



(51) МПК
C09D 175/04 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C03C 25/10 (2006.01)
C03C 25/26 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011136326/05, 13.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.12.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 14.12.2006 US 60/874,723
 14.12.2006 US 60/874,720
 14.12.2006 US 60/874,730

Номер и дата приоритета первоначальной заявки,
 из которой данная заявка выделена:
 2009117460 13.12.2007

(45) Опубликовано: 20.01.2013 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: EP 1408017 A, 14.04.2004. JP 2004/051905,
 19.02.2004. JP 2004/210879 A, 29.07.2004. US
 2004/048946 A1, 21.10.2004. US 7135229 B2,
 14.11.2006. EP 1647585 A, 19.04.2006. US
 6714712 B2, 30.03.2004. US 5616630 A,
 01.04.1997. WO 98/57902 A, 23.12.1998. RU
 2005114009 A, 27.01.2006.

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

**КЭТТРОН Уэнделл Уэйн (US),
 ШМИД Стивен Р. (US),
 МЕРФИ Эдвард Дж. (US),
 ЦИММЕРМАН Джон М. (US),
 ТОРТОРЕЛЛО Энтони Джозеф (US)**

(73) Патентообладатель(и):

ДСМ Ай Пи ЭССЕТС Б.В. (NL)

(54) ВТОРИЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ D 1364 ВТ НА ОПТИЧЕСКОМ ВОЛОКНЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к отверждаемой излучением композиции вторичного покрытия для применения на оптическом волокне или проводе. Отверждаемая излучением композиция вторичного покрытия содержит не содержащий уретана альфа-олигомер, полученный реакцией следующих компонентов: (а) акрилатного соединения, выбранного из спиртосодержащего акрилатного или спиртосодержащего метакрилатного соединения, (b) ангидридного соединения, (с) эпоксидсодержащего соединения, (d) необязательно соединения-удлинителя цепи и (е) необязательно

катализатора, при этом упомянутая композиция дополнительно содержит бета-олигомер, причем упомянутый бета-олигомер отличается от упомянутого альфа-олигомера, при этом упомянутый бета-олигомер получен реакцией 1) гидроксипропилакрилата; 2) одного или более диизоцианатов; 3) гликоля, выбранного из группы, состоящей из простых полиэфирполиолов и сложных полиэфирполиолов, при этом сложные полиэфирполиолы получены реакцией многоатомного спирта с многоосновной кислотой, при этом простые полиэфирполиолы выбраны из группы, состоящей из полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля,

сополимера полипропиленгликоля и этиленгликоля, политетраметиленгликоля, полигексаметиленгликоля, полигептаметиленгликоля и полидекаметиленгликоля; и 4) катализатора. Изобретение также относится к проводу и оптическому волокну с вторичным покрытием,

полученным из такой композиции. Технический результат - повышение скорости отверждения покрытия с обеспечением желательных свойств покрытия, таких как модуль упругости, ударная вязкость, удлинение. 5 н. и 3 з.п.ф-лы, 5 табл.

R U 2 4 7 2 8 3 1 C 1

R U 2 4 7 2 8 3 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 472 831** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C09D 175/04 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C03C 25/10 (2006.01)
C03C 25/26 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011136326/05, 13.12.2007**

(24) Effective date for property rights:
13.12.2007

Priority:

(30) Convention priority:
14.12.2006 US 60/874,723
14.12.2006 US 60/874,720
14.12.2006 US 60/874,730

Number and date of priority of the initial application,
from which the given application is allocated:
2009117460 13.12.2007

(45) Date of publication: **20.01.2013 Bull. 2**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KEhTTRON Uehndell Uehjn (US),
ShMID Stiven R. (US),
MERFI Ehdvard Dzh. (US),
TsIMMERMAN Dzhon M. (US),
TORTORELLO Ehntoni Dzhozef (US)**

(73) Proprietor(s):

DSM Aj Pi EhSSETS B.V. (NL)

(54) **D 1364 BT SECONDARY COATINGS ON OPTICAL FIBRE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: radiation curable secondary coating composition contains an alpha-oligomer which does not contain urethane, obtained by reacting the following components: (a) an acrylate compound selected from an alcohol-containing acrylate or alcohol-containing methacrylate compound, (b) an anhydride compound, (c) an expoxide-containing compound, (d) an optional chain extending compound, and (e) an optional catalyst. Said composition additionally contains a beta-oligomer, said beta-oligomer being different from said alpha-oligomer, said beta-oligomer obtained by reacting 1) hydroxyethyl acrylate; 2) one or more diisocyanates; 3) a glycol selected from a group consisting of polyether polyols and polyester polyols. The

polyester polyols are obtained by reacting a polyatomic alcohol with a polybasic acid, wherein the polyether polyols are selected from a group consisting of polyethylene glycol, polypropylene glycol, a copolymer of polypropylene glycol and ethylene glycol, polytetramethylene glycol, polyhexamethylene glycol, polyheptamethylene glycol and polydecamethylene glycol; and 4) a catalyst. The invention also relates to a wire and an optical fibre having a secondary coating made from said composition.

EFFECT: high rate of curing the coating while ensuring desirable coating properties, such as modulus of elasticity, impact viscosity and elongation.

8 cl, 5 tbl

RU 2 472 831 C1

RU 2 472 831 C1

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] Эта заявка на патент испрашивает приоритет на основании предварительной заявки на патент США с серийным № 60/874723 «Отверждаемое излучением вторичное покрытие D для оптического волокна», поданной 14 декабря 2006 года, 5
 предварительной заявки на патент США № 60/874720 «Отверждаемое излучением вторичное покрытие R для оптического волокна», поданной 14 декабря 2006 года, и предварительной заявки на патент США № 60/874730 «Суперпокрытия для оптического волокна», поданной 14 декабря 2006 года.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0002] Настоящее изобретение в общем относится к отверждаемым излучением вторичным покрытиям, пригодным для применения на оптических волокнах. Более конкретно, настоящее изобретение относится к композициям вторичных покрытий для оптического волокна, которые включают не содержащий уретана олигомер, и к 15
 оптическим волокнам, покрытым такими вторичными композициями.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Оптические волокна часто покрывают двумя или более наслоенными друг на друга отверждаемыми излучением покрытиями сразу после того, как волокно 20
 изготовлено путем вытягивания. Покрытие, которое непосредственно контактирует с оптическим волокном, называется «внутренним первичным покрытием», а вышележащее покрытие называется «наружным первичным покрытием». В некоторых источниках внутреннее первичное покрытие также называется просто «первичным покрытием», а наружное первичное покрытие называют «вторичным покрытием». Внутренние первичные покрытия являются более мягкими, чем вторичные покрытия.

[0004] Относительно мягкое внутреннее первичное покрытие обеспечивает сопротивление микроизгибам, которые проявляются в ослаблении способности 30
 покрытого оптического волокна передавать сигнал и поэтому нежелательны. Микроизгибы представляют собой резкие, но микроскопические искривления в оптическом волокне, влекущие местные осевые смещения на несколько микрометров и пространственные волны длиной в несколько миллиметров. Микроизгибы могут быть обусловлены термическими напряжениями и/или механическими поперечными силами. 35
 Покрытия могут обеспечивать защиту от поперечных сил, каковая защищает оптическое волокно от микроизгибов, но по мере уменьшения диаметра покрытия снижается и степень обеспечиваемой защиты. Взаимосвязь между покрытиями и защитой от бокового напряжения, которое ведет к микроизгибам, обсуждается, 40
 например, в статьях D. Gloge, “Optical-fiber packaging and its influence on fiber straightness and loss”, *Bell System Technical Journal*, vol. 54, № 2, 245 (1975); W.B. Gardner, “Microbending Loss in Optical Fibers”, *Bell System Technical Journal*, vol. 54, № 2, p. 457 (1975); T. Yabuta, “Structural Analysis of Jacketed Optical Fibers Under Lateral Pressure”, *J. Lightwave Tech.*, vol. LT-1, № 4, p. 529 (1983); L.L. Blyler, “Polymer Coatings for Optical 45
 Fibers”, *Chemtech.*, p. 682 (1987); J. Baldauf, “Relationship of Mechanical Characteristics of Dual Coated Single Mode Optical Fibers and Microbending Loss”, *IEICE Trans. Commun.*, vol. E76-B, № 4, p. 352 (1993); и K. Kobayashi, “Study of Microbending Loss in Thin Coated Fibers and Fiber Ribbons”, *IWCS*, p. 386 (1993). Более твердое наружное первичное покрытие, 50
 то есть вторичное покрытие, обеспечивает сопротивление нагрузкам, возникающим при обращении с волокном, таким какие встречаются, когда покрытое волокно объединяют в ленту и/или кабель.

[0005] Композиции вторичного покрытия для оптических волокон в общем

включают перед отверждением смесь соединений с этиленовой ненасыщенностью, часто состоящих из одного или более олигомеров, растворенных или диспергированных в жидких разбавителях с этиленовой ненасыщенностью, и фотоинициаторов. Композицию покрытия типично наносят на оптическое волокно в жидкой форме и затем подвергают воздействию актиничного излучения для осуществления отверждения.

[0006] Во многих из этих композиций используют уретановый олигомер, имеющий реакционно-способные концевые группы и полимерный каркас. Далее, композиции в общем включают реакционно-способные разбавители, фотоинициаторы, чтобы сделать композиции отверждаемыми ультрафиолетом (УФ), и прочие пригодные добавки.

[0007] Опубликованная РСТ-заявка на патент WO 2005/026228 A1, опубликованная 24.03.2005 г., "Curable Liquid Resin Composition", с названными авторами изобретения Sugimoto, Kamo, Shigemoto, Komiya и Steeman описывает и заявляет отверждаемую жидкую полимерную композицию, пригодную для применения в качестве вторичного покрытия на оптическом волокне, включающую: (А) уретан-(мет)акрилат, имеющий структуру, производную от полиола, и среднечисловую молекулярную массу 800 г/моль или более, но менее, чем 6000 г/моль, и (В) уретан-(мет)акрилат, имеющий структуру, производную от полиола, и среднечисловую молекулярную массу 6000 г/моль или более, но менее, чем 20000 г/моль, причем общее количество компонента (А) и компонента (В) составляет 20-95 мас.% от отверждаемой жидкой полимерной композиции, а содержание компонента (В) составляет 0,1-30 мас.% от суммы компонента (А) и компонента (В).

[0008] Многие материалы были предложены для использования в качестве полимерного каркаса для уретанового олигомера. Например, в уретановых олигомерах были применены полиолы, такие как углеводородные полиолы, простые полиэфирполиолы, поликарбонатные полиолы и сложные полиэфирполиолы. Сложные полиэфирполиолы особенно привлекательны благодаря их коммерческой доступности, устойчивости к окислению и универсальности в плане точного согласования характеристик покрытия путем приспособления каркаса. Применение сложных полиэфирполиолов в качестве каркасного полимера в уретан-акрилатном олигомере описано, например, в патентах США №№ 5146531, 6023547, 6584263, 6707977, 6775451 и 6862392, а также Европейском патенте 539030 А.

[0009] Решение проблем, связанных со стоимостью, применением и обработкой уретановых прекурсоров, привело к использованию в композициях покрытия не содержащих уретана олигомеров. Например, не содержащие уретана сложные полиэфиракрилатные олигомеры были использованы в отверждаемых излучением композициях покрытий для оптических стеклянных волокон. Японский патент 57-092552 (фирма Nitto Electric) раскрывает материал покрытия для оптического стеклянного волокна, включающий сложный полиэфир-ди(мет)акрилат, где каркас сложного полиэфира имеет среднюю молекулярную массу 300 или более. Заявка на патент Германии 04 12 68 60 А1 (фирма Bayer) раскрывает матричный материал для трехволоконной ленты, состоящий из сложного полиэфир-акрилатного олигомера, 2-(N-бутилкарбамил)этилакрилата в качестве реакционно-способного разбавителя и 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-она в качестве фотоинициатора. Заявка на патент Японии № 10-243227 (публикация № 2000-072821) раскрывает жидкую отверждаемую полимерную композицию, включающую сложный полиэфир-акрилатный олигомер, который состоит из сложного полиэфирдиола, блокированного на концах цепи двумя

дикарбоновыми кислотами или ангидридами и содержащего концевой фрагмент гидроксиэтилакрилата. Патент США 6714712 В2 раскрывает отверждаемую излучением композицию покрытия, включающую сложный полиэфирный и/или алкидный (мет)акрилатный олигомер, включающий поликарбокисильный остаток или его ангидрид, необязательно реакционно-способный разбавитель и необязательно фотоинициатор. Кроме того, авторы Mark D. Soucek и Aaron H. Johnson представляют применение гексагидрофталевой кислоты для придания гидролитической устойчивости в статье "New Intramolecular Effect Observed for Polyesters: An Anomeric Effect", *JCT Research*, vol. 1, № 2, p. 111 (апрель 2004 года).

[0010] US-A-2004/0048946 раскрывает отверждаемую излучением композицию покрытия без растворителя, содержащую отверждаемый излучением уретан-(мет)акрилатный олигомер, содержащий алкидную основную цепь. US-A-5616630 направлен на гибридный олигомер сложного эфира/уретан-акрилата, который может использоваться в композициях покрытия. Статья Podkoscielny *et al.*, *Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, 242, 123-138 направлена на оптимизацию уретан-акрилатных отверждаемых излучением композиций. Ни один из этих документов не раскрывает олигомера, не содержащего уретана.

[0011] EP-A-1408017 направлен на сборную ленту, содержащую множество оптических волокон с покрытием. JP-A-2004-210979 направлен на композицию, пригодную для переотслаиваемой обработанной клеем бумаги и содержащую по меньшей мере один отверждаемый излучением компонент. US-B-6630242 и US-A-2002/0057881 описывают отверждаемую излучением композицию покрытия оптического волокна для первичного или вторичного покрытия, которая является окрашенной. US-B-7135229 описывает отверждаемую излучением композицию покрытия без растворителя для оптических волокон, содержащую отверждаемый излучением уретан-(мет)акрилатный олигомер. US-B-6714712 направлен на отверждаемые излучением композиции для покрытия оптических волокон. WO-A-02/42236 относится к специальному способу сушки покрытий оптических волокон с целью увеличения адгезии между покрытием и волокном. WO 98-A-98/57902 направлен на отверждаемые излучением композиции покрытия, которые могут использоваться в качестве первичных или вторичных покрытий для оптических волокон. Ни один из этих документов не раскрывает олигомера, который является продуктом реакции спиртосодержащего (мет)акрилата, ангидридного соединения и эпоксидсодержащего соединения.

[0012] EP-A-1647585 описывает отверждаемые излучением композиции, которые могут использоваться в качестве верхних покрытий, например, на стеклянных подложках. JP-A-2004-051905 описывает полимерную композицию для покрытия оптических волокон. Эти документы не раскрывают композиции вторичного покрытия, содержащей олигомерную смесь из двух различных олигомеров, альфа и бета, как указано в пункте 1 формулы изобретения.

[0013] Несмотря на усилия, предпринятые в уровне техники для разработки композиций покрытия, включающих не содержащие уретана олигомеры, остается потребность во вторичных покрытиях, которые являются экономически выгодными, в то же время удовлетворяя многим разнообразным желательным требованиям, таким как улучшенное отверждение и повышенные скорости отверждения, и универсальными в применении, вместе с тем по-прежнему обеспечивая желательные физические характеристики различных применяемых покрытий.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0014] Первым аспектом заявленного сейчас изобретения является отверждаемая излучением композиция вторичного покрытия, содержащая не содержащий уретана альфа-олигомер, полученный реакцией следующего:

5 (a) акрилатного соединения, выбранного из спиртосодержащего акрилатного или спиртосодержащего метакрилатного соединения,

(b) ангидридного соединения,

(c) эпоксидсодержащего соединения,

(d) необязательно соединения-удлинителя цепи, и

10 (e) необязательно катализатора,

при этом упомянутая композиция дополнительно содержит бета-олигомер, причем упомянутый бета-олигомер отличается от упомянутого альфа-олигомера,

при этом упомянутый бета-олигомер получен реакцией

15 1) гидроксиэтилакрилата;

2) одного или более диизоцианатов;

3) гликоля, выбранного из группы, состоящей из простых полиэфирполиолов и сложных полиэфирполиолов;

при этом сложные полиэфирполиолы получены реактивованием многоатомного спирта с многоосновной кислотой;

при этом простые полиэфирполиолы выбраны из группы, состоящей из полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, сополимера полипропиленгликоля и этиленгликоля, политетраметиленгликоля, полигексаметиленгликоля, полигептаметиленгликоля и полидекаметиленгликоля; и

25 4) катализатора.

