渐变折射率光纤。在所述涂布光纤中, 将最大程度地减小由于吸收、散射、宏弯和微弯造成的损耗。避免微弯损耗是特别重要的。一般光纤的直径约为 125 微米, 在其中施加的涂层大约为 30 微米。

15

在如美国专利号 4,900,126(Jackson 等)、5,373,578(Parker 等)、5,379,363(Bonice1 等)中描述了光纤带。在如“4-和 8-光纤带可剥离性测试”(G.A.Mills, Int. Wire & Cable Symp. Proc., 1992, 第 472-474 页)以及“光纤带组成材料对机械和环境性能的影响”(K.W.Jackson 等, Int. Wire & Cable Symp. Proc., 1993, 第 28-34 页)中探讨了带剥离。

20

除了带的包装, 光纤设计还包括紧包缓冲层、松套、填充松套和微束(mini-bundle)。可通过常规的加缓冲层、绞合和加护套步骤对光缆进行包装。在如化学技术百科全书, 第 10 卷, 第 4 版, 第 514-538 页的文章“纤维光学”(John Wiley & Sons, 1993)中公开了光纤的生产。

25

外层第一层涂层和基材通常由辐射固化体系形成。油墨涂层通常由颜料分散在辐射固化体系中形成。含有紫外固化低聚物或单体的紫外固化体系在固化前为液体以利于所述组合物的应用, 随后受

紫外辐射照射时成为固态。

5 现代的高速光纤拉丝塔和带形成塔在非常高速下操作。因此，
用于形成内层第一道涂层、外层第一道涂层和油墨涂层的辐射固化
组合物必需具有非常快速的固化速度以确保所述涂层和基材的完全
固化。另外，所述组合物不得含有能够迁移到所述光纤的表面引起
10 腐蚀的成分。这类添加剂是“短效的”或能从固化的涂层中自由迁
移出。通常不需要短效添加剂，因为它们可例如迁移并浸蚀光纤或
不相容和引起光纤透明度的损耗。所述组合物不应含有可引起所述
保护涂层或基材不稳定的成分。用于光纤的油墨涂层的着色将快数
10 十倍。所述涂层和基材不应引起信号传输的衰减并对成缆凝胶和化
学品是不渗透性的。

在所述光纤和基材上的每一种涂层应能抵抗由热或光引起的降
解，降解可导致褪色或甚至使涂层或基材丧失完整性。如果丧失了
涂层的完整性，光纤将不足以从环境中得到保护导致信号的衰减。
15 如果其中的一种涂层褪色，在拼接的过程中将发生单独光纤的错误
辨别。因此，存在适合用作光纤的涂层，特别是外层第一道涂层、
着色第二道涂层、油墨涂层、捆绑材料、带基材和着色基材而能显
著抵抗由热或光引起的降解的辐射固化涂层组合物的需要。

20 现在的光纤涂层和基材使用丙烯酸酯官能单体丙烯酸酯官能低
聚物。所述低聚物主链通常来自一种或多种通过氨酯键键合在一起
的聚醚、聚碳酸酯、聚酯或烃类多元醇，丙烯酸酯官能团通过氨酯
键与所述低聚物键合。由此，所用的低聚物通常为丙烯酸酯化的聚
氨酯。光纤涂层和基材暴露于热时会降解，导致不合需要的变黄并
甚至丧失所述涂层或基材的完整性的。由此，还存在对具有增强的
25 抵抗热降解的辐射固化组合物的需要。

聚氨酯丙烯酸酯低聚物在工业中是最广泛应用的。对于外层第
一道涂层、着色外层第一道涂层和基材的重要的添加剂包括赋予固
化材料降低摩擦系数的功能的滑移添加剂。低的摩擦系数对于涂布

光纤或光纤带的加工和处理是重要的。

一般固化后的含聚氨酯丙烯酸酯的组合物具有较高的摩擦系数。因此，尽管伴随使用短效添加剂出现了许多问题，通常在许多情况下还是需要滑移添加剂以获得必需的性能。因此，存在在没有使用滑移添加剂、特别是没有使用短效的滑移添加剂的情况下降低固化聚氨酯丙烯酸酯组合物的摩擦系数的需要。

由上可见，显然光纤技术对于辐射固化组合物具有许多独特的要求，使得更易于应用，如印刷墨和油漆则不具有这些要求。

通常用于光纤材料(具体用于光纤涂层)的辐射固化组合物的配方和应用可参见例如美国专利号 4,472,019、4,572,610、4,716,209、5,093,386、5,384,342、5,456,984、5,596,669 和共同未决的美国专利申请 08/701,428。这些专利说明了聚氨酯丙烯酸酯低聚物在光纤工业中已经是众所周知。

15 本发明的概述

本发明的一个目标是提供适合于用作光纤的外层第一道涂层、着色第二道涂层、油墨涂层、捆绑材料、带基材和着色的基材的辐射固化组合物，所述组合物在适当地固化后具有增强的抵抗热降解的性能，不会变黄和/或具有低摩擦系数。

20 本发明提供了新的辐射固化光纤涂层组合物，所述组合物在适当地固化后具有大于 10MPa 的模量。所述辐射固化的光纤涂层组合物是由组合物配制得到，所述组合物含有至少一种含有由单体(包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的混合物)聚合得到丙烯酸主链的辐射固化低聚物，和至少一个键合到所述主链的辐射固化官能团，所述低聚物具有大约 500 至大约 200,000 的数均分子量，其中所述聚氨酯在所述组合物中的浓度少于 5%(重量，基于所述组合物的总重量计)。

本发明还提供了用于光纤覆盖层的具有大于 10MPa 的模量(当适

当地固化后)的新辐射固化组合物, 所述组合物是由含有至少一种辐射固化低聚物或单体的组合物配制得到, 其中在所述辐射固化组合物中氨酯键和醚键的浓度为使得由所述辐射固化组合物形成的固化光纤涂层经过在 150℃ 下暴露 96 小时并随后在 180℃ 下暴露 144 小时后具有大约 40 或更小的 ΔE 。