[0015] Вторым аспектом заявленного сейчас изобретения является вышеуказанная отверждаемая излучением композиция вторичного покрытия, дополнительно содержащая гамма-олигомер.

30 [0016] Третьим аспектом заявленного сейчас изобретения является вышеуказанная отверждаемая излучением композиция вторичного покрытия, причем упомянутая композиция дополнительно содержит антиоксидант; первый фотоинициатор; второй фотоинициатор и, необязательно, единственную улучшающую скольжение добавку или смесь улучшающих скольжение добавок;

35 при этом упомянутый бета-олигомер получен реакцией

β 1) гидроксиэтилакрилата;

β 2) одного или более диизоцианатов;

β 3) полиола; и

40 при этом упомянутый полиол представляет собой простой полиэфирполиол, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, сополимера полипропиленгликоля и этиленгликоля, политетраметиленгликоля, полигексаметиленгликоля, полигептаметиленгликоля и полидекаметиленгликоля; и

при этом упомянутый полиол предпочтительно представляет собой 45 политетраметиленгликоль со среднечисловой молекулярной массой примерно 600-700, предпочтительно примерно 625-675; и

β 4) катализатора;

при этом катализатор бета-олигомера выбран из группы, состоящей из дилаурата дибутилолова; карбоксилатов металлов; сульфоновых кислот; катализаторов на основе аминов или органических оснований; алкоксидов (алкоголятов) циркония и титана и ионных жидких солей фосфония, имидазолия и пиридиния; и

50 при этом упомянутый гамма-олигомер представляет собой эпоксидакрилат.

[0017] Четвертым аспектом заявленного сейчас изобретения является оптическое волокно, покрытое отверждаемым излучением первичным покрытием и отверждаемой излучением композицией вторичного покрытия, охарактеризованной в любом из вышеуказанных первого-третьего аспектов.

5 [0018] Пятым аспектом заявленного сейчас изобретения является способ покрытия оптического волокна, включающий:

а) эксплуатацию колонны вытягивания стекла для получения стеклянного оптического волокна; и

10 б) покрытие упомянутого стеклянного оптического волокна отверждаемой излучением композицией первичного покрытия;

с) необязательно контактирование упомянутой отверждаемой излучением композиции первичного покрытия с излучением для отверждения этого покрытия;

15 д) покрытие упомянутого стеклянного оптического волокна отверждаемой излучением композицией вторичного покрытия, охарактеризованной в любом из вышеуказанных первого-третьего аспектов;

е) контактирование упомянутой отверждаемой излучением композиции вторичного покрытия с излучением для отверждения этого покрытия.

20 Шестым аспектом заявленного сейчас изобретения является способ по пятому аспекту, при этом эксплуатацию упомянутой колонны вытягивания стекла осуществляют с линейной скоростью между 750 метрами/минуту и 2100 метрами/минуту.

25 Седьмым аспектом заявленного сейчас изобретения является провод, покрытый первым и вторым слоем, причем первый слой представляет собой отвержденное отверждаемое излучением первичное покрытие, которое находится в контакте с наружной поверхностью провода, а второй слой представляет собой отвержденное отверждаемое излучением вторичное покрытие, охарактеризованное в любом из вышеуказанных первого-третьего аспектов, в контакте с наружной поверхностью первичного покрытия,

при этом отвержденное вторичное покрытие на проводе имеет следующие свойства после первоначального отверждения и через один месяц старения при 85°C и 85%-ной относительной влажности:

35 А) % RAU от 80% до 98%, причем «% RAU» обозначает степень отверждения, выраженную как процент прореагировавшей акрилатной ненасыщенности;

В) in-situ модуль упругости между 0,60 ГПа и 1,90 ГПа; и

С) T_c трубки от 50°C до 80°C.

40 [0019] Восьмым аспектом заявленного сейчас изобретения является оптическое волокно, покрытое первым и вторым слоем, причем первый слой представляет собой отвержденное отверждаемое излучением первичное покрытие, которое находится в контакте с наружной поверхностью оптического волокна, а второй слой представляет собой отвержденное отверждаемое излучением вторичное покрытие, охарактеризованное в любом из вышеуказанных первого-третьего аспектов, в контакте с наружной поверхностью первичного покрытия,

45 при этом отвержденное вторичное покрытие на оптическом волокне имеет следующие свойства после первоначального отверждения и через один месяц старения при 85°C и 85%-ной относительной влажности:

50 А) % RAU от 80% до 98%, причем «% RAU» обозначает степень отверждения, выраженную как процент прореагировавшей акрилатной ненасыщенности;

В) in-situ модуль упругости между 0,60 ГПа и 1,90 ГПа; и

С) T_c трубки от 50°C до 80°C.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0020] По всей этой заявке на патент нижеследующие термины имеют указанные значения:

5

10

15

20

Сокращение	Значение
BHT	2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, производимый фирмой Fitz Chem.
CN-120Z	Эпоксидиакрилат, производимый фирмой Sartomer.
DABCO	1,4-диазабцикло[2.2.2]октан, производимый фирмой Air Products.
DBTDL	Дилаурат дибутилолова, производимый фирмой OMG Americas.
HEA	Гидроксиэтилакрилат, производимый фирмой BASF.
HNPA	Гексагидрофталевый ангидрид, производимый фирмой Milliken Chemical.
Irgacure 184	1-Гидроксициклогексилфенилкетон, производимый фирмой Ciba Geigy.
Irganox 1035	Тиодизтилен-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксигидроциннамат), производимый фирмой Ciba Geigy.
SR-506	Изоборнилакрилат, производимый фирмой Sartomer.
Photomer 4066	Этоксильированный нонилфенолакрилат, производимый фирмой Cognis.
Pluracol 1010	Полипропиленгликоль (MW=1000), производимый фирмой BASF
SR-306HP	Диакрилат трипропиленгликоля (TPGDA), производимый фирмой Sartomer.
SR-349	Диакрилат этоксилированного бисфенола А, производимый фирмой Sartomer.
TDI	Смесь 2,4- и 2,6-изомеров толуолдиизоцианата в отношении 80/20, производимая фирмой BASF
IPDI	Изофорондиизоцианат, производимый фирмой Bayer
TPO	Фотоинициатор типа 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида, производимый фирмой Chitech.
CAS	обозначает регистрационный номер из реферативного журнала Chemical Abstracts

25

30

[0021] Покрытия для оптического волокна типично представляют собой отверждаемые излучением композиции, которые включают, перед отверждением, один или более отверждаемых излучением олигомеров или мономеров, имеющих по меньшей мере одну функциональную группу, способную к полимеризации при воздействии актиничного излучения. Данная заявка раскрывает усовершенствованный отверждаемый излучением олигомер (альфа-олигомер), который не содержит уретана и является производным от ангидрида, который применим в композиции вторичного покрытия для оптического волокна.

35

40

[0022] В дополнение к альфа-олигомеру композиция вторичного покрытия для оптического волокна по изобретению включает бета-олигомер и предпочтительно включает один или более добавочных олигомеров (например, гамма-олигомер) и по меньшей мере один реакционно-способный разбавитель, который имеет по меньшей мере одну функциональную группу, способную к полимеризации при воздействии актиничного излучения. Композиции вторичного покрытия для оптического волокна по изобретению необязательно включают дополнительные компоненты, как описываемые здесь, в том числе один или более антиоксидантов, фотоинициаторов, улучшающих скольжение добавок и тому подобных.

45

50

[0023] Примеры пригодных отверждаемых излучением композиций вторичного покрытия, которые могут быть использованы разнообразными путями для формирования композиций покрытия, описаны, например, в патентах США №№ 4624994, 4682851, 4782129, 4794133, 4806574, 4849462, 5219896 и 5336563. Новый альфа-олигомер, используемый в композиции вторичного покрытия по настоящему изобретению, может быть применен в таких покрытиях для уменьшения общего содержания уретана во вторичном покрытии и для улучшения его физических и/или химических свойств.

Альфа-олигомер

[0024] Композиция вторичного покрытия по изобретению включает альфа-

олигомер, который является производным от ангидрида. Альфа-олигомер образуется по реакции:

[0025] (a) гидроксилсодержащего (мет)акрилата (также называемого здесь «акрилатом»);

[0026] (b) ангидрида;

[0027] (c) моно- или многофункционального эпоксидсодержащего соединения;

[0028] (d) необязательно удлинителя цепи; и

[0029] (e) необязательно одного или более катализаторов.

[0030] Реакция также может быть проведена в присутствии антиоксидантов. В некоторых вариантах осуществления олигомер получают реакцией (a) гидроксилсодержащего (мет)акрилата и (b) ангидрида и реакцией продукта реакции этих акрилата и ангидрида с (c) эпоксидсодержащим соединением.

Полученный таким образом олигомер будет включать остаток акрилата, остаток сложного диэфира, производный от ангидридного соединения, остаток со вторичным спиртом, производный от эпоксидсодержащего соединения, и, необязательно, остаток удлинителя цепи. В общем, акрилаты являются предпочтительными перед метакрилатами, поскольку могут быть получены композиции, имеющие более высокие скорости отверждения.

[0031] Предпочтительно молярное отношение остатка акрилата к остатку сложного диэфира в альфа-олигомере по изобретению по существу равно единице. Например, молярное отношение остатка акрилата к остатку сложного диэфира в олигомере желательно составляет от 0,8:1 до 1:0,8. Предпочтительно, остатки акрилата, сложного диэфира и вторичного спирта внутри олигомера связаны так, что остаток акрилата соединен с остатком сложного диэфира, который соединен с остатком вторичного спирта. Более предпочтительно, остатки акрилата (A), сложного диэфира (B), вторичного спирта (C) и необязательно удлинителя цепи (D) внутри олигомера связаны вместе по существу следующим образом:

-A-B-C-B-A- или -A-B-C-B-D-B-C-B-A-.

[0032] Гидроксилсодержащий (мет)акрилат может быть любым соединением, включающим акрилатную или (мет)акрилатную группу и спиртовую группу. Типично акрилат выбирается из группы, состоящей из гидроксиэтилакрилата (HEA), моноакрилата 1,4-бутиленгликоля, моноакрилата трипропиленгликоля (TPGMA), моноакрилата полиэтиленгликоля, моноакрилата полипропиленгликоля (PPA6), диметакрилата этиленгликоля, диакрилата 1,3-бутиленгликоля, диакрилата 1,4-бутиленгликоля, диакрилата неопентилгликоля, диакрилата 1,6-гексангликоля, диметакрилата 1,6-гексангликоля, диакрилата полиэтиленгликоля, диметакрилата полиэтиленгликоля, диакрилата полипропиленгликоля, диметакрилата полипропиленгликоля, 2,2-бис(4-акрилоксиэтоксифенил)пропана, диакрилата трипропиленгликоля (TPGDA), 2,2-бис(4-акрилоксипропилоксифенил)пропана, 2,2-бис(4-метакрилоксиэтоксифенил)пропана, 2,2-бис(4-метакрилоксиэтоксифенил)пропана, триакрилата триметилпропана (например, SR-351), триметакрилата триметилпропана, триакрилата тетраметилметана, триакрилата пентаэритрита (например, SR-444), сложного полиэфир-акрилатного олигомера, полиамадакрилата, моноакрилата сложного полиэфира, акрилатов капролактона, таких как акрилаты капролактона TONETM, продаваемые фирмой Dow Chemical, и поликапролактонакрилатный спирт SR-495, продаваемый фирмой Sartomer, эпоксиакрилата, диакрилатного производного диглицидилового эфира бисфенола А, эпоксиакрилата на основе бисфенола А (например, CN-120 или CN-120Z) или их

комбинаций. Предпочтительно акрилат выбирается из HEA, PPA6, акрилатов капролактона, TRGMA, триакрилата пентаэритрита (например, SR-444), диакрилатного производного диглицидилового эфира бисфенола А, эпоксидакрилата на основе бисфенола А (например, CN-120) и их комбинаций. Более предпочтительно акрилат представляет собой HEA.

[0033] Ангидрид представляет собой любой ангидрид насыщенной или ненасыщенной многоосновной кислоты. Типично насыщенная или ненасыщенная многоосновная кислота представляет собой полифункциональную карбоновую кислоту. Например, многоосновная кислота представляет собой ароматическую или алифатическую двухосновную карбоновую кислоту, выбранную из группы, состоящей из фталевой кислоты, изофталевой кислоты, терефталевой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, адипиновой кислоты, глутаровой кислоты, азелаиновой кислоты, себаценовой кислоты, лимонной кислоты, тримеллитовой кислоты, пиромеллитовой кислоты, додекандикарбоновой кислоты, додекандионой кислоты, циклогександикарбоновой кислоты, тетрагидрофталевой кислоты, метилентетрагидрофталевой кислоты, гексагидрофталевой кислоты, янтарной кислоты или их низших алкиловых сложных эфиров и их комбинаций.

Предпочтительно ангидрид выбирается из группы, состоящей из гексагидрофталевого ангидрида (HHPA), метилгексагидрофталевого ангидрида (MHPA), янтарного ангидрида (SA), фталевого ангидрида (PA), малеинового ангидрида (MA), додеценилянтарного ангидрида (DDSA), октенилянтарного ангидрида (OSA), тетрагидрофталевого ангидрида, тримеллитового ангидрида и их комбинаций.

[0034] Эпоксидсодержащее соединение представляет собой любое соединение или полимер, содержащий одну или более эпоксидных групп на молекулу, предпочтительно две эпоксигруппы на молекулу. Например, эпоксидсодержащее соединение может быть ароматическим или циклоалифатическим соединением или полимером, включающим одну или более эпоксидных групп на молекулу.

Предпочтительно эпоксидсодержащее соединение представляет собой ароматическое эпоксидсодержащее соединение. Пригодные эпоксидсодержащие соединения включают диглицидиловые простые эфиры, такие как диглицидиловый простой эфир бисфенола А (например, EPON Resins, продаваемые фирмой Hexion Specialty Chemicals, включая эпоксидные немодифицированные жидкие смолы на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, MW=700, продаваемые под торговым наименованием EPON 825 и EPON 828 (CAS № 25068-38-6); YD-126, эпоксидная смола на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, продаваемая фирмой TRInternational), циклогексеноксид, стиролоксид, аминоэпоксидную смолу на основе глицидилового эфира, диглицидиланилин, диглицидилтолуидин, диглицидиловый простой эфир, глицидиловый простой эфир бутандиола, глицидиловый простой эфир пропиленгликоля, 2-глицидилфенилглицидиловый простой эфир, диглицидиловый простой эфир резорцина, глицидиловый простой эфир алкилфенола, фенилглицидиловый простой эфир, бутилглицидиловый простой эфир, глицидиловый простой эфир крезола, глицидиланилин, глицидилтолуидин, полиэпоксидные на основе гидрированного бисфенола, глицидиловые простые эфиры бисфенола, полиэпоксиды на основе фенольных новолачных смол и эпоксицирированных полибутадиенов, диэпоксикарбоксилатную циклоалифатическую жидкую эпоксидную смолу, такую как изопропилиден[4,4'-бис(2,3-эпоксипропокси)циклогексан], моноглицидиловый простой эфир кислот ряда "Versatic" (разветвленных карбоновых кислот с третичным атомом углерода) (VAME) и тому подобные. Предпочтительно, эпоксидсодержащее

соединение представляет собой эпоксидную смолу на основе бисфенола А, такую как EPON 825 или EPON 828, продаваемые фирмой Hexion Specialty Chemicals, и тому подобную.

5 [0035] Как обсуждается выше, для получения олигомера может быть необязательно использован удлинитель цепи. Удлинитель цепи представляет собой полиол, сложный полиэфир, полиалкид, жирную кислоту, масло или их производные. Более того, удлинитель цепи может иметь любую подходящую молекулярную массу. Когда удлинитель цепи представляет собой полиол, то полиол может иметь любое пригодное
10 число спиртовых групп, например, полиол может иметь 2-10 спиртовых групп, предпочтительно 2-4 спиртовые группы, или может быть простым полиэфирполиолом, таким как алифатический простой полиэфирполиол или циклический простой полиэфирполиол. Предпочтительно применение спиртов, которые замещены в β -положении так, что отсутствуют β -атомы водорода, которые
15 могли бы обуславливать гидролитическую нестабильность.

[0036] Пригодные диолы включают, например, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,9-нонандиол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиэтиленгликоль,
20 дипропиленгликоль, полипропиленгликоль, неопентилгликоль, 2-метил-1,3-пропандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 2-этил-1,3-пропандиол, 2,2-диэтил-1,3-пропандиол, 2-пропил-2-метил-1,3-пропандиол, 2-пропил-2-этил-1,3-пропандиол, 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол (BEPD), гидроксипивалоилгидроксипивалат (HPHP), 2-циклогексил-2-метил-1,3-пропандиол, 2-фенил-2-метил-1,3-пропандиол, 1,4-
25 циклогександиол, 2,4-диэтил-1,5-пентандиол или алкоксилированные производные всех вышеназванных диолов, такие как предпочтительно этоксилированные и пропоксилированные их производные. Также пригодны C_{36} -диолы, такие как диол Pripol 2033 (поставляется фирмой Uniqema) и диол Speziol C36/2 (поставляется
30 фирмой Cognis). Эти диольные компоненты могут быть использованы в смеси. Пригодные диолы для применения в качестве удлинителей цепи далее описаны в патенте США 6023547. Предпочтительными диолами, которые могут быть применены в качестве удлинителей цепи, являются этоксилированный бисфенол А,
35 пропоксилированный бисфенол А, неопентилгликоль (NPG), 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол (BEPD), 2-метил-1,3-пропандиол (MPD), гидроксипивалоилгидроксипивалат (HPHP), гидрированные аналоги димерных кислот, 2,4-диэтил-1,5-пентандиол или их смеси.

[0037] Прочие пригодные полиолы включают, например, триолы, такие как
40 глицерин, триметилолэтан (т.е. 1,1,1-трис(гидроксиметил)этан), и триметилпропан (т.е. 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан); тетраолы, такие как пентаэритрит; пентаолы, такие как глюкоза; гексаолы, такие как дипентаэритрит и сорбит; или алкоксилированные производные всех вышеупомянутых многоатомных спиртов, предпочтительно такие, как этоксилированные и пропоксилированные их
45 производные, этоксилированный бисфенол А, имеющий 2-12 этиленоксидных структурных единиц, пропоксилированный бисфенол А, имеющий 2-12 пропиленоксидных структурных единиц, сахара, галогенированные сахара, такие как трихлорированная сахароза (сукралоза), глицерины и тому подобные. В некоторых
50 вариантах осуществления полиол предпочтительно представляет собой диол. Преимуществом диолов является их относительно неполярный характер, пониженное содержание сложноэфирных фрагментов в полученном олигомере и их низкая T_c .

[0038] Пригодные алифатические простые полиэфирполиолы включают

полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, политетраметиленгликоль, полигексаметиленгликоль, полигептаметиленгликоль, полидекаметиленгликоль, простой полиэфирполиол, полученный сополимеризацией с раскрытием цикла двух или более пригодных к ионной полимеризации циклических соединений и тому
5 подобные. Можно привести примеры пригодных к ионной полимеризации циклических соединений, включающих циклические простые эфиры, такие как этиленоксид, пропиленоксид, 1,2-бутиленоксид, бутен-1-оксид, изобутиленоксид, 3,3-бис-хлорметилноксетан, тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, 3-
10 метилтетрагидрофуран, диоксан, триоксан, тетраоксан, циклогексеноксид, стиролоксид, эпихлоргидрин, глицидилметакрилат, аллилглицидиловый простой эфир, аллилглицидилкарбонат, бутадиенмонооксид, изопренмонооксид, винилоксетан, винилтетрагидрофуран, винилциклогексеноксид, фенилглицидиловый простой эфир,
15 бутилглицидиловый простой эфир и глицидилбензоат. Более того, могут быть использованы простые полиэфирполиолы, полученные сополимеризацией с раскрытием цикла вышеназванных пригодных для ионной полимеризации циклических соединений с мономерами, например циклическими иминами, такими как этиленимин, лактонами как циклическими производными кислот, такими как
20 пропиолактон и лактид гликолевой кислоты, и диметилциклополисилоксанами. В качестве примеров конкретных комбинаций двух или более пригодных для ионной полимеризации циклических соединений могут быть названы комбинации тетрагидрофурана и пропиленоксида, тетрагидрофурана и 2-метилтетрагидрофурана, тетрагидрофурана и 3-метилтетрагидрофурана, тетрагидрофурана и этиленоксида,
25 пропиленоксида и этиленоксида, бутен-1-оксида и этиленоксида, тройного сополимера тетрагидрофурана, бутен-1-оксида и этиленоксида и тому подобные. Полученные с раскрытием цикла сополимеры этих пригодных для ионной полимеризации циклических соединений могут быть либо статистическим сополимером, либо блок-сополимером.
30

[0039] Пригодные циклические простые полиэфирполиолы включают диольный продукт присоединения алкиленоксида к бисфенолу А, диольный продукт присоединения алкиленоксида к бисфенолу F, гидрированный бисфенол А, гидрированный бисфенол F, диольный продукт присоединения алкиленоксида к гидрированному бисфенолу А, диольный продукт присоединения алкиленоксида к гидрированному бисфенолу F, диольный продукт присоединения алкиленоксида к гидрохинону, диольный продукт присоединения алкиленоксида к нафтогидрохинону, диольный продукт присоединения алкиленоксида к антрагидрохинону, 1,4-
40 циклогександиол и диольный продукт присоединения алкиленоксида к нему, трициклодекандиол, трициклодекандиметанол, пентациклопентадекандиол, пентациклопентадекандиметанол и тому подобные. Из них предпочтительными являются диольный продукт присоединения алкиленоксида к бисфенолу А, трициклодекандиметанол и тому подобные. Среди вышеупомянутых простых полиэфирполиолов предпочтителен по меньшей мере один простой полиэфирполиол, выбранный из группы, состоящей из полипропиленгликоля, сополимера 1,2-бутиленоксида и этиленоксида и сополимера пропиленоксида и этиленоксида.
45

[0040] В некоторых вариантах осуществления полиол предпочтительно выбирается из группы, состоящей из сложных полиэфирполиолов или простых полиэфирполиолов. Примеры простых полиэфирполиолов включают, например, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, сополимер полипропиленгликоля и этиленгликоля, политетраметиленгликоль, полигексаметиленгликоль,
50

полигептаметиленгликоль, полидекаметиленгликоль и простые полиэфирдиолы, полученные сополимеризацией с раскрытием цикла двух или более пригодных к ионной полимеризации циклических соединений (например, этиленоксид, пропиленоксид, изобутиленоксид, тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, 3-метилтетрагидрофуран, фенилглицидиловый простой эфир или бутилглицидиловый простой эфир). Пригодные полипропиленгликоли включают полипропиленгликоли, имеющие молекулярную массу от 300 г/моль до 5000 г/моль, например, PPG400 (MW=400 г/моль), PPG1000 (MW=1000 г/моль), PPG2000 (MW=2000 г/моль), PPG3000 (MW=3000 г/моль), а также EXCENOL 720 (MW=700 г/моль), EXCENOL 1020 (MW=1000 г/моль) и EXCENOL 2020 (MW=2000 г/моль) (производимые фирмой Asahi Glass Urethane Co., Ltd.). Пригодные полиолы далее включают полиолы-сополимеры 1,2-бутиленоксида и этиленоксида, имеющие молекулярную массу от 300 г/моль до 5000 г/моль, например EO/BO500 (MW=500 г/моль), EO/BO1000 (MW=1000 г/моль), EO/BO2000 (MW=2000 г/моль), EO/BO3000 (MW=3000 г/моль), EO/BO4000 (MW=4000 г/моль) (производимые фирмой Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.).

[0041] Пригодные полиолы также включают сложные полиэфирполиолы, полученные реакцией многоатомного спирта (например, этиленгликоля, полиэтиленгликоля, пропиленгликоля, полипропиленгликоля, тетраметиленгликоля, политетраметиленгликоля, 1,6-гександиола, неопентилгликоля, 1,4-циклогександиметанола, 3-метил-1,5-пентандиола, 1,9-нонандиола и 2-метил-1,8-октандиола) с многоосновной кислотой (например, фталевой кислотой, изофталевой кислотой, терефталевой кислотой, малеиновой кислотой, fumarовой кислотой, адипиновой кислотой и себациновой кислотой), такие как имеющиеся в продаже под торговыми наименованиями MPD/IPA500 (MW=500 г/моль), MPD/IPA1000 (MW=1000 г/моль), MPD/IPA2000 (MW=2000 г/моль), MPD/TPA500 (MW=500 г/моль), MPD/TPA1000 (MW=1000 г/моль), MPD/TPA2000 (MW=2000 г/моль), Kurapol A-1010 (MW=1000 г/моль), A-2010 (MW=2000 г/моль), PNA-2000 (MW=2000 г/моль), PNOA-1010 (MW=1000 г/моль) и PNOA-2010 (MW=2000 г/моль) (производимые фирмой Kuraray Co., Ltd.). Имеющиеся в продаже поликарбонатные полиолы включают DN-980 (MW=2000 г/моль) и DN-981 (MW=1000 г/моль) (производимые фирмой Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), димеризованные сложные полиэфирполиолы на основе жирных кислот, такие как Priplast 3196 (MW=3000 г/моль), Priplast 3190 (MW=2000 г/моль) и Priplast 2033 (MW=570 г/моль) (производимые фирмой Uniqema), поли(алкиленкарбонат)гликоли, которые представляют собой статистические сополимеры 1,9-нонаметилендиола и 2-метилоктаметиленгликоля, такие как PНОС-2000 и PНОС-1000 (производимые фирмой Kuraray Co., Ltd.), поликапролактонные диолы, такие как PLACCEL CD220 (MW=2000 г/моль), CD210 (MW=1000 г/моль), CD208 (MW=830 г/моль), CD205 (MW=500 г/моль) (производимые фирмой Daicel Chemical Industries, Ltd), и простые полиэфирполикарбонатные диолы, такие как PC-THF-CD (MW=1000 г/моль или 2000 г/моль) (производимые фирмой BASF).

[0042] Другие примеры пригодных сложных полиэфирполиолов представлены в публикации заявки на патент США 2004/0209994 A1 (Terwillegar). Эти полиолы могут быть использованы либо по отдельности, либо в комбинации двух или более. В дополнение, вышеописанные полиолы, по отдельности или в комбинации, могут реагировать на каждом конце с ангидридом (примеры которого описаны выше) с образованием дикарбоновой кислоты, которая может служить в изобретении в качестве удлинителя цепи. Такие дикарбоновые кислоты могут быть далее применены для синтеза удлинителей цепи на основе сложных полиэфиров.

[0043] Димерные кислоты (и их сложные эфиры) представляют собой хорошо известный, имеющийся на рынке класс дикарбоновых кислот (или сложных эфиров). Типично они получают димеризацией ненасыщенных длинноцепочечных алифатических монокрбоновых кислот, обычно содержащих от 13 до 22 атомов углерода, или их сложных эфиров (например, алкиловых сложных эфиров). С точки зрения технологов, димеризация протекает по возможному механизму, каковой включает реакцию Дильса-Альдера, со свободнорадикальным или карбокатионным механизмами. Димерная кислота обычно будет содержать от 26 до 44 атомов углерода. Предпочтительно димерные кислоты (или сложные эфиры) являются производными от ненасыщенных монокрбоновых C_{18} - и C_{22} -кислот (или сложных эфиров), которые будут образовывать соответственно димерные C_{36} - и C_{44} -кислоты (или сложные эфиры). Димерные кислоты, образованные из ненасыщенных C_{18} -кислот, которые включают такие кислоты, как линолевая и линоленовая, в особенности хорошо известны (формирующие димерные C_{36} -кислоты). Димерные кислоты как продукты обычно содержат также некоторую часть тримерных кислот (например, C_{54} -кислот, когда в качестве исходных используют C_{18} -кислоты), возможно даже высшие олигомеры, и также небольшие количества мономерных кислот. Несколько различных сортов димерных кислот доступны из коммерческих источников, и они отличают друг от друга главным образом по количеству фракций монокрбоновых и тримерных кислот и степени ненасыщенности.

[0044] Обычно димерные кислоты (или сложные эфиры) будучи первоначально сформированными продуктами являются ненасыщенными, что, возможно, могло бы представлять недостаток в плане их устойчивости к окислению ввиду наличия реакционно-способных участков для сшивания или разложения, тем самым обуславливая изменения физических свойств пленок покрытия со временем. Поэтому предпочтительно (хотя и не обязательно) использовать полученные димерные кислоты, которые были подвергнуты гидрированию для удаления большей части непрореагировавших двойных связей. Здесь термин «димерная кислота» применяется для обозначения как самой дикарбоновой кислоты, так и ее сложноэфирных производных, таких как сложные эфиры с низшими алкильными группами, которые действовали бы как кислотный компонент в синтезе сложных полиэфиров, и включает любой тример или мономер, если таковой присутствует.

[0045] Еще один класс соединений, пригодных в качестве удлинителей цепи, представляют собой алкиды. Алкид, или алкидная смола, представляет собой тип сложного полиэфира, имеющего одну или более сложноэфирных групп, размещенных вдоль основной полимерной цепи сложноэфирных связей. Алкидные смолы могут быть получены путем реакций конденсации полиолов, полифункциональных карбоновых кислот (далее называемых как поликислоты) и масел или жирных кислот, образованных из масел. Масло может быть природным маслом, которое состоит из сложного эфира, например сложного триэфира глицерина, и жирных кислот. Например, смесь «полиол/жирная кислота» может быть приготовлена *in situ* путем алкоголиза масла природного происхождения или прямой этерификации полиола с использованием длинноцепочечной жирной кислоты природного происхождения. Полученный продукт обеих этих реакций может быть затем полимеризован с другими полиолами и поликислотами (например, диолами и дикарбоновыми кислотами), как в обычной полиэтерификации. Более предпочтительно алкид получают алкоголизом масла природного происхождения, предпочтительно масла с низкой степенью ненасыщенности. Боковая сложноэфирная группа в алкиде может быть введена путем

использования монофункциональной карбоновой кислоты (монокислоты) вместе с общепринятыми компонентами, используемыми для получения сложного полиэфира. Монокислота, применяемая для получения алкида, может быть любой монокарбоновой кислотой, имеющей от 4 до 28 атомов углерода. Предпочтительно монокислота является жирной кислотой, более предпочтительно длинноцепочечной монокислотой. Длинноцепочечная монокислота, или длинноцепочечная жирная кислота, характеризуется как имеющая от 12 до 28 атомов углерода в своей цепи; более предпочтительно между 12 и 24 атомами углерода. Большинство жирных кислот имеют 18 атомов углерода в своей цепи, но в маслах природного происхождения возможно также более высокое число атомов углерода. Например, в некоторых разновидностях рапсового масла найдена C_{22} -кислота, эруковая кислота (докозеновая кислота). Предпочтительно жирные кислоты, или масла природного происхождения, или масла, производными которых являются жирные кислоты, как известно квалифицированным специалистам в этой области техники, представляют собой жирные кислоты или масла, происходящие из растительных или животных источников.