优选实施方案的详细描述

辐射固化光纤涂层组合物和辐射固化基材组合物是本领域所熟知的。这种辐射固化组合物通常含有至少一种辐射固化低聚物或单体, 含有活性稀释剂、光敏引发剂和添加剂。除非另外申明, 则下文中的术语“辐射固化组合物”可理解为是指用于形成覆盖层(如光纤的外层第一道涂层、着色外层第一(二)道涂层、油墨涂层、捆绑材料、带基材和着色的基材)的辐射固化光纤涂层组合物。

对于本发明而言, “预混合成分”是指还未与其它成分混合的成分。当由其成分配制辐射固化组合物时, 在混合后可能发生一些成分间的相互作用或反应。本发明一般不受混合所述预混合成分顺序的限制。例如, 在许多情况下单体稀释剂在低聚物制备过程中可作为溶剂存在并可在低聚物制备后进一步掺入所述组合物中。还有低聚物可以低聚物和单体稀释剂的混合物的形式购得。

“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的混合物。术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的混合物。

“不含聚氨酯”是指在所述组合物中不存在氨酯键。

“适当地固化”一般指将组合物采用足够的能量固化以得到最大可得模量的至少 90%。

我们通过大量的试验发现随着在所述辐射固化组合物中的氨酯键和醚键的含量的减少, 所述固化的光纤涂层或基材对热降解的抵抗性显著提高。术语“聚氨酯含量”和“醚键含量”表示在所述辐射固化组合物中所有氨酯键(NCOO)或醚键相对于所述辐射固化组合物

物的总重量的重量百分数。基于这个发现，应将所述聚氨酯含量和/或醚含量调节更低水平，在该水平提供了具有所需的抵抗热降解性能的光纤涂层或基材。具体地讲，可将所述聚氨酯含量和/或醚含量调节至更低水平，在该水平下当暴露于 150℃ 下 96 小时后，可得到具有 3 或更小的 ΔE 值、优选大约 2 或更小的 ΔE 值，最优选大约 1 或更小的 ΔE 值的固化光纤涂层或基材。所述聚氨酯含量和/或醚含量还可调节至更低水平，在该水平下当暴露于 150℃ 下 96 小时，再暴露于 180℃ 下 144 小时后，可得到具有大约 40 或更小的 ΔE 值、优选大于 30 或更小的 ΔE 值、优选大约 20 或更小的 ΔE 值，最优选大约 10 或更小的 ΔE 值的固化光纤涂层或基材。

我们发现适合的聚氨酯含量为少于大约 5%(重量)、优选大约 3%(重量)或更少、更优选大约 1%(重量)或更少、最优选基本为 0%(重量)，基于所述辐射固化涂层组合物的总重量计。我们发现适合的醚含量为大约 15%(重量)或更少、优选大约 10%(重量)或更少、最优选大约 6%(重量)或更少，基于所述辐射固化涂层组合物的总重量计。在所述辐射固化组合物中，所述聚氨酯含量基于氨酯键的量计算和所述醚的含量基于醚键的量计算。

根据本发明的改进的辐射固化组合物可基于已知的含有辐射固化单体和低聚物的辐射固化组合物。已知的辐射固化组合物仅能通过减少聚氨酯和/或醚含量而成为本发明的改进的辐射固化组合物，如使用具有减少量的氨酯键和/或醚键的辐射固化低聚物和单体代替在已知辐射固化组合物中使用的辐射固化聚氨酯和/或聚醚、低聚物和单体。可根据本发明改进的适合的辐射固化组合物的例子包括那些在美国专利号 4,624,994、4,682,851、4,782,129、4,794,133、

4,806,574、4,849,462、5,219,896 和 5,336,563 中公开的各种组合物。

在本发明的第一实施方案中，所述组合物为不含聚氨酯的在固化后在没有滑移添加剂下具有低摩擦系数的组合物。在本发明的第二个实施方案也在没有滑移添加剂下具有低摩擦系数的组合物，所

述组合物含有一些氨酯键, 优选在所述低聚物上具有一些氨酯键。
在本发明的第三个实施方案中, 所述组合物为不含聚氨酯并且具有改进的热稳定性和不变黄特性。

5 本发明的组合物可由(A)低聚物体系、(B)单体或活性稀释剂体系、(C)任选的光敏引发剂体系, 和(D)添加剂配制而成。

(A) 辐射固化低聚物

适用于本发明的辐射固化低聚物含有一个或多个辐射固化官能团。所述辐射固化官能基团可为任何在接受光化辐射时能够聚合的官能团。通常, 所述辐射固化官能团为能够通过自由基聚合或阳离子聚合进行聚合的烯键式不饱和键。适合的烯键式不饱和键的具体例子包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基、乙烯醚、乙
10 烯酯、N-取代的丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、马来酸酯和富马酸酯的基团。优选所述烯键式不饱和键是通过含有至少一个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或N-乙烯基官能团的基团提供。
15

优选至少大约 80%(摩尔)、更优选至少大约 90%(摩尔)和最优选在所述低聚物中存在的基本全部的辐射固化官能团为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或N-乙烯基官能团。

所述辐射固化低聚物含有键合了辐射固化官能团的丙烯酸主链。也可存在其它主链。其它适合的主链的例子包括聚烯烃、聚酯、
20 聚酰胺和聚碳酸酯。

可选择所述丙烯酸主链和所述任选的其它主链的大小以提供所需的分子量。通常所述低聚物的数均分子量为大约 500g/mol 至大约 200,000g/mol、优选大约 700g/mol 至大约 100,000g/mol、更优选大约
25 1,000g/mol 至大约 5,000g/mol。可通过凝胶渗透色谱法测定数均分子量。通常所述低聚物的平均官能度(辐射固化官能团的数目)至少为大约 1.0、优选至少大约 1.8、通常低于大约 20、优选低于大约 15。

本发明不受所述低聚物是如何制备的限制。低聚物合成路径可

为, 如包括羟基官能的丙烯酸低聚物与(甲基)丙烯酸的酯交换反应、环氧官能的丙烯酸低聚物与(甲基)丙烯酸的反应、或酸官能的丙烯酸低聚物与环氧官能的丙烯酸酯单体的反应。