[0046] Другие классы пригодных удлинителей цепи, тесно связанные с алкидами, представляют собой жирные кислоты и масла. Жирные кислоты или масла, пригодные в качестве каркасов для алкидов по настоящему изобретению, могут быть насыщенными или ненасыщенными. Предпочтительно жирные кислоты или масла имеют низкую степень ненасыщенности, как определено ниже. Примеры ненасыщенных масел или жирных кислот (производных из масел) включают касторовое масло, кукурузное масло, хлопковое масло, рапсовое масло, рапсовое масло с низким содержанием эруковой кислоты, конопляное масло, масло из семян капка, льняное масло, дикая горчица, ойтисиковое масло (ликании), оливковое масло, пальмовое масло, арахисовое масло, перилловое масло, маковое масло, табачное масло, аргентинское рапсовое масло, масло из семян каучуконосов, сафлоровое масло, кунжутное масло, соевое масло, масло из сахарного тростника, подсолнечное масло, талловое масло, камелиевое масло, тунговое масло, масло черного ореха или их смеси и тому подобные. Примеры жирных кислот/масел, имеющих низкую степень ненасыщенности, включают кокосовое масло, масло бабассу, китайское талловое масло, масло оурикури, косточковое пальмовое масло, каприловую кислоту, капроновую кислоту, каприновую кислоту, кокосовую жирную кислоту, лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту и им подобные или их смеси, жирные кислоты, производные из масел, а также гидрированную форму ненасыщенных масел и жирных кислот, производных из масел, таких как касторовое масло, кукурузное масло, хлопковое масло, рапсовое масло с низким содержанием эруковой кислоты, конопляное масло, масло из семян капка, льняное масло, дикая горчица, ойтисиковое масло (ликании), оливковое масло, пальмовое масло, арахисовое масло, перилловое масло, маковое масло, табачное масло, аргентинское рапсовое масло, масло из семян каучуконосов, сафлоровое масло, кунжутное масло, соевое масло, масло из сахарного тростника, подсолнечное масло, талловое масло, камелиевое масло, тунговое масло, масло черного ореха или их смеси и тому подобные.

[0047] Альфа-олигомер может быть получен с использованием любого подходящего способа. Например, альфа-олигомер может быть получен согласно одностадийному способу, в котором акрилат, ангидрид, эпоксидсодержащее соединение и, необязательно, соединение-удлинитель цепи совместно загружают в реактор. Реакция может быть проведена при температуре, составляющей от 80°C

до 150°C, типично от 90°C до 130°C, предпочтительно от 100°C до 140°C, более предпочтительно от 110°C до 130°C, при атмосферном или пониженном давлении.

[0048] Предпочтительно, альфа-олигомер получают согласно двухстадийному способу синтеза. Во время первой стадии двухстадийного процесса альфа-олигомер получают объединением акрилата, ангидрида и, необязательно, соединения-удлинителя цепи и реактированием этих компонентов при температуре в диапазоне от 90°C до 130°C, предпочтительно от 100°C до 120°C, более предпочтительно от 105°C до 115°C. Предпочтительно эту стадию проводят в воздушной атмосфере, более предпочтительно в атмосфере сухого воздуха. Без намерения вдаваться в какую-нибудь конкретную теорию представляется, что во время этой стадии спиртовая группа в акрилате и/или соединении-удлинителе цепи, если таковое присутствует, реагирует с ангидридом, что сопровождается раскрытием цикла ангидрида с образованием сложноэфирной связи и кислотной карбоксильной группы. На второй стадии двухстадийного процесса проводят реактирование эпоксидсодержащего соединения с продуктом первой стадии. В частности, свободная кислотная группа в реакционном продукте первой стадии (свободная кислота, образованная из ангидрида) реагирует с эпоксидной группой с образованием вторичной спиртовой группы. Вторую стадию желательно проводить в таких же реакционных условиях, таких как температура и продолжительность реакции, как описано для вышеупомянутого одностадийного процесса. Ввиду экзотермического характера реакции раскрытия ангидридного цикла, в некоторых вариантах осуществления желательно поначалу вводить в реакцию ангидридное соединение только с частью акрилата, пока не будет достигнута желательная температура реакции. После этого реакционную температуру поддерживают путем добавления остальной части акрилата с контролируемой скоростью, или путем добавления по каплям. Если необходимо, реакционную смесь можно нагревать, чтобы поддерживать желательную температуру реакции. Типично реакцию на первой стадии проводят в течение примерно 2-4 часов, а реакцию на второй стадии методики проводят в течение 8-15 часов.

[0049] Для ингибирования полимеризации акрилата во время реакции может быть добавлен ингибитор или система ингибирования полимеризации. Примеры пригодных ингибиторов включают бутилированный гидрокситолуол (ВНТ), гидрохинон, производные гидрохинона, такие как метиловый простой эфир гидрохинона, 2,5-дибутилгидрохинон (ДВН), 3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуол; метил-ди-трет-бутилфенол; 2,6-ди-трет-бутил-пара-крезол и тому подобные, нитробензолы, фенотиазины и тому подобные. Среди них предпочтительны ВНТ и ДВН, поскольку они обеспечивают сравнительно слабое выцветание конечного олигомера.

[0050] Для способствования реакции эпоксидсодержащего соединения во время получения альфа-олигомера может быть использован катализатор. Пригодные катализаторы включают, например, триарилфосфиновые катализаторы, такие как трифенилфосфин (ТРФ) и тритолуилфосфин, соли фосфония, третичные амины, такие как триэтилентриаминные катализаторы, такие как 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан (ДАВСО), и металлсодержащие катализаторы, такие как ацетат хрома(III), металлические соли карбоновых кислот, оловянные катализаторы, такие как алкоголяты двухвалентного олова или акрилаты двухвалентного олова, и титановые катализаторы, многие из которых известны в данной области техники. Катализаторы могут быть использованы по отдельности или в комбинации. В предпочтительном варианте осуществления ТРФ и ДАВСО используют в комбинации с тем, чтобы

обеспечить возможность проведения реакции при низкой температуре (например, 110°C). Концентрация катализатора в реакционной смеси в общем составляет между 0,1 и 1,0 мас.%, предпочтительно между 0,1 и 0,7 мас.%, более предпочтительно между 0,1 и 0,5 мас.%, а еще более предпочтительно между 0,1 и 0,3 мас.% (в расчете на
5 общую массу реакционной смеси).

[0051] Альфа-олигомер желателен имеет низкое кислотное число и имеет повышенную гидролитическую стабильность. Кислотное число представляет собой меру содержания свободных карбоновых кислот в смоле и выражается количеством
10 миллиграммов гидроксида калия, необходимых для нейтрализации свободных карбоновых кислот в одном грамме смолы. Таким образом, кислотное число отражает количество кислоты, например количество карбоновой кислоты, остающееся в олигомере. Кислотное число может быть определено путем растворения
15 взвешенного количества смолы в растворителе, таком как толуол или тетрагидрофуран (ТНФ), вместе с нейтрализованным этиловым спиртом или смесью изопропилового спирта с ацетоном в отношении 50/50, и титрования полученного раствора не содержащим карбонатов децинормальным раствором гидроксида калия до точки эквивалентности по фенолфталеину. Возможно также определение
20 кислотного числа методом потенциометрии, как описано далее ниже в разделе методов испытания. Кислотное число ("AV") в «мг КОН/г смолы» может быть выражено формулой:

$$AV=(56,1)(\text{мл КОН})(\text{нормальность})/(\text{масса смолы (г)}).$$

[0052] В некоторых вариантах осуществления изобретения кислотное число желателен составляет 20 мг КОН/г смолы или менее, предпочтительно 15 мг КОН/г
25 смолы или менее, более предпочтительно 10 мг КОН/г смолы или менее, а еще более предпочтительно 5 мг КОН/г смолы или менее. В некоторых случаях смола является по существу нейтральной, так что кислотное число составляет 1 мг КОН/г смолы или
30 менее. Если желателен, олигомер может быть промыт и/или нейтрализован после синтеза, чтобы еще более удалить избыточную кислоту.

[0053] Среднечисловая молекулярная масса альфа-олигомера предпочтительно составляет 400 г/моль или более, но равна или меньше, чем 6000 г/моль, предпочтительно равна или меньше, чем 5000 г/моль, более предпочтительно равна
35 или меньше, чем 4000 г/моль. Когда альфа-олигомер используют в композиции вторичного покрытия, среднечисловая молекулярная масса предпочтительно составляет 2000 г/моль или менее, более предпочтительно 1500 г/моль или менее и 500 г/моль или более, более предпочтительно 800 г/моль или более. Среднечисловая
40 молекулярная масса альфа-олигомера может быть точно скорректирована отчасти путем подбора соединения-удлинителя цепи с надлежащей молекулярной массой.

[0054] После приготовления альфа-олигомера процентная доля уретановых связей в олигомере может быть рассчитана путем умножения числа уретановых связей в теоретической структуре на молекулярную массу уретановой связи (42 г/моль) и
45 деления на молекулярную массу теоретической структуры олигомера.

Бета-олигомер

[0055] Композиция вторичного покрытия по изобретению дополнительно включает второй олигомер (бета-олигомер) в дополнение к альфа-олигомеру. Присутствие бета-
50 олигомера в дополнение к вышеописанному альфа-олигомеру дает композицию с более сбалансированными свойствами покрытия, например улучшенную отвержденную поверхность с низкой силой адгезии и низким коэффициентом трения после отверждения. Одно преимущество этого состоит в создании отвержденной

композиции покрытия с более низким модулем упругости, в то же время поддерживая высокими T_c или $\tan \delta_{\max}$. В некоторых вариантах осуществления желательно, чтобы бета-олигомер имел иную молекулярную массу, чем альфа-олигомер. Бета-олигомер представляет собой уретансодержащий олигомер, например уретансодержащий

5 олигомер, полученный в соответствии с указаниями публикации Международной заявки на патент № WO 2005/026228 A1 или патентов США 5527835, 6298189, 6584263, 6661959, 6775451 или 6872760. Желательно бета-олигомер имеет низкую T_c и высокое удлинение, если отверждается сам по себе, а не как часть вторичного покрытия.

10 [0056] Бета-олигомер получают реакцией сложного полиэфирполиола или простого полиэфирполиола со среднечисловой молекулярной массой в диапазоне от 300 г/моль до 10000 г/моль, одного или более диизоцианатов, гидроксиэтилакрилата и катализатора. Например, уретан-акрилатный олигомер, пригодный для применения в качестве бета-олигомера, может быть получен реакцией изоцианатных групп

15 диизоцианата соответственно с гидроксильной группой полиола и гидроксильной группой гидроксиэтилакрилата. Эта реакция может быть проведена несколькими способами следующим образом: (a) загрузкой полиола, диизоцианата и гидроксиэтилакрилата и реагированием их между собой; (b) реагированием полиола и

20 диизоцианата и реагированием полученного продукта с гидроксиэтилакрилатом; (c) реагированием диизоцианата и гидроксиэтилакрилата и реагированием полученного продукта с полиолом или (d) реагированием диизоцианата и гидроксиэтилакрилата, реагированием полученного продукта с полиолом и дальнейшим реагированием

25 полученного продукта с гидроксиэтилакрилатом. Реакцию типично проводят в присутствии катализатора уретанизации.

Катализаторы в области синтеза олигомеров на основе уретанов для применения в отверждаемых излучением покрытиях для оптического волокна известны в данной области. Пригодные катализаторы для описываемого здесь бета-олигомера могут

30 быть выбраны из группы, состоящей из дилаурата дибутилолова (DBTDL); карбоксилатов металлов, включающих, но не ограничивающихся ими, висмуторганические катализаторы, такие как неодеканоат висмута CAS 34364-26-6; неодеканоат цинка CAS 27253-29-8; неодеканоат циркония CAS 39049-04-2 и 2-этилгексаноат цинка CAS 136-53-8; сульфоновых кислот, включающих, но не

35 ограничивающихся ими, додецилбензолсульфовую кислоту CAS 27176-87-0 и метансульфовую кислоту CAS 75-75-2; катализаторов на основе аминов или органических оснований, включающих, но не ограничивающихся ими, 1,2-диметилимидазол CAS 1739-84-0 (очень слабое основание) и диазабицикло[2.2.2]

40 октан (DABCO) CAS 280-57-9 (сильное основание) и трифенилфосфин (TRP); алкоксиды циркония и титана, включающих, но не ограничивающихся ими, бутилат циркония (тетрабутилцирконат) CAS 1071-76-7 и бутилат титана (тетрабутилтитанат) CAS 5593-70-4; и ионных жидких солей фосфония, имидазолия и пиридиния, таких как,

45 но не ограничивающихся ими, гексафторфосфат тригексил(тетрадецил)фосфония CAS № 374683-44-0; ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия CAS № 284049-75-8 и хлорид N-бутил-4-метилпиридиния CAS № 125652-55-3; и хлорида тетрадецил(тригексил)фосфония, имеющегося на рынке под торговым наименованием Cyphosil 101.

50 Все эти катализаторы имеются в продаже. Теперь известно, что все эти катализаторы могут быть использованы в свободном, растворимом и гомогенном состоянии или они могут быть связаны с инертными агентами, такими как силикагель, или макросетчатыми смолами с дивинильными сшивками и применены в

гетерогенном состоянии, чтобы быть отфильтрованными по завершении синтеза олигомера.

[0057] Для получения бета-олигомера используют один или более диизоцианатов. Эти диизоцианаты могут быть выбраны из группы, состоящей из ароматических диизоцианатов и алифатических диизоцианатов, таких как, но не ограничивающихся ими, 2,4-толуолдиизоцианат, 2,6-толуолдиизоцианат, 1,3-ксилилендиизоцианат, 1,4-ксилилендиизоцианат, 1,5-нафталиндиизоцианат, мета-фенилендиизоцианат, пара-фенилендиизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилфенилендиизоцианат, 4,4'-бифенилендиизоцианат, 1,6-гександиизоцианат, изофорондиизоцианат, метиленбис(4-циклогексил)изоцианат, 2,2,4-триметилгексаметилендиизоцианат, бис(2-изоцианатоэтил)фумарат, 6-изопропил-1,3-фенилендиизоцианат, 4-дифенилпропандиизоцианат, лизиндиизоцианат, гидрированный дифенилметандиизоцианат, гидрированный ксилилендиизоцианат, тетраметилксилилендиизоцианат и 2,5(или 6)-бис(изоцианатометил)-бицикло[2.2.1]гептан. В одном варианте осуществления предпочтительны изофорондиизоцианат и толуолдиизоцианат. В одном варианте осуществления предпочтительны толуолдиизоцианат, используемый сам по себе.

[0058] Полиол, используемый для получения бета-олигомера, представляет собой сложный полиэфирполиол или простой полиэфирполиол, например простой полиэфирполиол, выбранный из группы, состоящей из полипропиленгликоля, сополимера 1,2-бутиленоксида и этиленоксида и сополимера пропиленоксида и этиленоксида. Среднечисловая молекулярная масса полиольного удлинителя цепи составляет в диапазоне от 300 г/моль до 10000 г/моль. Предпочтительно удлинитель цепи представляет собой полипропиленгликоль, имеющий среднечисловую молекулярную массу примерно 1000 г/моль.

[0059] В некоторых вариантах осуществления как альфа-олигомер, так и бета-олигомер включают остаток полиольного удлинителя цепи, при этом полиол, используемый для получения альфа-олигомера, отличается от полиола, используемого для получения бета-олигомера, по меньшей мере в отношении молекулярной массы. Полиол, используемый в альфа-олигомере, может также отличаться по химической структуре от полиола, используемого в бета-олигомере. Например, полиол, используемый для получения альфа-олигомера, может представлять собой сополимер 1,2-бутиленоксида и этиленоксида, тогда как полиол, используемый для получения бета-олигомера, может быть полипропиленгликолем. Кроме того, полиол, используемый для получения альфа-олигомера, может представлять собой сложный полиэфирполиол, в то время как полиольное соединение, используемое для получения бета-олигомера, представляет собой простой полиэфирполиол.

[0060] Среднечисловая молекулярная масса бета-олигомера желательна составляет от 3000 г/моль до 10000 г/моль, более предпочтительно от 7000 г/моль до 9000 г/моль. Для этой цели удлинитель цепи, применяемый для бета-олигомера, выбирают соответственно молекулярной массе. Пригодные полиольные соединения-удлинители цепи включают сложные полиэфирполиолы и простые полиэфирполиолы, например имеющиеся в продаже PREMINOL PML S-X4008 (MW=8000 г/моль), PML S-4011 (MW=10000 г/моль), PML S-X3008 (MW=8000 г/моль), PML S-3011 (MW=10000 г/моль), PML 7001 (MW=6000 г/моль), PML 7003 (MW=6200 г/моль) и PML 7012 (MW=10000 г/моль) (производимые фирмой Asahi Glass Co., Ltd.), а также Perminol P1010 (MW=1000 г/моль) (производимый фирмой BASF).

[0061] Пропорция полиола, диизоцианата и гидроксиэтилакрилата предпочтительно определяется так, что присутствующие в диизоцианате изоцианатные группы и присутствующие в гидроксиэтилакрилате гидроксильные группы составляют соответственно 1,1-3 эквивалента и 0,2-1,5 эквивалента на один эквивалент гидроксильных групп, присутствующих в полиоле.

[0062] Общее количество альфа-олигомера и бета-олигомера, входящих в отверждаемую излучением композицию покрытия для оптического волокна по настоящему изобретению, обычно составляет от 30 до 95 мас.%, предпочтительно от 35 до 95 мас.%, более предпочтительно от 40 до 80 мас.%, а наиболее предпочтительно от 50 до 80 мас.%, в расчете на общую массу композиции. Бета-олигомер желателен присутствует в композиции в количестве от 0,1 до 30 мас.%, предпочтительно от 1 до 25 мас.%, а более предпочтительно от 3 до 20 мас.% от общего количества альфа-олигомера и бета-олигомера, присутствующих в композиции.

[0063] При использовании в композиции вторичного покрытия альфа-олигомера в соответствии с одним аспектом настоящего изобретения в комбинации с уретансодержащим бета-олигомером, в частности олигомером, описанным в WO 2005/026228 A1, желательно добиться отвержденного покрытия, имеющего относительно низкий модуль упругости, в то же время поддерживая высокую T_c . Как представляется, это обуславливается микрофазным разделением внутри конечного покрытия. Модуль упругости отвержденного покрытия составляет менее 1500 МПа, предпочтительно менее 1000 МПа, тогда как T_c отвержденного покрытия составляет 70°C или выше. В этом предпочтительном варианте осуществления отверждаемая излучением композиция включает альфа-олигомер и уретан-акрилатный бета-олигомер, имеющий структуру, производную от полиола, и имеющий среднечисловую молекулярную массу 4000 г/моль или более, но менее, чем 16000 г/моль, при этом композиция включает от 30 до 95 мас.% альфа-олигомера и бета-олигомера, и бета-олигомер составляет от 0,1 до 30 мас.% от общего количества альфа-олигомера и бета-олигомера, присутствующих в композиции.

[0064] Альфа-олигомер может быть смешан с бета-олигомером (с образованием смеси олигомеров вторичного покрытия) в композиции покрытия любым подходящим способом и в любом относительном количестве. Общая процентная доля уретановых связей в полученной композиции покрытия может быть определена по молярному количеству использованного в реакции изоцианатного соединения следующим образом.

$$\% \text{ уретана} = \left[\frac{\text{мас. \% использованного изоцианата}}{\text{MW изоцианата}} \times (\text{MW уретана}) \right] / \text{вес покрытия}$$

[0065] Реакционно-способная функциональная концевая группа альфа-олигомера желателен является активной, когда подвергается воздействию актиничного излучения. Предпочтительно отверждаемая излучением реакционно-способная функциональная концевая группа включает этиленовую ненасыщенность, которая может быть заполимеризована посредством радикальной полимеризации или катионной полимеризации. Конкретными примерами пригодной этиленовой ненасыщенности являются группы, содержащие акрилат, метакрилат, стирол, простой виниловый эфир, сложный виниловый эфир, N-замещенный акриламид, N-виниламид, сложные эфиры малеиновой кислоты и сложные эфиры фумаровой кислоты. Предпочтительно этиленовая ненасыщенность обеспечивается группой, содержащей акрилатную, метакрилатную, N-винильную или стирольную функциональную

группировку, наиболее предпочтительно акрилатный функциональный фрагмент. Олигомер применим в отверждаемых ультрафиолетом (УФ) композициях покрытия для оптического волокна.

Гамма-олигомер

5 [0066] В предпочтительном варианте осуществления изобретения композиция вторичного покрытия включает третий олигомер (гамма-олигомер). Гамма-олигомер может быть производным от ангидрида, то есть не содержать уретана, или, альтернативно, может представлять собой уретансодержащий олигомер. Типично
10 гамма-олигомер является эпоксидакрилатом и не содержит уретанового компонента. Предпочтительный эпоксидакрилат представляет собой CN-120 или CN-120Z, эпоксидакрилат на основе бисфенола А. Гамма-олигомер желателно имеет среднечисловую молекулярную массу 500 г/моль или менее, и удлинение, если
15 отверждается сам по себе, а не как часть отверждаемого излучением вторичного покрытия.

[0067] Альфа-олигомер может быть смешан с бета-олигомером и гамма-олигомером, если таковой присутствует (с образованием смеси олигомеров вторичного покрытия) в композиции покрытия любым пригодным способом и в
20 любом относительном количестве.

Реакционно-способные разбавители

[0068] Отверждаемые излучением композиции покрытия по изобретению необязательно дополнительно включают по меньшей мере один реакционно-
25 способный разбавитель, который может быть использован для регулирования вязкости композиций. Реакционно-способные разбавители могут представлять собой мономеры с низкой вязкостью, имеющие по меньшей мере одну функциональную группу, способную к полимеризации при воздействии актиничного излучения. Эта функциональная группа может иметь такую же природу, как и используемая в
30 отверждаемом излучением альфа-олигомере или бета-олигомере. Предпочтительно функциональная группа, присутствующая в реакционно-способном разбавителе, способна к сополимеризации с отверждаемой излучением функциональной группой, находящейся в альфа-олигомере или бета-олигомере. Более предпочтительно, отверждаемая излучением функциональная группа образует свободные радикалы во
35 время отверждения, которые могут реагировать со свободными радикалами, образовавшимися на поверхности оптического волокна с обработанной поверхностью.

[0069] Например, реакционно-способный разбавитель может представлять собой
40 мономер или смесь мономеров, имеющих функциональный фрагмент акрилата или простого винилового эфира и C₄-C₂₀-алкильный или простой полиэфирный фрагмент. Конкретные примеры таких реакционно-способных разбавителей включают гексилакрилат, 2-этилгексилакрилат, изоборнилакрилат, децилакрилат, лаурилакрилат, стеарилакрилат, 2-этоксипропилакрилат, лаурилвиниловый
45 простой эфир, 2-этилгексилвиниловый простой эфир, изодецилакрилат, изооктилакрилат, N-винилкапролактан, N-винилпирролидон, акрилат трипропиленгликоля, акриламиды и алкоксилированные производные, такие как этоксилированный лаурилакрилат, этоксилированный изодецилакрилат и тому
50 подобные.

[0070] Еще один тип реакционно-способного разбавителя, который может быть использован, представляет собой соединение, имеющее ароматическую группу. Конкретные примеры реакционно-способных разбавителей, имеющих ароматическую

группу, включают акрилат простого фенилового эфира этиленгликоля, акрилат простого фенилового эфира полиэтиленгликоля, акрилат простого фенилового эфира полипропиленгликоля и алкилзамещенные фенильные производные вышеназванных

5 мономеров, такие как акрилат простого нонилфенилового эфира полиэтиленгликоля.

Пригоден также этоксилированный нонилфенолакрилат.
[0071] Реакционно-способный разбавитель может также включать разбавитель, имеющий две или более функциональные группы, способные к полимеризации.

Конкретные примеры таких разбавителей включают диакрилаты диолов с C₂-C₁₈-

10 углеводородными фрагментами, простые дивиниловые эфиры с C₄-C₁₈-

углеводородными фрагментами, триакрилаты с C₃-C₁₈-углеводородными

фрагментами и их простые полиэфирные аналоги и тому подобные, такие как

диакрилат 1,6-гександиола, триакрилат триметилпропана, простой дивиниловый

15 эфир гександиола, диакрилат триэтиленгликоля, триакрилат пентаэритрита,

диакрилат этоксилированного бисфенола А, диакрилат трипропиленгликоля и

триакрилат трис-2-гидроксиэтилизоцианурата (SR-368).

Антиоксидант

[0072] Антиоксидант представляет собой пространственно затрудненное фенольное

20 соединение, например 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-

этилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-н-бутилфенол, 4-гидроксиметил-2,6-ди-трет-

бутилфенол, и такие имеющиеся в продаже соединения, как тиодиэтилен-бис(3,5-ди-

трет-бутил-4-гидрокси)гидроциннамат, октадецил-3,5-ди-трет-бутил-4-

25 гидроксигидроциннамат, 1,6-гексаметилен-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-

гидроксигидроциннамат) и тетракис(метилен(3,5-ди-трет-бутил-4-

гидроксигидроциннамат))метан, все имеющиеся в продаже под торговыми

наименованиями Irganox 1035, 1076, 259 и 1010 соответственно от фирмы Ciba Geigy.

Другие примеры пространственно затрудненных фенольных соединений, пригодных

30 здесь, включают 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)бензол

и 4,4'-метилен-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол), имеющиеся на рынке как Ethyl 330 и 702

соответственно от фирмы Ethyl Corporation. Предпочтительно антиоксидант

представляет собой тиодиэтилен-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксил)гидроциннамат

(например, Irganox 1035).

Фотоинициаторы

[0073] Композиция покрытия по изобретению необязательно дополнительно

включает фотоинициатор или смесь фотоинициаторов для стимулирования

отверждения композиций при экспонировании активным излучением и для

40 обеспечения удовлетворительной скорости отверждения. Показательными примерами

фотоинициаторов, применимых в композиции покрытия по настоящему изобретению,

являются изобутиловый простой эфир бензоина; 2,4,6-триметилбензоил-

дифенилфосфиноксид; бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид (продаваемый

45 под торговым наименованием Irgacure 819); 1-гидроксициклогексилфенилкетон; 2-

бензил-2-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)бутан-1-он; 2,2-диметокси-2-

фенилацетофенон; перфторированный дифенилтитаноцен; 2-метил-1-[4-

(метилтио)фенил]-2-(4-морфолинил)-1-пропанон; 2-гидрокси-2-метил-1-

фенилпропан-1-он; 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-2-гидрокси-2-пропилкетон,

50 диметоксифенилацетофенон, 1-(4-изопропилфенил)-2-гидрокси-2-метилпропан-1-он; 1-

(4-додецилфенил)-2-гидрокси-2-метилпропан-1-он; 4-(2-гидроксиэтокси)фенил-2-(2-

гидрокси-2-пропил)кетон; диэтоксифенилацетофенон; смесь (2,6-диметоксибензоил)-

2,4,4-триметилпентилфосфиноксида и 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-она;

бензофенон; 2-метил-1-(4-(метилтио)фенил)-2-(4-морфолинил)-1-пропанон и их смеси.

[0074] Отверждаемая излучением композиция покрытия по настоящему изобретению необязательно содержит один или два фотоинициатора фосфиноксидного типа, такие как фотоинициаторы типа 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида (ТРО) или типа бисацилфосфиноксида (ВАРО), и/или фотоинициатор α -гидроксикетонного типа (например, Irgacure 184 (т.е. 1-гидроксициклогексилфенилкетон, производимый фирмой Ciba Geigy) или Darocur 1173 (т.е. 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он, производимый фирмой Ciba Geigy)). Еще более предпочтительна смесь бисацилфосфиноксида (ВАРО), Lucirin TPO (т.е. 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида, производимого фирмой BASF Corporation), Irgacure 184, Darocur 1173 и Irgacure 907 (т.е. 2-метил-1-[4(метилтио)фенил]-2-морфолинопропан-1-она, производимого фирмой Ciba Geigy).

Прочие добавки

[0075] Прочие добавки, которые могут быть использованы в композиции покрытия, включают, но не ограничиваются ими, катализаторы, смазки, улучшающие скольжение добавки, смачивающие средства, усилители адгезии и стабилизаторы. Выбор и применение таких добавок находится в пределах компетенции квалифицированного специалиста в этой области техники.

[0076] В предпочтительном варианте осуществления изобретения композиция вторичного покрытия включает одну или более улучшающих скольжение добавок. Предпочтительные улучшающие скольжение добавки включают DC-190 и DC-57. Наиболее предпочтительно использовать смесь DC-190 и DC-57. DC-57 представляет собой силоксановое производное диметил-метил(пропил(поли(этиленоксид))ацетата; регистрационный номер CAS 70914-12-4. DC-190 представляет собой смесь из (а) от 40,0 до 70,0 мас.% силоксанового производного диметил-метил(пропил(поли(этиленоксид)(пропиленоксид))ацетата; регистрационный номер CAS 68037-64-9; (b) от 30,0 до 60,0 мас.% моноаллилового простого эфира поли(этиленоксид-пропиленоксид)ацетата; регистрационный номер CAS 56090-69-8; (с) менее чем 9,0 мас.% ацетата простого полиэфирполиола, регистрационный номер CAS 39362-51-1. DC-57 и DC-190 производятся фирмой Dow Corning.

[0077] В предпочтительном варианте осуществления композиции вторичного покрытия по изобретению массовое процентное содержание каждого компонента отверждаемого излучением вторичного покрытия является следующим:

Альфа-олигомер	
Ангидрид	от 5 до 7 мас.%
Гидроксилсодержащий (мет)акрилат	от 3 до 5 мас.%
Эпоксид	от 5 до 9 мас.%
Первый катализатор	от 0,005 до 0,25 мас.%
Второй катализатор	от 0,01 до 0,05 мас.%
Ингибитор полимеризации	от 0,01 до 0,05 мас.%

Бета-олигомер	
Гидроксиэтилакрилат	от 3 до 5 мас.%
Диизоцианат	от 4 до 6 мас.%
Простой полиэфирполиол	от 13 до 17 мас.%
Ингибитор полимеризации (например, ВНТ)	от 0,010 до 0,125 мас.%
Катализатор	от 0,005 до 0,025 мас.%

Гамма-олигомер

	Эпоксидиакрилат	от 20 до 30 мас.%
	Прочие добавки	
5	Первый мономер-разбавитель	от 5 до 7 мас.%
	Второй мономер-разбавитель	от 20 до 25 мас.%
	Антиоксидант	от 0,25 до 1,25 мас.%
	Первый фотоинициатор	от 1 до 4 мас.%
10	Второй фотоинициатор	от 0,25 до 0,95 мас.%
	Улучшающие скольжение добавки (необязательно)	от 0,35 до 0,75 мас.%

[0078] В более высокой степени предпочтительный вариант осуществления композиции вторичного покрытия по заявленному сейчас изобретению является следующим:

	Альфа-олигомер	47,94 мас.%
	Ангидрид (например, ННРА)	6,86 мас.%
	Гидроксилсодержащий (мет)акрилат (например, HEA)	4,3 мас.%
20	Эпоксид (например, Epotec yd-126 или Epotec yd-128)	7,91 мас.%
	Первый катализатор (например, DABCO)	0,01 мас.%
	Второй катализатор (например, TPP)	0,03 мас.%
	Ингибитор полимеризации (например, BHT)	0,03 мас.%

	Бета-олигомер	24,87 мас.%
25	HEA	4,3 мас.%
	Диизоцианат (например, TDI)	5,12 мас.%
	Простой полиэфирполиол (например, P1010)	15,44 мас.%
	Ингибитор полимеризации (например, BHT)	0,05 мас.%
30	Катализатор (например, DBTDL)	0,01 мас.%

	Гамма-олигомер	
	Эпоксидиакрилат (например, CN120Z)	23 мас.%

	Прочие добавки	4,52 мас.%
	Первый мономер-разбавитель (например, изоборнилакрилат)	6 мас.%
	Второй мономер-разбавитель (например, диакрилат трипропиленгликоля)	22,98 мас.%
	Антиоксидант (например, Irganox 1035)	0,5 мас.%
40	Первый фотоинициатор (например, Irgacure 184)	2,76 мас.%
	Второй фотоинициатор (например, TPO)	0,76 мас.%
		0,5 мас.%
	Улучшающие скольжение добавки (например, DC-57+DC-190)	(0,17 мас. %+ 0,33 мас. %)
	Всего	100,33 мас.%
45	*0,33 прочих ингредиентов не присутствуют, когда присутствует необязательная смесь улучшающих скольжение добавок	

[0079] После того как найдено имеющееся в продаже первичное покрытие, оно может быть нанесено непосредственно на поверхность оптического волокна. Отверждаемое излучением первичное покрытие может представлять собой любое имеющееся в продаже отверждаемое излучением первичное покрытие для оптического волокна. Такие имеющиеся в продаже отверждаемые излучением первичные покрытия производятся фирмой DSM Desotech Inc. и другими, включая, но без ограничения, Hexion, Luvantix и PhiChem. В качестве первичного покрытия в настоящем изобретении

могут быть использованы, например, покрытия, описанные в документах EP 2089333 B1, WO 2010/053532, US 6534557 и US 6306924.