5 优选通过使含有环氧基团的聚合物与至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸反应形成所述辐射固化低聚物。

10 还可通过含有羟基的聚合物与含有羧酸基团和辐射固化官能团的化合物、或含有羧酸的聚合物与含有辐射固化官能团及羟基的化合物的反应在辐射固化官能团和所述聚合物之间形成酯键来制备辐射固化低聚物。经过反应后所述聚合物的残基为含碳主链。羧酸官能团与羟基或环氧基团形成酯键的反应是本领域所熟知的。因此, 本领域的技术人员基于在这里提供的公开可制备根据本发明所需的低聚物。优选采用环氧-酸反应制备低聚物的方法, 因为在所述反应中没有形成水, 否则必须给予清除。

15 如果需要, 所述辐射固化低聚物还可通过使以下物质反应从而容易地得到: (1)含胺或羟基的化合物、(2)含辐射固化官能团和羟基的化合物和(3)多异氰酸酯。通常异氰酸酯官能团与羟基或胺基形成氨酯键或脲键的反应是本领域所熟知的。因此, 本领域的技术人员基于这里提供的公开可制备根据本发明的改进的低聚物。优选避免使用氨酯基团或脲基团以改进长期稳定性。

20 优选使用烯键式不饱和单体的混合物以提供丙烯酸主链。通过使用不同单体的混合物, 可容易地制定由所述辐射固化组合物形成的固化涂层的性质。例如, 丙烯酸聚合物倾向于形成软和粘的涂层, 而甲基丙烯酸聚合物倾向于形成硬和脆的涂层。由此, 通过使用丙烯酸和甲基丙烯酸单体的不同组合, 可形成能够提供不同硬度和柔韧性的涂层的共聚物。以这种方式可容易地制定所述辐射固化组合物以形成具有所需硬度和柔韧性性质的外层第一道涂层、着色第二道涂层、油墨涂层、捆绑材料、带基材和着色基材。

25

适合的形成乙烯基加成聚合物的烯键式不饱和官能基团的例子

为含有丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯醚、乙烯酯、N-取代丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺、马来酸酯和富马酸酯的基团。

可用于制备所述丙烯酸低聚物的(甲基)丙烯酸酯单体可由式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}$ 代表的酯表示, 式中 R^1 为 H 或 CH_3 。所述丙烯酸单体可为各种类型的酯, 包括如正烷基酯、二级和支链烷基酯、烯醇的酯、氨基烷基酯、醚醇的酯和环烷基酯。

式(1)的 N-烷基酯包括 R 为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基;

式(1)的二级和支链烷基酯包括 R 为异丙基、异丁基、仲丁基、2-乙基丁基、2-乙基己基;

式(1)的烯醇酯包括 R 为烯丙基、2-甲基烯丙基、糠基、2-丁烯基;

式(1)的氨基烷基酯包括 R 为 2-(二甲氨基)乙基、2-(二乙氨基)乙基、2-(二丁氨基)乙基和 3-(二乙氨基)丙基;

醚醇的酯包括 R 为 2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、四氢糠基、2-丁氧基乙基;

环烷基酯包括 R 为环己基、4-甲基环己基、3,3,5-三甲基环己基;

另外的(甲基)丙烯酸和酯的聚合物在例如 Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 第 1 卷, 第 211-305 页(John Wiley & Sons, 1985)中描述。

可通过减少甲基丙烯酸甲酯的含量来降低所述低聚物的 T_g 。

优选所述低聚物基本不含氟和硅。

适合的烯键式不饱和单体的例子包括: (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯、带支链的烷羧酸乙烯酯、N-异丁氧甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、衣康酸和苯乙烯。优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

优选的烯键式不饱和单体还包括至少一种可用以与辐射固化官

能团结合形成共聚物主链的官能团。用以结合辐射固化官能团的适合的官能团的例子包括羟基、氨基和环氧基。本领域的技术人员能够使用这些官能团将辐射固化官能团与乙烯基加成共聚物结合。例如, 如果使用了含有胺基的烯键式不饱和单体, 所得乙烯基加成聚
5 合物将含有所述胺基。含有辐射固化官能团和异氰酸酯基的化合物可与所述胺基反应形成所述辐射固化官能团和所述乙烯基加成聚合物之间的脲键。

作为另一个例子, 如果使用了含有羟基的烯键式不饱和单体, 所得的乙烯基加成聚合物将含有所述羟基。含有辐射固化官能团和羧酸基团的化合物可与所述羟基反应形成在所述辐射固化官能团和
10 所述乙烯基加成聚合物之间的酯键。然而, 不优选这类反应, 因为必须将形成的水清除去。

作为另外的例子, 如果使用含有环氧化物基团的烯键式不饱和单体, 所得的乙烯基加成聚合物将含有所述环氧化物基团。丙烯酸
15 或甲基丙烯酸可与所述环氧化物基团反应形成在所述辐射固化官能团(在这种情况下为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)和所述乙烯基加成聚合物之间的酯键。这种类型的反应是一种形成所述辐射固化乙烯基加成共聚物的优选方法。

适合的羟基官能的烯键式不饱和单体的例子包括: (甲基)丙烯酸
20 羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯和羟基封端的(甲基)丙烯酸酯预聚物(如“TONE™”预聚物, 得自 Union Carbide)。

适合的胺官能的烯键式不饱和单体的例子包括: 例如三羟甲基丙烷、异佛尔酮二异氰酸酯和二(甲基)乙基乙醇胺的加合物; 己二醇、
25 异佛尔酮二异氰酸酯和二丙基乙醇胺的加合物; 和三羟甲基丙烷、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和二(甲基)乙基乙醇胺的加合物。

适合的环氧官能的烯键式不饱和单体的例子包括: 例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、环氧-环己烷、苯基环氧乙烷、1,2-环氧-4-乙烯基

环己烷、1,2-环氧-4-环氧乙基-环己烷、聚乙二醇的二环氧甘油醚、双酚 A 二环氧甘油醚等。

5 可加入热引发剂以增强所述烯键式不饱和单体间的共聚合反应。热引发剂是本领域所熟知的并且本领域的技术人员根据这里的公开可很容易知道如何选择和使用它们。适合的热引发剂的例子包括：