[0080] После того как первичное покрытие нанесено, затем на поверхность первичного покрытия наносят вторичное покрытие, производят облучение и отверждают вторичное покрытие. Когда в качестве вторичного покрытия используется заявленное сейчас изобретение, предпочтительным типом излучения является УФ-излучение.

[0081] Вытягивание проводят с использованием режима либо «влажное на сухое», либо «влажное на влажное». Режим «влажное на сухое» означает, что жидкое первичное покрытие наносят влажным, а затем воздействуют излучением для отверждения жидкого первичного покрытия до твердого слоя на проводе. После отверждения первичного покрытия наносят вторичное покрытие и затем также отверждают. Режим «влажное на влажное» означает, что жидкое первичное покрытие наносят влажным, затем вторичное покрытие наносят влажным, а затем отверждают оба покрытия, первичное и вторичное.

Если вторичное покрытие скорее является прозрачным, а не окрашенным, на него может быть нанесен слой красочного покрытия. Если вторичное покрытие окрашено, слой красочного покрытия обычно не наносят на вторичное покрытие. Независимо от того, наносится ли красочное покрытие, общей практикой является размещение множества покрытых волокон параллельно друг другу в сборной ленте (шине), нанесение на нее отверждаемого излучением матричного покрытия для фиксации множества волокон на своем месте в этой сборной ленте.

[0082] После отверждения вторичного покрытия типично наносят слой «красочного покрытия», а затем покрытое и окрашенное оптическое волокно располагают параллельно другим покрытым и окрашенным оптическим волокнам в «сборной ленте» и наносят отверждаемое излучением матричное покрытие для фиксации оптических волокон в желательном положении в сборной ленте.

Свойства вторичного покрытия

[0083] Вторичное покрытие, полученное из композиции покрытия по изобретению, желательно будет иметь свойства, такие как модуль упругости, ударная вязкость и удлинение, пригодные для покрытия на оптическом волокне. Вторичное покрытие типично имеет ударную вязкость более 12 Дж/м³, секущий модуль упругости менее 1500 МПа и T_c выше чем 50°C. Предпочтительно, вторичное покрытие имеет ударную вязкость более 14 Дж/м³, секущий модуль упругости от 200 МПа до 1200 МПа и T_c выше чем 60°C. Более предпочтительно, вторичное покрытие имеет ударную вязкость более 16 Дж/м³, секущий модуль упругости от 400 МПа до 1000 МПа и T_c выше чем 70°C. Вторичное покрытие предпочтительно имеет удлинение от 30% до 80%. В дополнение, предпочтительно вторичное покрытие проявляет изменение равновесного модуля упругости в 20% или менее, когда состарено в течение 60 дней при 85°C и 85%-ной относительной влажности.

[0084] Вторичное покрытие, полученное из композиции покрытия по изобретению, желательно будет иметь чувствительность к маслу и/или чувствительность к воде, пригодные для покрытий на оптическом волокне. Типично вторичное покрытие будет иметь чувствительность к маслу 10% или менее и чувствительность к воде 10% или менее. Предпочтительно вторичное покрытие будет иметь чувствительность к маслу 5% или менее и чувствительность к воде 5% или менее.

[0085] Модуль упругости, как хорошо известно, представляет собой степень изменения деформации в зависимости от напряжения. Графически это представляется

как наклон прямолинейной части диаграммы зависимости «напряжение-деформация». Модуль может быть определен путем применения любого прибора, пригодного для получения кривой зависимости «напряжение-деформация» образца. Приборы, пригодные для этого анализа, включают производимые фирмой Instron, Inc. и в том числе модель Instron 5564.

[0086] При определении модуля упругости отвержденных композиций покрытия в соответствии с изобретением образец отверждаемой излучением композиции растягивают на пластине для создания тонкой пленки или, альтернативно, формируют в виде стержня с использованием цилиндрического шаблона. Образец затем подвергают воздействию излучения для осуществления отверждения. Один (или более, если желательно усредненное значение) образец пленки отрезают от отвержденной пленки. Образец(-цы) должен(-ны) быть свободным(-ми) от значительных дефектов, например отверстий, зазубренных кромок, значительных неравномерностей толщины. Противоположные концы образца затем зажимают в приборе. Во время испытаний первый конец образца остается неподвижным, тогда как прибор перемещает второй конец с удалением от первого конца, что может быть названо скоростью ползуна. Скорость ползуна, которая может быть первоначально настроена на 2,54 см/минуту (1 дюйм/минуту), может быть изменена, если оказывается неприемлемой для конкретного образца, например, пленка с высоким модулем разрывается до того, как будет получена удовлетворительная кривая зависимости «напряжение-деформация». После завершения настройки затем начинается испытание на приборе, который выдает кривую зависимости «напряжение-деформация», модуль упругости и другие данные.

[0087] Важно отметить, что ударная вязкость может быть измерена несколькими путями. Один путь включает модуль упругости при растяжении для ударной вязкости, который основывается на способности материала поглощать энергию вплоть до момента разрушения и который определяется путем измерения площади под кривой зависимости «напряжение-деформация». Еще один путь измерения ударной вязкости представляет собой сопротивление развитию трещины, основанное на прочности на разрыв, который требует начинать испытание с заранее заданной очень острой трещины определенной длины и в котором используют критический коэффициент интенсивности напряжений, обусловленный сопротивлением материала распространению трещины.

[0088] Изобретение будет далее разъяснено с помощью нижеследующих примеров.

ПРИМЕРЫ

[0089] Сокращения, используемые в нижеследующих примерах, имеют нижеописанные значения:

- A-189 означает γ -меркаптопропилтриметоксисилан
- TDI означает толуолдиизоцианат
- IPDI означает изофорондиизоцианат
- ННРА означает гексагидрофталевый ангидрид
- МННРА означает метилгексагидрофталевый ангидрид
- SA означает янтарный ангидрид
- PA означает фталевый ангидрид
- MA означает малеиновый ангидрид
- DDSA означает додеценилянтарный ангидрид
- OSA означает октенилянтарный ангидрид
- EPON825 означает бисфенол А/эпихлоргидрин

- EPON828 означает бисфенол А/эпихлоргидрин
 - YD-126 означает бисфенол А/эпихлоргидрин
 - SynFac 8015 означает пропоксированный бисфенол А (15 молей PO)
 - Photomer 3016 означает эпоксиакрилат, производный от диглицидилового простого эфира бисфенола А и акрилата (TPGDA, TMPГО или GPTA)
 - Cadura E-10 означает моноглицидиловый простой эфир кислоты «версатик»
 - VAME означает моноглицидиловый простой эфир кислоты «версатик»
 - 12ОН означает 12-гидроксистеариновую кислоту
 - TEG означает триэтиленгликоль
 - HEA означает гидроксиэтилакрилат
 - PPA6 означает моноакрилат полипропиленгликоля
 - TPGMA означает моноакрилат трипропиленгликоля
 - TPGDA означает диакрилат трипропиленгликоля
 - SR-306 означает диакрилат трипропиленгликоля
 - SR-349 означает диакрилат этоксилированного бисфенола А
 - SR-351 означает триакрилат триметилпропана
 - SR-444 означает триакрилат пентаэритрита
 - SR-495 означает гидроксилсодержащий поликапролактонакрилат
 - SR-504 означает акрилат этоксилированного нонилфенола
 - Photomer 4003 G означает акрилат этоксилированного нонилфенола
 - Photomer 4028 означает диакрилат этоксилированного бисфенола А
 - Photomer 4061 означает диакрилат трипропиленгликоля
 - Photomer 4066 означает акрилат этоксилированного нонилфенола
 - Photomer 4006 означает триакрилат триметилпропана
 - Photomer 4072 означает триакрилат пропоксированного триметилпропана
 - CN-120Z означает эпоксидакрилат на основе бисфенола А
 - Irgacure 819 означает бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид
 - Irganox 1035 означает тиодизэтилен-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксигидроциннамат)
 - Irgacure 184 означает 1-гидроксициклогексилфенилкетон
 - TPO означает 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид
 - TPP означает трифенилфосфин
 - DABCO означает 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан
 - DBTDL означает дилаурат дибутилолова
 - IPA означает изофталевою кислоту
 - Pripol 1006 означает димерную дикарбоновую жирную кислоту
 - EMPOL 1004 означает гидрированную димерную кислоту, полученную димеризацией жирных C₁₈-кислот
 - BHT означает 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол
 - Tereflex 85 означает сложную полиэфирную смолу
 - Uralac P5525 означает сложный полиэфир с карбоксильными концевыми группами
 - MP diol означает 2-метил-1,3-пропандиол
 - P710 означает полипропиленгликоль (MW=700 г/моль)
 - P1010 означает полипропиленгликоль (MW=1000 г/моль)
 - P2010 означает полипропиленгликоль (MW=2000 г/моль)
 - P1044 означает полипропиленгликоль (MW=4000 г/моль)
- [0090] Альфа-олигомер может быть получен, например, с использованием гексагидрофталевого ангидрида (ННРА), который имеет температуру

плавления/затвердевания 35°C, так что его можно нагреть в сушильном шкафу, чтобы сделать жидким. Альфа-олигомер может быть получен из смеси трех мономеров, добавляемых в следующем порядке: во-первых, ВНТ (ингибитор полимеризации акрилата), расплавленный ННРА и гидроксипропилакрилат (НПА) объединяют и нагревают до достижения заданной температуры 110°C. Во-вторых, по прошествии примерно одного часа, когда кислотное число смеси составляет 205 мэкв КОН, добавляют эпоксидсодержащее соединение EPON 825 (EPON) вместе с катализаторами трифенилфосфином и DABCO. Наконец, примерно через 10-14 часов, когда кислотное число смеси составляет менее 5,0 мэкв КОН, продукт извлекают из реакционной камеры. Продукт реакции представляется имеющим следующую теоретическую структуру:

НПА-ННРА-EPON-ННРА-НПА.

[0091] Кислотное число (AV) измеряют следующим образом: примерно 2 грамма образца разбавляют в 50 мл ацетона, смешанного с 50 мл изопропилового спирта. Смесь потенциометрически титруют с использованием 0,1М раствора гидроксида калия в метанольном стандартном растворе (КОН/MeOH) после его перемешивания в течение 5 минут. Оба кислотных числа (AV1 для кислот, имеющих $pK_a \leq 2$, и AV2 для кислот, имеющих $pK_a > 2$) автоматически определяют на приборе Brinkmann 751 Tirino Titrator.

[0092] Другие альфа-олигомеры могут быть получены с использованием удлинителей цепи для изменения молекулярной массы. Например, акрилат (например, НПА), ангидридное соединение (например, ННРА) и/или 12-гидроксистеариновая кислота (12ОН) и/или полиол (например, полипропиленгликоль или "PPG") могут быть смешаны в реакторе вместе с ВНТ в качестве ингибитора полимеризации акрилата. Воздух используют для продувки, чтобы обеспечить регенерацию ВНТ для поддержания его активности в качестве ингибитора полимеризации. Реакционную смесь медленно нагревают до 80°C, и в этот момент начинается слегка экзотермическая реакция с раскрытием ангидридного цикла в результате взаимодействия с гидроксильной группой НПА или карбоксильной кислотной группой 12-гидроксистеариновой кислоты с образованием производных с концевыми кислотными группами. Затем ход реакции контролируют путем охлаждения и нагревания, пока она не достигнет температуры 110°C. Условия реакции поддерживают постоянными в течение одного часа. Когда в смеси присутствует полиол, такой как PPG, один моль ангидрида ННРА будет реагировать с каждой концевой гидроксильной группой полипропиленгликоля с образованием пре-олигомера с концевыми дикислотными группами. Затем к смеси добавляют полифункциональный эпоксид.

[0093] В случае производного 12-гидроксистеариновой кислоты (12ОН) продукт желателен имеет теоретическую структуру:

[НПА-ННРА]-EPON-[ННРА-12ОН]-EPON-[ННРА-НПА].

В случае производного полипропиленгликоля (PPG) продукт содержит смесь теоретических структур:

[НПА-ННРА]-EPON-[ННРА-НПА] и

[НПА-ННРА]-EPON-[ННРА-PPG-ННРА]-EPON-[ННРА-НПА].

[0094] В дополнение к использованию диола в качестве удлинителя цепи глицидиловый сложный эфир неодекановой кислоты (Cardura E10, продаваемый фирмой Hexion Speciality Chemicals, также называемый как моноглицидиловый сложный эфир кислоты «версатик» или VAME) используют в качестве удлинителя цепи

включением его в реакционную смесь. Это приводит к следующему производному:

[HEA-ННРА-VAME-ННРА]-EPON-[ННРА-HEA]

и/или

[HEA-ННРА]-EPON-[ННРА-VAME-ННРА]-EPON-[ННРА-HEA].

[0095] Таблица 1а перечисляет количества в мас.% ангидрида, акрилата, эпоксида 1, эпоксида 2 (если он присутствует), удлинителя цепи (если он присутствует), катализатора 1, катализатора 2 и ингибитора полимеризации, используемых для получения разнообразных альфа-олигомеров (составы А-М), пригодных для использования в композициях вторичного покрытия в соответствии с изобретением. В каждом случае ангидрид представляет собой ННРА, акрилат представляет собой HEA, эпоксид 1 представляет собой EPON 825, катализатор 1 представляет собой TRP, катализатор 2 представляет собой DABCO, а ингибитор полимеризации представляет собой ВНТ, если не оговорено иное.

ТАБЛИЦА 1а

Составы альфа-олигомеров для композиций вторичного покрытия

Пр.№	Ангидрид (мас.%)	Акрилат (мас.%)	Эпоксид 1 (мас.%)	Эпоксид 2 (мас.%)	Удлинитель цепи (мас.%)	Катализатор 1 (мас.%)	Катализатор 2 (мас.%)	Ингибитор (мас.%)
A	25,88	34,33	39,57	---	---	0,1	0,03	0,09
B	31,06	20,63	37,51	VAME 3,39	12ОН 7,22	0,09	0,02	0,08
C	29,3	20,03	33,86	---	HEA 16,61	0,1	0,02	0,08
D	28,95	18,95	34,8	Synfac 8015 17,13	---	0,08	0,02	0,07
E	30,6	20,04	35,3	---	P1010 13,88	0,09	0,02	0,07
F	35,09	20,4	40,4	---	TEG 3,95	0,1	0,02	0,07
G	29,93	19,24	40,38	---	12ОН 10,26	0,1	0,02	0,07
H	31,13	19,56	35,9	---	P710 13,23	0,09	0,02	0,07
I	30,16	22,01	34,8	---	P1044 12,84	0,09	0,02	0,08
J	32,64	21,43	32,72	VAME 13,0	---	0,1	0,02	0,08
K	21,99	30,19	34,79	---	P1044 12,82	0,1	0,02	0,09
L	21,3	22	45,5	---	12ОН 11	0,09	0,02	0,09
M	18,08	13,68	21,48	---	---	0,07	0,02	0,05

[0096] Таблица 1b перечисляет количества в мас.% изоцианата, акрилата, соединения-удлинителя цепи (если применимо), катализатора и ингибитора полимеризации, используемых для получения разнообразных традиционных уретансодержащих олигомерных составов (составы АА-АС), пригодных в качестве бета-олигомеров для применения в композициях вторичного покрытия. В каждом случае диизоцианат представляет собой TDI, акрилат представляет собой HEA, катализатор представляет собой DBTDL, а ингибитор полимеризации представляет собой ВНТ, если не оговорено иное.

[0097]

ТАБЛИЦА 1b

Составы бета-олигомеров для композиций вторичного покрытия

Пр. №	Изоцианат (мас.%)	Акрилат 1 (мас.%)	Акрилат 2 (мас.%)	Удлинитель цепи (мас.%)	Катализатор (мас.%)	Ингибитор (мас.%)
AA	30,8	24,7	EPON 825/VAME 5,2/13,8	12ОН 25,5	(DABCO) 0,01	0,00
AB	(IPDI/TDI) 9,41/2,95	3,93	---	P2010 83,43	0,09	0,19
AC	6,51	2,99	---	P1044 90,4	0,03	0,07

AD	3,95	2,76	---	PPG8000 93,25	0,02	0,02
AE	4,29	1,33	TPGMA* 50,0	P1044 44,43	0,015	0,02
AF	2,789	(TPGDA) 30,0	CN120Z 30,0	P1044 37,176	0,015	0,02
AG	4,39	(TPGDA) 25,00	SR-495 5,87	P55-28 64,705	0,015	0,02
AH	18,8	15,0	SR-504 13,8	PTGL1000 43,7	TPO/DABCO 2,2/0,04	0,08
AI	21,33	14,22	---	P1010 64,35	0,015	0,05

*включает некоторое количество реакционно-способного разбавителя TPGDA

[0098] Композиции покрытия, включающие описанные выше альфа-олигомеры и бета-олигомеры, приготовлены в соответствии с нижеследующим примером. Для общего количества партии в 50 г 25 г альфа-олигомера состава А, 7,5 г уретансодержащего бета-олигомера состава АС и 15,5 г разбавителя SR-306 (т.е. диакрилата трипропиленгликоля) отвешивают и помещают в сосуд на 100 г. Смесь нагревают в печи с нагнетанием воздуха при 80°C с периодическим перемешиванием вручную, пока смесь не станет гомогенной. Затем смеси дают охладиться до температуры ниже 70°C, и в этот момент добавляют следующие порошки: 1,5 г фотоинициатора Irgacure 184, 0,25 г фотоинициатора Chivacure TPO и 0,25 стабилизатора Irgacure 1035. Полученную смесь механически перемешивают в течение одного часа при скорости вращения 275 об/мин на горячей плитке с контролируемой температурой жидкости 70°C. Реакционную смесь закрывают алюминиевой фольгой для предохранения от рассеянного света.

[0099] Таблица 2а перечисляет компоненты сравнительных составов вторичного покрытия (покрытия 1-14), включающих альфа-олигомер в отсутствие бета-олигомера или гамма-олигомера. Альфа-олигомеры являются перечисленными в Таблице 1а и получены в соответствии с вышеописанным способом.

Покрытие №	Альфа-олигомер (мас.%)	Разбавитель 1 (мас.%)	Разбавитель 2 (мас.%)	Стабилизатор (мас.%)	Фотоинициатор (мас.%)
1	A 60	TPGDA 36	---	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
2	B 60	TPGDA 31	Ph 4003g 5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
3	C 60	TPGDA 31	Ph 4003g 5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
4	D 60	TPGDA 33,5	Ph 3016 2,5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
5	D 60	TPGDA 36	---	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
6	E 60	TPGDA 33,5	Ph 3016 2,5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
7	F 60	TPGDA 36	---	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
8	G 60	TPGDA 36	---	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
9	H 60	TPGDA 31	Ph 4003g 5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
10	I 60	TPGDA 31	Ph 4003g 5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
11	J 64	TPGDA 27	Ph 4003g 5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5

12	К 60	TPGDA 31	Ph 4003g 5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
13	L 64	TPGDA 27	Ph 4003g 5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
14	M 62,5	TPGDA 28,5	SR-351 5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5

[0100] Таблица 2b перечисляет компоненты составов вторичного покрытия (покрытия 15-23), включающие смеси альфа-олигомера и бета-олигомера, перечисленные в Таблицах 1a и 1b и полученные в соответствии с вышеописанным способом.

ТАБЛИЦА 2b Составы для вторичных покрытий						
Покрытие №	Альфа-олигомер (мас.%)	Бета-олигомер (мас.%)	Гамма-олигомер (мас.%)	Разбавитель (мас.%)	Стабилизатор (мас.%)	Фотоинициатор (мас.%)
15	A 48	AB 20	---	TPGDA 28,8	Irg 1035 0,4	Irg 184/TPO 2,4/0,4
16	A 51	AB 15	---	TPGDA 30	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
17	A 61,25	AB 14	---	TPGDA 20,75	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
18	A 49,6	AC 15	---	TPGDA 31,4	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 0,3/0,5
19	A 49,6	AD 15	---	TPGDA 31,4	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
20	A 50,00	AC 30,0	---	TPGDA 16,0	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
21*	A 42,11	AF 31,39	---	TPGDA 22,5	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
22*	A 43,6	AG 17,5	CN-120Z 7,5	TPGDA 27,4	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
23	M 37,34	AI 23,91	CN-120Z 22,91	TPGDA 11,46	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 2,75/0,76

* Сравнительный пример

[0101] Таблица 2c перечисляет компоненты сравнительных составов вторичного покрытия (покрытия 23-28), не содержащие альфа-олигомера и содержащие только традиционный уретансодержащий бета-олигомер, указанный в Таблице 1b, или прочие компоненты, как указано.

ТАБЛИЦА 2c Сравнительные составы для вторичных покрытий					
Покрытие №	Бета-олигомер (мас.%)	Разбавитель 1 (мас.%)	Разбавитель 2 (мас.%)	Стабилизатор (мас.%)	Фотоинициатор (мас.%)
24 (сравнительный пример)	AA 60	TPGDA 36	---	Irg 1035 0,5	Irg 184/TPO 3/0,5
25 (сравнительный пример)	ACB 55	Ph 4003g 42,5	---	Irg 1035 0,5	A-189/Irg 819 0,9/1,1
26 (сравнительный пример)	---	Ph 4028 77	Ph 3016 20	Irg 1035 0,5	Irg 184/Irg 819 1,5/1,5
27 (сравнительный пример)	SR-444 39,9	Ph 4028 37,1	Ph 3016 20	Irg 1035 0,5	Irg 184/Irg 819 1,5/1,5
28 (сравнительный пример)	АН 44	SR-349 56	---	Irg 1035 1,2	Irg 184 4,9

[0102] Сравнительные примеры 26 и 27, показанные в Таблице 3, получены соответственно согласно тестовым покрытиям 1 и 10, представленным в Таблице 1, колонка 20, патента США 6707977 В2, которые получены с использованием

имеющихся в продаже материалов. Сравнительный пример 27 включает SR-444, который представляет собой триакрилат пентаэритрита, продаваемый фирмой Sartomer Co. Сравнительный пример 28 приготовлен с олигомером, основанным на сравнительном примере АН, который содержит набор материалов для отверждения, как перечислено в Таблице 1а. Составы вторичного покрытия, показанные выше в Таблицах 2а-2с, испытаны на разнообразные физические свойства после отверждения, включая модуль упругости, прочность при растяжении, удлинение, модуль упругости при растяжении и чувствительность к маслу и воде.

[0103] Методы испытаний

[0104] Модуль Упругости: Модуль упругости определяют с помощью динамического механического анализа (ДМА). Модуль накопления (E') упругости, модуль потерь (E'') вязкости и тангенс дельта (E''/E') измеряют общепринятыми методами ДМА. Вырезают свободный образец пленки отвержденного материала до размера (примерно 35 мм длиной), измеряют его ширину и толщину и монтируют. Температуру в камере искусственного климата, содержащей образец, доводят до 80°C. Образец растягивают перед началом сканирования по температуре. Температуру снижают заранее заданными ступеньками до исходной температуры. Начинают сканирование по температуре и дают протекать вверх по температурной шкале до выхода материала из диапазона стеклования и перехода его глубоко в высокоэластичную область. Прибор ДМА (Rheometrics Solids Analyzer, RSA-II, оснащенный персональным компьютером) выводит на дисплей компьютера график с данными. Из этого графика рассчитывают температуру, при которой E' составляет 1000 МПа, а E'' составляет 100 МПа, а также $\tan \delta_{\max}$. Измеряют минимальное значение E' , достигнутое в высокоэластичной области, и регистрируют в Таблице 3 как равновесный модуль упругости или модуль высокоэластичности. Дополнительные испытательные образцы, приготовленные таким же путем, подвергают старению в контролируемой камере, поддерживаемой при температуре 85°C и 85%-ной относительной влажности. Через 60 дней старения в этих условиях набор испытательных образцов извлекают и испытывают в соответствии с вышеописанной процедурой динамического механического анализа и определяют равновесный модуль упругости. Это значение сравнивают с равновесным модулем упругости до старения, и результат фиксируют как процент потери равновесного модуля упругости или изменение после 60 дней старения относительно первоначального значения.

[0105] Данные о модуле упругости для отвержденных композиций вторичного покрытия, включающих только альфа-олигомер (покрытия 1-14), альфа-олигомер в комбинации с бета-олигомером (покрытия 15-23) и сравнительные композиции вторичного покрытия, включающие традиционные уретановые олигомеры (покрытия 24-28), приведены в Таблице 3.

[0106]

Данные о модулях упругости для отвержденных композиций вторичного покрытия

Покрывтие №	Температура (°C) при E'=1000 МПа	Температура (°C) при E'=100 МПа	Температура (°C) при Тап δ _{max} (T _c)	Равновесный модуль упругости (МПа)	Изменение равновесного модуля упругости (%)
1*	63,2	76,8	72,3	41,1	-12,9
2*	41,7	55,9	56,0	25,3	-9,0
3*	35,8	56,8	56,8	29,7	---
4*	37,3	60,2	60,2	27,5	---
5*	42,4	59,7	58,2	34	---
6*	39,2	63,4	61,8	30,4	---
7*	---	---	---	---	---
8*	37,9	59,9	60	28,6	---
9*	---	---	---	---	---
10*	42,9	62,8	62,8	26,7	---
11*	44,8	64,9	65,0	25,1	---
12*	36,9	51,1	51,2	24,2	---
13*	45,3	26,5	65,1	26,6	-13,6
14*	41,2	59,7	53,9	40,1	---
15	38,9	60,6	60,7	26,0	-9,1
16	41,2	69,1	69,1	26,3	---
17	41,2	71,2	69,1	26,7	+3,7
18	52,2	77,5	77,3	29,1	-18,6
19	45,2	77,6	77,6	26,4	---
20	53,9	82,5	83,5	30,0	-10,1
21*	50,1	76,2	75,5	35,2	---
22*	51,6	78,9	77,6	32,9	---
23	47,5	80,6	76,8	39,2	-9,6
24*	45,6	88,2	84,1	37,0	---
25*	---	---	---	---	---
26*	---	---	---	---	---
27*	---	---	---	---	---
28*	29,7	83,8	83	39,2	-9,0

* Сравнительный пример

[0107] Результаты, показанные в Таблице 3, демонстрируют, что композиции покрытия, приготовленные с альфа-олигомером, имеют T_c и процент (%) изменения равновесного модуля упругости после старения, которые являются сравнимыми с композициями покрытия, содержащими уретановые олигомеры. Все вторичные покрытия по изобретению (покрытия 15-20 и 23) показаны имеющими T_c выше, чем 50°C. Эти покрытия также проявляют очень хорошую гидролитическую устойчивость по сравнению со сравнительными экспериментами, в плане процентного изменения равновесного модуля упругости после старения.

[0108] Методы испытания прочности на растяжение, удлинения и модуля упругости:

[0109] Механические свойства при растяжении отверждаемых излучением вторичных покрытий для оптического волокна испытывают на пленках с использованием универсального контрольно-измерительного прибора Instron Model 4201, оснащенного подходящим персональным компьютером и программным обеспечением Instron, для получения значений предела прочности на растяжение, процента удлинения при разрыве и секущего или сегментного модуля упругости. Динамометрические датчики рассчитаны на нагрузку 0,9 или 9,1 кг (2 или 20 фунтов). Для приготовления образцов для испытания вытяжку (отвержденную пленку) каждого испытываемого материала изготавливают на стеклянной пластине и отверждают с использованием УФ-процессора. Отвержденную пленку кондиционируют при температуре 23±2°C и относительной влажности 50±5% в течение как минимум шестнадцати часов перед испытанием. Из отвержденной пленки отрезают как минимум восемь испытательных образцов, имеющих ширину 1,27±0,005 см (0,5±0,002 дюйма) и длину 12,7 см (5 дюймов). Чтобы свести к минимуму влияние мелких дефектов в образцах, испытательные образцы вырезают параллельно направлению, в котором готовились вытяжки отвержденной пленки. Если отвержденная пленка

является липкой на ощупь, на поверхность пленки наносят небольшое количество талька с использованием аппликатора с наконечником из хлопка.

5 [0110] Испытательные образцы затем отделяют от подложки. Следует соблюдать осторожность, чтобы не растянуть испытательные образцы до их предела упругости во время отделения от подложки. Если в ходе отделения от подложки имеет место
любое заметное изменение длины образца, испытательный образец забраковывают. Если верхняя поверхность пленки покрыта тальком для устранения липкости, то
10 небольшое количество талька наносят и на нижнюю поверхность испытательного образца после удаления с подложки.

[0111] Среднюю толщину пленки испытательных образцов определяют с помощью микрометра. Проводили по меньшей мере пять измерений толщины пленки в
испытуемой области (от верхней поверхности до нижней), и для расчетов
15 использовали усредненное значение. Если любое из измеренных значений толщины пленки отклонялось от среднего более чем на 10% относительных, испытательный образец забраковывают. Ширину пленки также измеряют. Все образцы происходят из
одной и той же пластины, и в общем по меньшей мере шесть полосок требуются для
20 получения характеристик растяжения. После калибрования и стандартизации каждый испытательный образец испытывают путем подвешивания его в промежутке между
верхними пневматическими зажимами так, что испытательный образец
позиционируется по центру в поперечном направлении и подвешен вертикально. Запирают верхний зажим (только). Нижний конец испытательного образца осторожно
вытягивают так, что он не имеет провисания или прогиба и позиционирован по центру
25 в поперечном направлении в промежутке между открытыми нижними зажимами. Удерживая образец в этом положении, запирают нижний зажим.

[0112] Сведения о числе образцов и размерах образцов вводят в базу данных, следуя инструкциям, прилагаемым к программному обеспечению. Затем с использованием
30 устройства Instron проводят измерения характеристик растяжения для образца. Это повторяют для дополнительных образцов. Измеряют температуру и влажность после того, как был испытан последний образец из данной вытяжки. Расчет характеристик
растяжения выполняется автоматически с использованием программного
35 обеспечения. Значения предела прочности при растяжении, процента удлинения и секущего модуля упругости проверяют для определения того, не отклоняется ли
любое из них от среднего настолько, чтобы быть «выбросом». Если необходимо, процедуру повторяют. Меру ударной вязкости рассчитывают, основываясь на
способности материала поглощать энергию вплоть до момента разрушения, и ее
40 определяют путем измерения площади под кривой зависимости «напряжение-деформация».

[0113] Механические характеристики при растяжении отвержденных вторичных покрытий испытывают на стержнях согласно методу, описанному в патенте
США 6862392. Стержни готовят путем заполнения эластомерной прозрачной трубки
45 из силиконового каучука композицией покрытия и использования УФ-процессора Fusion. Параметры настройки УФ-процессора Fusion следующие:

Лампы:	D
Интенсивность	120 Вт/см
50 Фотометр для измерения интенсивности света	IL390
Доза	1,0 Дж/см ²
Атмосфера	Азот
Время кондиционирования при 50%-ной влажности 16-24 часов	

Экспонирование композиции до одного джоуля УФ-излучения от лампы D при продувке азотом.

[0114] Если трубки поворачиваются на 180°, то нет необходимости в отверждении трубок на алюминиевой фольге. Если трубки не поворачиваются на 180°, то трубки
5 нужно отверждать на алюминиевой фольге.

[0115] Стержни извлекают из трубки путем осторожного стягивания трубки с одного конца стержня и отрезания опустевшей части трубки бритвенным лезвием. Конец стержня затем прочно захватывают с использованием хирургических щипцов, и
10 трубку медленно стягивают со стержня.

[0116] Предел прочности при растяжении, удлинение, модуль упругости при растяжении E_{max} и вязкость для композиций вторичного покрытия, включающих только альфа-олигомер (покрытия 1-14), альфа-олигомер в комбинации с бета-олигомером (покрытия 15-23), и сравнительных композиций вторичного покрытия,
15 включающих традиционные уретановые олигомеры (покрытия 24-28), приведены в Таблице 4.