过 2-乙基己酸叔丁酯、
过苯甲酸叔丁酯、
过新戊酸叔丁酯、
10 过 2-乙基己酸叔戊酯、
过苯甲酸叔戊酯、
过新戊酸叔戊酯，和
偶氮化合物，如偶氮二异丁腈。

商业可得的丙烯酸酯化丙烯酸低聚物的例子包括 CELRAD 1700
15 和 NOVACURE 1701(Interez Inc.)。优选的丙烯酸酯化丙烯酸低聚物的例子包括那些可购自 Sartomer Co.,的低聚物，包括 PRO 971、PRO 1494(氟改性的丙烯酸酯化丙烯酸)和 PRO-1735(月桂基改性的丙烯酸酯化丙烯酸)。

20 所述低聚物可包括至少一种含有聚醚、聚酯、聚碳酸酯、烃、聚氨酯丙烯酸酯或它们的混合物的主链的低聚物。应限制所述聚醚含量至不多于大约 15%。

所述辐射固化低聚物(A)的量可为例如大约 5%(重量)至大约 95%(重量)、优选大约 10%(重量)至大约 80%(重量)，更优选大约 20%(重量)至大约 60%(重量)。可使用一种或多种低聚物。

25

(B)单体稀释剂

根据本发明的组合物还含有包括至少一种单体稀释剂的单体或活性稀释剂体系。可使用所述活性稀释剂以调节所述涂层组合物的

粘度。通常，在 25℃ 下所述低粘度稀释剂单体的粘度为大约 5 至大约 500mPa.s。适用于光纤涂层组合物的粘合的例子为在 25℃ 下大约 500 至大约 50,000mpa.s。适用于光纤拉丝塔应用的光纤涂层组合物的适合粘度的例子为在 25℃ 下大约 1,000 至大约 25,000、优选大约 2,500 至大约 11,000mPa.s。所述活性稀释剂可为具有至少一个当暴露于光化辐射时能够聚合的官能团的低粘度单体。该官能团可与在所述辐射固化单体或低聚物中使用的类型相同。优选在所述活性稀释剂中存在的官能团能够与存在于所述辐射固化单体或低聚物中的辐射固化官能团共聚合。

10 优选烯不饱和。特别优选丙烯酸酯不饱和。

我们发现所述活性稀释剂的适合的量为大约 1%(重量)至大约 80%(重量)、更优选大约 2%(重量)至大约 60%(重量)、更优选大约 3%(重量)至大约 50%(重量)。

例如，所述活性稀释剂可为具有丙烯酸酯或乙烯醚官能团和 C₄-C₂₀ 烷基或聚醚链节的单体或单体混合物。这类活性稀释剂的具体例子包括：(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂烷酯、(甲基)丙烯酸硬脂酸酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、月桂基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、N-乙基基甲酰胺、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、N-乙基基吡咯烷酮、N-乙基基己内酰胺、N-异丁氧基甲基丙烯酰胺等。

可使用的另一种类型的活性稀释剂是具有芳族基团的化合物。具有芳族基团的活性稀释剂的具体例子包括：(甲基)丙烯酸苯氧乙酯、乙二醇苯基醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇苯基醚(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇苯基醚(甲基)丙烯酸酯和上述单体的烷基取代的苯基衍生物，如聚乙二醇壬基苯基醚(甲基)丙烯酸酯。

所述活性稀释剂还包括具有两个或多个能够聚合的官能团的稀释剂。这类单体的具体的例子包括：双酚 A 二丙烯酸酯、二环己烷

5 二甲醇二丙烯酸酯、 C_2-C_{18} 烃-二醇二(甲基)丙烯酸酯、 C_4-C_{18} 烃二乙
烯基醚、 C_3-C_{18} 烃三羟基三(甲基)丙烯酸酯及其聚醚类型等, 如 1,6-
己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三(羟甲基)丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己二
醇二乙基醚、三(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙
烯酸酯、烷氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯和三(丙二醇)二(甲基)丙
烯酸酯。

(C)任选的光敏引发剂

10 所述组合物可任选进一步含有至少一个光敏引发剂。光敏引发
剂是快速紫外固化所要求的但对于电子辐射固化则可省去。可使用
常规的光敏引发剂。例子包括二苯甲酮、乙酰苯衍生物, 如 α -羟烷基
苯基甲酮、苯偶姻烷基醚和偶苯酰缩酮、单乙酰氧化膦和双乙酰氧化
膦。

光敏引发剂的混合物经常提供各种性能的平衡。

15 优选的光敏引发剂包括 IRGACURE 184(得自 Ciba Geigy)和
LUCIRIN TPO(得自 BASF 的商品)和它们的混合物。

光敏引发剂体系的量不受具体的限制但应在固化过程中有效地
提供快的固化速度、迅速的加工性能、合理的成本、良好的表面和
在老化中不会变黄。一般的量可为例如大约 0.3%(重量)至大约 30%(重
量)和优选大约 1%(重量)至大约 5%(重量)。

20 本发明的涂层组合物包括不含光敏引发剂体系, 如丙烯酸酯官
能的树脂和脂族马来酰亚胺, 它们在没有添加常规的光敏引发剂下
可适当地进行紫外固化。这类辐射固化组合物可包括一种或多种连
接到给电子基团的活性不饱和物质, 任选包括结合连接到给电子基
团的含烯丙基化合物。所述不饱和物质可选自丙烯酸酯、甲基丙烯
25 酸酯、富马酸酯、马来酸酯、衣康酸酯、柠康酸酯、中康酸酯和它
们的衍生物, 如富马酰胺、富马酰胺酯和马来酰胺酯。其它酯、氨
基甲酸乙酯、脲、硫代氨基甲酸乙酯和酸酐也是适合的。所述活性
不饱和物种还可为乙烯醚、乙烯酯、乙烯酰胺、乙烯胺、二乙烯基

硫醚、烯丙基胺或烯丙基酰胺。优选乙烯醚马来酰亚胺和马来酰亚胺与丙烯酸酯。优选丙烯酸酯与环己基马来酰亚胺结合形成一能够辐射固化的体系。参见 Conference Proceedings, Radtech Europe(June, 1997)。

5 (D) 添加剂

本发明的实施方案的主要优点是基本或完全不用滑移添加剂。如果存在滑移添加剂, 优选它们的使用量少于大约 0.5%(重量)、更优选少于大约 0.25%(重量)、更优选少于大约 0.1%(重量)。

其它添加剂包括: 紫外光吸收剂、颗粒、着色剂(包括染料和颜料)、分散助剂、抗氧化剂、有机官能的硅烷化合物、光稳定剂(包括受阻胺光稳定剂)、光聚合协和剂、催化剂等。本领域的技术人员根据这里的公开可容易地制备和使用这种组合物而不需进行大量的试验。

15 优选本发明的一个实施方案基本不含已知会引起变黄的添加剂。这类添加剂的例子包括胺。

本发明的组合物包括具有氨基甲酸乙酯的含量多至不会对本发明的组合物的优点产生负面影响的程度的丙烯酸酯化丙烯酸。优选总的组合物将含有少于 5%(重量)的氨酯键(包括在任何丙烯酸酯化的丙烯酸中存在的氨酯键)。

20 本发明的制剂适合于作为外层第一道涂层、着色外层第一道涂层、油墨、基材、着色基材、捆绑材料、粘合剂和上层夹层涂层(upjacketting coating)以及其它光纤材料。外层第一道涂层、特别是着色外层第一道涂层、基材和着色基材为本发明的特别优选的实例。

适合的辐射固化组合物包括以下预混合成分:

25 大约 10%(重量)至大约 90%(重量)的辐射固化低聚物, 包括丙烯酸主链和至少一种辐射固化基团, 其中所述低聚物不含聚氨酯;

大约 5%(重量)至大约 90%(重量)的一种或多种稀释剂; 和任选有效量的至少一种光聚合引发剂。

本发明的另一个实例是适合的辐射固化组合物，包括：
大约 5 至大约 90%(重量)的至少一种辐射固化低聚物或单体；
大约 0.01 至大约 30%(重量)的至少一种光敏引发剂；
和

- 5 任选大约 1 至大约 70%(重量)的至少一种低粘度活性稀释剂，其中所述聚氨酯浓度为大约 1%(重量)或更少和所述醚浓度为大约 1%(重量)或更少，基于所述辐射固化组合物的总重量计算。

优选的辐射固化光纤涂层组合物包括：

- 10 大约 10 至大约 80%(重量)的至少一种辐射固化低聚物，包括键合了至少一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的丙烯酸主链聚合物并具有大约 1,000 至大约 200,000 的数均分子量；

大约 0.01 至大约 30%(重量)的至少一种光敏引发剂；

和

- 15 任选大约 1 至大约 70%(重量)的至少一种低粘度活性稀释剂，其中所述聚氨酯浓度为大约 1%(重量)或更少和所述醚浓度为大约 1%(重量)或更少，基于所述辐射固化组合物的总重量计算。

优选的辐射固化油墨涂层组合物包括：

- 20 大约 10 至大约 80%(重量)的至少一种辐射固化低聚物，包括键合了至少一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的丙烯酸主链并具有大约 1,000 至大约 200,000 的数均分子量；

大约 0.01 至大约 20%(重量)的至少一种光敏引发剂；

大约 1 至大约 30%(重量)的至少一种颜料；

和

- 25 任选大约 1 至大约 70%(重量)的至少一种低粘度活性稀释剂，其中所述聚氨酯浓度为大约 1%(重量)或更少和所述醚浓度为大约 1%(重量)或更少，基于所述辐射固化组合物的总重量计算。

优选的辐射固化形成基材组合物包括：

大约 10 至大约 80%(重量)的至少一种辐射固化低聚物，包括键

合了至少一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的丙烯酸主链并具有大约 1,000 至大约 200,000 的数均分子量;

大约 0.01 至大约 20%(重量)的至少一种光敏引发剂;

和

- 5 任选大约 1 至大约 70%(重量)的至少一种低粘度活性稀释剂, 其中所述聚氨酯浓度为大约 1%(重量)或更少和所述醚浓度为大约 1%(重量)或更少, 基于所述辐射固化组合物的总重量计算。

优选所述组合物含有大约 10 至大约 60%(重量)和更优选大约 10 至大约 50%(重量)的低粘度稀释剂。

- 10 优选所述辐射固化低聚物的存在量为大约 10 至大约 60%(重量)、更优选大约 20 至大约 50%(重量)。

所述辐射固化组合物可用于形成光纤上的涂层。在光纤上形成的改进的涂层具有增强的抵抗热降解性能。所述涂布光纤用在通信系统和有线电视系统。

- 15 在涂布光纤的生产中, 可将所述液体辐射固化组合物施加于光纤上并随后固化。一般使用光化辐射(如紫外或可见光)进行固化。然而, 也可用其它方法。例如, 可通过电子束辐射固化所述涂层而不需要催化剂。可涂布多于一种本发明的涂层。在许多涉及光纤的应用中要求具有一层足够的韧性或硬度以保护光纤的最外涂层(外层第一道涂层)和底层涂层(包括内层第一道涂层)。所述基底的内层第一道涂层一般比最外涂层软。
- 20

- 根据本发明的外层第一道涂层具有适合于保护所述内层第一道涂层和光纤的模量和玻璃化转变温度。例如, 所述外层第一道涂层具有大于 10MPa、优选大于 50MPa 至大约 2000MPa 和更优选大约 500MPa 至大约 1500MPa 的模量和/或大约 40℃ 或更高、更优选 50℃ 至 140℃ 的玻璃化转变温度。
- 25

由于在具有外层第一道涂层、着色外层第一道涂层和油墨涂层的涂布光纤中, 根据本发明的涂层组合物具有有用的性质, 因此本

发明的一部分是具有根据本发明的固化组合物的外层第一道涂层(特别是如果所述外层第一道涂层是着色的)或油墨涂层或它们的任何组合。

5 带组件现在已是本领域所熟知的并且本领域的技术人员可容易地使用这里提供的公开制备含有涂布光纤的新的带组件用于所需的应用。含有本发明的改进的基材或着色基材的带组件具有增强的抵抗热降解性能。优选所述带组件含有至少一种具有本发明的改进涂层的涂布光纤。根据本发明制造的新的带组件适用于电信系统。这种电信系统一般包括含有光纤、发射机、接收器和开关的带组件。
10 含有所述涂布光纤的带组件为电信系统的基本连接单元。所述带组件可被埋在地下或水中用于长距离(如城市之间)的连接。所述带组件还可用于直接连接至居住房中。

根据本发明制造的新带组件还适合于在有线电视系统中使用。这种有线电视系统一般包括含有光纤、发射机、接收器和开关的带
15 组件。含有所述涂布光纤的带组件为这种有线电视系统的基本连接单元。所述带组件可被埋在地下或水中用于长距离(如城市之间)的连接。所述带组件还可用于直接连接至居住房中。

优选这些组合物的固化速率小于大约 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 、优选小于大约 $0.8\text{J}/\text{cm}^2$ ，其中固化速度是在达到最大模量的 95% 时的剂量。

20 优选所述组合物在固化前后均具有良好的透明度。可使用光学显微镜测定透明度。

本发明的组合物辐射固化后的特别重要的性质是摩擦系数 (COF)。两种特别重要类型的摩擦系数是薄膜与不锈钢间的 COF 以及薄膜与薄膜间的 COF。优选所述薄膜与不锈钢间的 COF 小于 1.0、
25 更优选小于 0.8。优选所述薄膜与薄膜间的摩擦系数小于 1.0、更优选小于 0.8。

在优选的实施方案中，配制所述组合物成为具有低摩擦系数的外层第一道涂层。优选外层第一道涂层至少符合以下一些标准：

25℃下的粘度(mPa.s)	3,000-10,000
弹性模量: E'=1000MPa(℃)	>35℃
E'=100MPa(℃)	>48℃
23℃下的正割模量(MPa)	400-1000
伸长率(%)	>10
在 95%的模量下的固化速度(J/cm ²)	<0.3
125℃/30 天的颜色变化(ΔE)	<20
荧光/30 天颜色变化(ΔE)	<20
氧化反应引发温度(℃)	>225
在 200℃下 40 分钟的 TGA 失重(%)	<6
丙酮萃取率(%)	<4

可用以固化所述组合物的辐射固化和光纤领域的常规方法包括电子辐射固化和紫外固化。虽然在热的紫外灯及聚合热下可能发生一些热固化，但是较不优选热固化。优选紫外固化。电子辐射固化

5 则具有无须使用光敏引发剂的优点。

通常，暴露于辐射将引起组合物得到最大可得正割模量的大约 80%和更优选大约 90%。

如果要求快的固化速度，最优选所述辐射固化基团为丙烯酸酯。采用以下非限定性的实施例将对本发明作进一步的举例说明。

10

实施例 1-5 和对照实施例 A

通过结合在表 1 中显示的组分制备本发明的 5 个辐射固化组合物。同时还制备了基于聚氨酯低聚物的辐射固化组合物以作比较。形成 75 微米厚的所述辐射固化组合物的刮涂膜并通过在紫外光下照

15 射进行适当固化得到薄膜。

表 1

组分(%(重量, 基于组合物的总重量计算))	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对照实 施例 A
PRO 971 ¹	35.2	0	40	0	0	0

PRO 1494 ²	0	35.2	0	33	0	0
PRO 1735 ³	0	0	0	0	40.45	0
低聚物 H-T-PTGL1000-T-H	0	0	0	0	0	28.92
单体 H-T-H	0	0	0	0	0	3.56
乙烯基己内酰胺	10	10	10	12	10.5	0
双酚 A 乙氧基化二丙烯酸酯	15	15	10.2	0	15	56
Photomer 3016	15	15	15	15	15	0
丙烯酸苯氧乙酯	6.75	6.75	6.75	8.55	0	0
丙烯酸异冰片酯	13.8	13.8	13.8	15.2	14.8	0
IRR 2114(UCB)	0	0	0	12	0	0
乙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯	0	0	0	0	0	8
二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙烷	1	1	1	1	1	1
1-羟基环己基-苯基酮	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2
Cyagard UV 416 ⁴ (Cytec)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0
硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸酯 (Hyrocinnamate)	0	0	0	0	0	0.5
Irganox 1076(Ciba-Geigy)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
Cyagard AO 711 ⁵ (Cytec)	1	1	1	1	1	0

¹PRO 971 为不含聚氨酯的丙烯酸酯化丙烯酸低聚物，得自 Sartomer，具有环氧值为 0.4mg KOH/g.

²PRO 1494 为不含聚氨酯的氟改性的丙烯酸酯化丙烯酸低聚物，得自 Sartomer，具有环氧值为 1.0mg KOH/g.

5 ³PRO 1753 为不含聚氨酯的月桂基改性的丙烯酸酯化丙烯酸低聚物，得自 Sartomer，具有环氧值为 2.6mg KOH/g.

⁴Cyagard UV 416 为 2-羟基-4-丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮.

⁵Cyagard AO711 为二(三癸基)硫代二丙酸酯.

10 测定根据表 1 制备的薄膜的性质并将测试结果显示在表 2 中.
表 2

测试结果	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对照实 施例 A
粘度(mPa.s)(25℃)	3600	21,500	5,300	10,800	3,900	
加德纳颜色	11-12	4-5				
折射率	1.507	1.5055	1.503		1.5025	
透明度	透明	透明				
拉伸强度(MPa)	29	19	26	18	23	
伸长率(%)	9	15	8	13	11	
模量(MPa)	804	423	799	502	608	
E'=1000MPa(℃)	32	15	25	8	15	
E'=100MPa(℃)	66	54	51	34	56	
最大 Tan*(℃)	68	61	55	42	59	
E ₀ (MPa)	16.4	11.3	11.4	5.4	14.9	
获得最大可得模量(J/cm ²)的 95%的剂量			0.53		0.42	
在 60℃下 3 天的粘度变化(升高 %)			5.4		43.4	
薄膜与薄膜之间的摩擦系数	0.7		0.4	0.4	0.5	>1.0
薄膜与不锈钢之间的摩擦系数	0.7		0.8	1.0	0.7	0.4
在 150℃下 96 小时后的失重%	4.4	11.8				2.9
在 150℃下 96 小时, 随后在 180 ℃下 144 小时后的失重%	9	15.5				9.5
在 150℃下 96 小时的ΔE	1.1	0.67				3.8
在 150℃下 96 小时, 随后在 180 ℃下 144 小时后的ΔE(%)	11.7	9.4				55.6
聚氨酯浓度%(重量))	0	0	0	0	0	5.35
组合物中总的醚浓度%(重量))	6.4	6.4	6.4	6.8	5.2	23.2
基于具有平均醚基数量为 1- 2%(重量)的单体和低聚物的醚 浓度	6.4	6.4	6.4	6.8	5.2	10.4*

基于具有平均醚基数量大于 2-10%(重量)的单体和低聚物的醚浓度	0	0	0	0	0	2.8*
基于具有平均醚基数量大于 10%(重量)的单体和低聚物的醚浓度	0	0	0	0	0	10*

通过使以下组分反应制备低聚物和单体:

H=丙烯酸羟乙酯、T=甲苯二异氰酸酯和 PTGL1000=分子量为 1000 的聚甲基四氢糠基/聚四氢糠基共聚物二醇, 得自 Mitsui, NY.

5 在表 2 中显示的结果说明本发明能够提供适用于光纤应用的辐射固化组合物, 当适当地固化后具有具有增强抵抗热降解的性能。具体地讲, 根据本发明的实施例与对照实施例比较显示出显著降低的 ΔE , 这说明所述实施例显著地更能抵抗热降解。更大的 ΔE 值, 以及有关颜色变化的程度都能负面影响热降解。

10 这些试验结果还说明薄膜与薄膜之间的摩擦系数令人惊讶地小于薄膜与不锈钢之间的摩擦系数。通常, 薄膜与不锈钢之间的摩擦系数低于薄膜与薄膜之间的摩擦系数。本发明的涂层组合物能够提供固有适合于提供良好的拆开(break out)的摩擦系数的光纤涂层。由此, 当本发明的涂层应用在带组件中的光纤时, 所述涂层的低固有
15 摩擦系数使得所述涂布光纤容易从所述光纤带中拆出。另外, 低摩擦系数使得容易收卷/展开涂布光纤、光纤带等。

测试方法

粘度测试方法

20 使用 Physica MC10 粘度计测量粘度。对试样进行测试, 如果存在过量的膜泡, 应采取步骤以除去大部分的膜泡。并非所有的膜泡都需要在这阶段除去, 因为在装入样品时会引入一些膜泡。

 设置设备为常规的 Z3 系统。使用注射器测定 17cc 的样品并将

其装入可弃的铝杯中。测量在所述杯中的样品的膜泡，如果存在过量的膜泡时，采用直接的方法(如离心法)将它们除去，或通过足够的时间下降必须使所述膜泡脱离液体的主体。在液体上表面的膜泡是可以接受的。

- 5 轻轻将摆锤(bob)沉入测量杯的液体中，并将所述杯和摆锤装在设备上。采用循环液体浴平衡所述样品温度 5 分钟。随后将旋转速度设置在要求值上以产生所需的剪切速率。本领域的技术人员由所述样品预期的粘度范围可容易测定需要的剪切速率。

- 10 所述设备的控制板读出粘度值，如果在 15 秒内粘度值仅有轻微变化(小于相对变化的 2%)，可结束测试。如果不是这样，可能温度没有达到平衡值，或者由于剪切而使物质发生变化。如果是后一种情况，需要在不同的剪切速率下进行另外的测试以确定样品的粘度性质。报导的结果为三个试样的平均粘度值。

15 拉伸强度、伸长率和模量测试方法

使用装备了个人电脑和软件“Series IX Materials Testing System”多用试验机，Instron Model 4201 测试固化样品的拉伸强度、伸长率和模量。所用的载荷传感器为 2 和 20 磅容量。接着进行作以下修改的 ASTM D638M 测试。

- 20 各种物质的待测刮涂膜在玻璃板或 MYLAR 薄膜上制备并使用 UV 处理器固化。在测试前将所述固化薄膜在 22 至 24℃ 和 50±5% 相对湿度下调湿至少 16 小时。

- 25 从所述固化薄膜中裁下至少 8 个 0.5±0.002 英寸宽和 5 英寸长的试样。为了最大程度地减少小样品缺陷的影响，沿平行于制备固化薄膜的刮涂膜的方向裁下样品试样。如果感觉到所述固化薄膜较粘，可使用系了棉花的涂布器在所述薄膜表面施加少量的滑石。

随后从基体上将试样取出。在从基体中取出过程中仔细操作以致所述试样不会拉伸超过它们的弹性极限。如果在从基体中取出过

程中样品长度发生任何显著变化, 则将所述试样丢弃不再使用。

如果在所述薄膜的表层涂布了滑石以消除粘性, 则在从基体取出后在试样的后表面施加少量的滑石。

5 测定试样的平均薄膜厚度。在待测区域(由上至下)中至少测量 5 个薄膜厚度并使用平均值进行计算。如果薄膜厚度的任何测量值偏离出平均值相对大于 10%, 则将所述试样丢弃不再使用。所有样品来自同一块板。

通过使用以下等式计算适当的载荷传感器:

$$[A \times 145] \times 0.0015 = C$$

10 式中: A = 样品的最大预期拉伸强度(MPa);

145 = MPa 转化为 psi 的换算因子;

0.00015 = 试样的大约横截面积(in²); 和

C = 载荷(lbs)。

15 对于 C = 1.8lbs 的物质使用 2 磅的载荷传感器。对于 1.8<C<18lbs 的物质使用 20 磅的载荷传感器。如果 C>19, 需要更高容量的载荷传感器。

20 将十字头速度设置为 1.00 英寸/分钟, 并将十字头活动设置为“断裂返回”。调整十字头至夹片分离 2.00 英寸。打开用于空气夹的气压并按以下进行调节: 对于第一道光纤涂层和其它非常软的涂层设置在大约 20psi(1.5Kg/cm²); 对于光纤单涂层设置在大约 40psi(3Kg/cm²); 和对于第二道光纤涂层和其它硬涂层设置在大约 60psi(4.5Kg/cm²)。对于待分析的涂层装入适当的 Instron 计算机方法。

经过对 Instron 试验设备预热 15 分钟后, 根据生产商的操作规程对该设备进行校正和平衡。

25 在第一个试样的测量前立即测定温度和湿度。仅在温度在 23±1.0 °C 和相对湿度在 50±5% 内才进行样品分析。对于每一个试样均测定温度。仅在测试来自一块板的一组试样的开始和结束时测定湿度值。

通过将试样悬挂在所述上层空气夹之间(这样所述试样的侧面能

居中并垂直悬挂)对其进行测试。将上层夹锁紧。慢慢地拉所述试样的底端, 这样其不会松懈或扭转, 并且其侧面能居于打开的底夹中间。在将所述试样固定在该位置的同时, 将底夹锁紧。

5 根据软件包提供的说明, 将样品编号和样品的尺寸规格输入数据系统中。

在对来自当前的刮涂膜的最后一个试样进行测试后, 测定温度和湿度。由软件包自动进行拉伸性能的计算。

10 检验拉伸强度、伸长率%和(正割或 segment)模量以确定它们中的任何一个过于偏离平均值的“极端数(outlier)”。如果某个模量值为极端数, 则将其废弃不再使用。如果用于计算拉伸强度的数据少于6个, 则所有数据均不用, 使用一新板重复上述步骤。

弹性模量测试方法

15 使用 Rheometrics Solids Analyzer(RSA-11)测量各个样品的弹性模量(E')、粘性模量(E'')和最大 $\tan\delta(E''/E')$, 所述设备装备了: 1)安装了 MS-DOS 5.0 操作系统和 Rhios[®]软件(4.2.2 或更高版本)的个人计算机、2)用于低温操作的液氮操作系统。通过在玻璃板上铸塑所述材料的薄膜制备测试样品, 所述样品具有 0.02mm 至 0.4mm 的厚度。使用 UV 处理器固化所述样品薄膜。从所述固化薄膜中的无缺陷区域中
20 裁下大约 35mm(1.4 英寸)长和大约 12mm 宽的试样。对于倾向于具有粘性表面的软薄膜, 使用系了棉花的涂布器将滑石粉涂布在裁下的试样上。

25 沿着长度方向测定 5 处或更多处试样的薄膜厚度。计算平均薄膜厚度至 $\pm 0.001\text{mm}$ 。整个长度的厚度的变化不能大于 0.01mm。如果不能符合该条件, 则取另一个样品。测量所述试样两处或更多处的宽并计算平均值至 $\pm 0.1\text{mm}$ 。

将样品的几何形状输入设备中。在长度区填入 23.2mm 的值并且将样品试样的宽和厚度测量值输入适当的区域中。

在进行温度扫描前，通过在氮气气氛下加热干燥测试样品至 80℃ 5 分钟。所用的温度扫描包括将样品冷却至大约-60℃或大约-80℃并以大约 1℃/分钟的速率升高温度，直至温度达到大约 60℃至大约 70℃。所用的测试频率为 1.0 弧度/秒。

5

 ΔE

使用型号为 7000 的 Macbeth Color-Eye 分光光度计(Kollmorgen Instruments Corp.)测定测试样品的颜色。接着根据 ASTM D2244-93 由所测得的值确定 ΔE 。

10

失重

通过在玻璃板上形成每个不同辐射固化组合物的 75 微米厚的刮涂膜制备测试样品，随后适当地固化所述刮涂膜以形成固化膜。将所述薄膜与玻璃板分离并裁成 1.5 × 1.5 英寸的正方形样品。测定每个样品的重量。随后在 150℃下加热所述样品 96 小时，接着在 180℃下再加热 144 小时。定期检测所述样品的重量。所报导的结果为三个测试样品的平均值。

15

薄膜与薄膜之间的摩擦系数和薄膜与不锈钢之间的摩擦系数

20

通过在玻璃板上形成每个不同辐射固化组合物的刮涂膜制备测试样品，随后适当地固化所述刮涂膜以形成固化膜。使用 Instron ModelNo.4201 如下测定薄膜间的摩擦系数。将一玻璃板安放在支持桌子上，将薄膜取下。将一部分相同的薄膜裁成与 100g 的滑板同样的尺寸，随后安放在所述滑板上。将所述滑板放在薄膜上，这样在所述滑板上的薄膜与安放在支持桌子上的样品薄膜的表面接触。将 10 磅的载荷传感器连接到所述滑板上。设置十字头速率为 10 英寸/分钟。Instron 中载入适合于测定摩擦系数的程序。输入所述滑板的重量，包括粘附在所述滑板的薄膜的重量以及所述载荷传感器的重量。选择所述滑板的路线以避免任何薄膜的缺陷(如波纹或膜泡)。所选的

25

滑板的途径为 4 英寸。

除了不将样品薄膜安放在所述滑板上外，其它按以上相同的方法测定薄膜与不锈钢的摩擦系数。在该测试中是将所述滑板放在安放在支持桌子上的样品薄膜上，使所述滑板的球与所述样品薄膜接触。

折射系数测定

该方法使用贝克线/浸渍液，采用在强烈键合波长处的轴向显微镜照明测定固化光纤材料在可见光波长的折射系数。将小部分固化涂层放在显微镜载片上，盖上盖片。将这些部分浸渍在一系列已知折射系数的液体的一种中，通过显微镜观察得到结果。使用已知的如贝克线的特征光现象测定液体和固体之间的不匹配的程度和方向。从一系列已知折射系数的其它液体中进行另外的试验，直至发现得到匹配。折射系数的详细处理参见 Mason, 第 3 版, 1958 年, John Wiley & Sons, New York, 第 1 卷, 第 11 章。

虽然在这里参照具体的实施方案已对本发明作了详细描述，对于本领域的技术人员来说，显然在没有偏离所要求保护的本发明的宗旨和范围的情况下，可作出各种变化和修改。