ТАБЛИЦА 4
Характеристики при растяжении для композиций вторичного покрытия

Покрывтие №	Растяжение (МПа)	Удлинение (%)	Модуль (МПа)	Ударная вязкость (Дж/м ³)	E_{max} (%)	Вязкость (МПа·с)
1*	63,3	37	1872	18,8	45,2	5831
2*	61,8	47,5	1478	21	58,9	6681
3*	49,3	36,3	1127,3	13,6	46	4624
4*	43	39,6	1051	13,6	49,6	7423
5*	51,1	38,5	1212,3	15,52	52	3182
6*	44,2	39,8	1058,5	13,9	49,7	6393
7*	62	5,7	1905	2,5	40,3	NA
8*	47,5	43	1242	15,9	52,3	4873
9*	38,9	35,2	919,3	10,9	48,5	5727
10*	41,3	38,4	1260	13,1	48,1	4459
11*	41,8	43	1288	15,1	50	7152
12*	45	36,4	1325	13,7	52	3522
13*	42	43	1288	15	50	7152
14*	48	30	1193	12	39	7519
15	45,2	38,3	1118	13,3	60,5	9066
16	43,7	39,7	1073	13,7	53	9421
17	56,9	63,4	1093,7	23,5	72,4	7462
18	58,7	59,3	1036,8	15,0	77	6951
19	43,5	33,8	1103,6	11,8	56	6465
20	49,1	32,6	1232,5	13,0	52,1	9693
21*	50,4	40,4	1135	16,2	498,2	6885
22*	41,0	42,3	1018	14,7	49,4	6942
23	59,0	47,3	1047,2	21,0	56,3	6797
24*	47,8	31,5	1203	12,8	34	6751
25*	NA	NA	NA	NA	NA	NA
26*	66,5	19,8	1899,4	11,3	31,0	2531
27*	87,6	8,3	2206,2	5,3	11,6	1980
28*	51,9	38	945	13,9		5800

* Сравнительный пример

[0117] Результаты, показанные в Таблице 4, демонстрируют, что композиции
50 покрытия, полученные с альфа-олигомером, имеют ударную вязкость, секущий модуль упругости и удлинение, которые сравнимы с композициями покрытия, включающими уретановые олигомеры. Почти все вторичные покрытия по

изобретению показаны имеющими ударную вязкость более 12 Дж/м², секущий модуль упругости менее 1500 МПа и удлинение между 30-80%.

[0118] Метод определения динамической чувствительности к маслу УФ-отвержденных материалов

5 [0119] Чувствительность к маслу для каждого образца определяют с использованием стандарта ASTM D 570 (стандартный метод испытания на поглощение воды пластмассами), который описывает методику определения максимального поглощения масла и общего количества извлекаемого маслом

10 материала из УФ-отвержденных покрытий, а также процедуру определения размерных изменений УФ-отвержденных покрытий, когда они подвергаются воздействию масла. Образцы готовят путем (1) приготовления одной вытяжки на испытуемый материал с толщиной пленки 150 микрон (6 мил); (2) отверждения пленки

15 при экспонировании энергией 1,0 Дж/см² с использованием лампы Fusion D и инертной азотной атмосферы; (3) вырезания в отвержденной пленке трех испытательных образцов с размерами приблизительно 7,5 см×3,8 см с использованием одностороннего бритвенного лезвия; (4) прорезания малой прорези размером приблизительно 2 мм×2 мм в одном углу каждого образца так, что размерные

20 изменения могут быть произведены на одних и тех же сторонах на протяжении всего эксперимента; (5) помещения стеклянной пластинки, содержащей три испытательных образца, в печь с 60°C (обеспечивающей термостатирование 60°C±3°C) на один час; (6) извлечения стеклянной пластинки и образцов из печи и помещения их в эксикатор

25 (обеспечивающий поддержание относительной влажности ≤20%) на 15 минут и (7) регистрации относительной влажности в эксикаторе. Чувствительность к маслу каждого образца определяют путем (1) помещения 125 мл (4 унции) легкого светлого минерального масла в каждую из трех чашек Петри из стекла пирекс (размерами 100 мм×20 мм с покровными крышками из стекла пирекс), поддерживаемых при

30 температуре 23±2°C; (2) измерения длины и ширины каждого из образцов с точностью почти до 0,1 мм с использованием линейки, градуированной с делениями 1 мм; (3) взвешивания каждого из испытательных образцов с точностью почти 0,1 мг на аналитических весах (имеющих точность до 0,1 мг) с использованием гофрированной

35 тефлоновой бумаги для предотвращения прилипания; (4) помещения каждого образца в одну из чашек Петри с кабельным гелем; (5) по прошествии 30 минут удаления образцов поодиночке с использованием хирургических щипцов (длиной приблизительно 15-20 см) и промокания их на вытирающей ткани (поглотитель - салфетка для вытирания с низким содержанием волокон); (6) повторного измерения

40 длины и ширины образцов; (7) повторного взвешивания образцов и помещения их обратно в соответственные для них чашки Петри. Стадии удаления, измерения и взвешивания образцов, как описано выше в пунктах 1, 3, 6, повторяли через 24 часа, 7 дней и 14 дней. Через 21 день образцы были повторно измерены и повторно взвешены

45 и помещены на стеклянную пластинку и поставлены в печь с 60°C на один час. Образцы затем извлекают из печи и помещают в эксикатор на 15 минут, после какого времени регистрируют относительную влажность и измеряют и взвешивают образцы, как до этого. Определяют изменение веса в процентах и изменение размеров в процентах для каждого интервала времени, и каждый набор значений усредняют.

50 Максимальное поглощение масла представляет собой наибольшее усредненное положительное изменение веса в процентах. Процентную долю извлекаемых маслом компонентов для каждого образца определяют делением разности между начальным сухим весом и сухим весом после 21-дневного цикла на начальный сухой вес и

умножением на 100. Общая чувствительность к маслу представляет собой сумму абсолютных значений максимального поглощения масла и процентной доли извлекаемых компонентов кабельного геля.

5 **[0120] Метод определения динамической чувствительности к воде УФ-отвержденных материалов:**

[0121] Динамическую чувствительность к воде для каждого образца определяют с использованием стандарта ASTM D 570-81 (стандартный метод испытания поглощения воды пластмассами), который описывает методику определения 10 максимального поглощения воды и общего количества извлекаемого водой материала из УФ-отвержденных покрытий. Образцы готовят путем (1) приготовления одной вытяжки на испытуемый материал с толщиной пленки 150 микрон (6 мил); (2) отверждения пленки при экспонировании энергией 1,0 Дж/см² с использованием лампы Fusion D и инертной азотной атмосферы; (3) вырезания в отвержденной пленке 15 трех испытательных образцов с размерами приблизительно 3 см×3 см с использованием одностороннего бритвенного лезвия; (4) помещения стеклянной пластинки, содержащей три испытательных образца, в печь с 60°C (обеспечивающую термостатирование 60°C ±3°C) на один час; (5) извлечения стеклянной пластинки и 20 образцов из печи и помещения их в эксикатор (обеспечивающий поддержание относительной влажности ≤20%) на 15 минут и (6) регистрации относительной влажности и температуры в эксикаторе. Динамическую чувствительность к воде каждого образца определяют путем (1) помещения 125 мл (4 унции) деминерализованной или дистиллированной воды в стеклянные флаконы 25 емкостью 125 мл (4 унции) с завинчивающимися крышками, поддерживаемые при температуре 23±2°C; (2) взвешивания каждого из испытательных образцов на аналитических весах (обеспечивающих считывание показаний до 0,0001 г) с использованием гофрированной тефлоновой бумаги для предотвращения прилипания 30 и помещения каждого образца в один из флаконов с водой; (3) по прошествии 30 минут удаления образцов поодиночке с использованием хирургических щипцов (длиной приблизительно 15-20 см) и промокания их на вытирающей ткани (поглотитель - салфетка для вытирания с низким содержанием волокон); (4) 35 повторного взвешивания образцов, как описано выше, и помещения их обратно в соответственные для них флаконы; (5) повторения стадий удаления и повторного взвешивания образцов через 1, 2, 6 и 24 часа и 7 и 14 дней; (6) на 21 день повторного взвешивания образцов, как описано выше, и размещения их на стеклянной пластинке и помещения в печь с 60°C на один час; (7) извлечения образцов из печи и помещения их 40 в эксикатор на 15 минут и (8) регистрации относительной влажности и температуры и повторного взвешивания образцов, как описано выше. Определяют процент изменения веса для каждого интервала времени, и значения усредняют. Максимальное поглощение воды представляет собой наибольшее усредненное положительное изменение веса в процентах. Процентную долю извлекаемых водой компонентов для 45 каждого образца определяют делением разности между начальным сухим весом и сухим весом после 21-дневного цикла на начальный сухой вес и умножением на 100. Общая чувствительность к воде представляет собой сумму абсолютных значений максимального поглощения воды и процентной доли извлекаемых водой компонентов.

50 [0122] Данные о чувствительности к маслу и воде для нескольких отвержденных композиций вторичного покрытия по изобретению (покрытия 18 и 23) и сравнительных композиций покрытия (покрытия 1, 2, 14, 28 и DS2002) показаны в Таблице 5.

ТАБЛИЦА 5 Чувствительность к воде и маслу для отвержденных вторичных покрытий						
Покрытие №	Макс. поглощение масла	% извлекаемых маслом	Общая чувствительность к маслу	Макс. поглощение H ₂ O	% извлекаемых H ₂ O	Общая чувствительность к H ₂ O
1*	0,908	0,00142	0,910	2,134	0,0751	2,209
2*	0,898	0,239	1,137	2,445	0,276	2,720
14*	1,602	0,121	1,723	2,456	0,361	2,818
18	0,846	1,67	2,519	2,246	1,723	3,969
23	0,907	0,0543	0,961	2,726	0,4901	3,217
28*	1,020	0,0946	1,115	1,107	0,665	1,772
*	0,900	0,00488	0,905	1,808	0,0268	1,835

* Сравнительный пример

[0123] **Имитатор вытяжной колонны**

[0124] В ранние годы развития покрытий для оптических волокон все вновь разработанные первичные и вторичные покрытия сначала испытывали на свойства отвержденных пленок и затем направляли для оценки на колоннах вытягивания волокна. Было оценено, что из всех покрытий, которые требовалось вытягивать, не более 30% из них испытывали на вытяжной колонне ввиду высокой стоимости и затруднений с планированием графика. Время от того момента, когда покрытие впервые составляли, до момента, когда его наносили на стеклянное волокно, типично достигало примерно 6 месяцев, что весьма существенно замедляло цикл разработки продукта.

[0125] В технологии отверждаемых излучением покрытий для оптического волокна известно, что, когда либо первичное покрытие, либо вторичное покрытие наносят на стеклянное волокно, его свойства часто отличаются от свойств плоской отвержденной пленки того же покрытия. Как представляется, это обусловлено тем, что покрытие на волокне и плоская пленка покрытия различаются по размеру образца, геометрии, интенсивности УФ-облучения, общей дозе воспринятого УФ-излучения, скорости обработки, температуре подложки, температуре отверждения и, возможно, условиям инертной азотной атмосферы.

[0126] Для того чтобы сделать возможными более надежный путь разработки покрытий и сокращение срока внедрения в практику, было разработано оборудование, которое обеспечивало бы условия отверждения, сходные с имеющимися место у производителей волокна. Этот тип альтернативного оборудования для нанесения и отверждения должен быть простым в обращении, требовать меньшего ухода и обеспечивать воспроизводимые технологические параметры. Наименование этого оборудования - «имитатор вытяжной колонны», далее обозначаемый аббревиатурой «ИВК». Имитаторы вытяжной колонны разрабатываются по заказу потребителя и конструируются на основе подробного изучения конструктивных элементов реальной колонны вытягивания стеклянного волокна. Все измерения (положения ламп, расстояние между стадиями нанесения покрытия, промежутки между стадиями нанесения покрытия и УФ-лампами и т.д.) копируются с колонн вытягивания стеклянного волокна. Это помогает сымитировать технологические условия, используемые в промышленном оборудовании для вытягивания волокна.

[0127] Один известный ИВК оснащен пятью лампами Fusion F600 - две для верхней стадии нанесения покрытия и три для нижней. Вторая лампа на каждой стадии может поворачиваться на различные углы между 15-135°, обеспечивая возможность более подробного изучения профиля отверждения.

[0128] «Сердцевина», используемая в известном ИВК, представляет собой проволоку из нержавеющей стали диаметром $130,0 \pm 1,0$ мкм. Для оценки доступны аппликаторы для вытягивания волокна разнообразных конструкций от различных поставщиков. Эта компоновка позволяет наносить покрытия на оптическое волокно в условиях, подобных имеющим место в промышленных производственных предприятиях.

[0129] Имитатор вытяжной колонны уже был использован для более углубленного анализа отверждаемых излучением покрытий на оптическом волокне. Метод измерения in-situ модуля упругости первичного покрытия, который может быть применен для определения прочности покрытия, степени отверждения и рабочих характеристик волокна в различных средах, был представлен в 2003 году авторами P.A.M. Steeman, J.J.M. Slot, H.G.H. van Melick, A.A.F. v.d. Ven, H. Cao и R. Johnson в Материалах 52-ого Международного симпозиума кабельно-проводной продукции (Proceedings of the 52nd IWCS), стр. 246 (2003). В 2004 году Steeman и соавторы сообщили о том, как реологический профиль покрытий оптического волокна при высокой скорости сдвига может быть использован для прогнозирования технологичности покрытий при более высоких скоростях вытягивания, см. P.A.M. Steeman, W. Zoetelief, H. Cao и M. Bulters, "Proceedings of the 53rd IWCS", стр. 532 (2004). Имитатор вытяжной колонны может быть использован для дальнейшего исследования свойств первичного и вторичного покрытий на оптическом волокне.

[0130] Эти методы испытаний применимы для вторичных покрытий на проводе или покрытий на оптическом волокне:

[0131] **Метод испытания % RAU вторичного покрытия:**

Степень отверждения на наружном покрытии на оптическом волокне определяют с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИКФС) с алмазной ATR оснасткой. Параметры прибора ИКФС включают: 100 совместно наложенных сканов, разрешение 4 см^{-1} , ДТГС-детектор, спектральный диапазон $4000\text{-}650 \text{ см}^{-1}$, приблизительно 25%-ное снижение установленной по умолчанию скорости зеркала для улучшения отношения «сигнал-шум». Требуются два спектра: один для неотвержденного жидкого покрытия, которое соответствует покрытию на волокне, и один для наружного покрытия на волокне. Спектр жидкого покрытия получают после того, как покрытие полностью займет поверхность алмаза. Жидкость должна быть по возможности из той же партии, которая используется для нанесения покрытия на волокно, но минимальное требование состоит в том, что она должна иметь такой же состав. Конечный формат спектра должен быть на поглощение.

[0132] Волокно устанавливают на алмазе и прилагают к волокну давление, достаточное для получения спектра, пригодного для количественного анализа. Для максимальной спектральной интенсивности волокно должно быть размещено на центре алмаза параллельно направлению инфракрасного пучка. Если с одиночным волокном получается недостаточная интенсивность, на алмазе могут быть размещены 2-3 волокна параллельно между собой и как можно ближе друг к другу. Конечный формат спектра должен быть на поглощение.

[0133] И для жидкого, и для отвержденного покрытия измеряют площадь пика как у пика двойной связи акрилата при 810 см^{-1} , так и у контрольного пика в области $750\text{-}780 \text{ см}^{-1}$. Площадь пика определяют с использованием метода базовой линии, где базовую линию выбирают по касательной к минимумам поглощения на обеих сторонах пика. Затем определяют площадь под пиком и над базовой линией. Пределы

интегрирования для жидкого и отвержденного образца не идентичны, но подобны, особенно для контрольного пика.

[0134] Отношение площади акрилатного пика к площади контрольного пика определяют как для жидкого, так и для отвержденного образца. Степень отверждения, выраженную как процент прореагировавшей акрилатной ненасыщенности (% RAU), рассчитывают по нижеприведенному уравнению:

$$\%RAU = \frac{(R_L - R_F) \times 100}{R_L}$$

где R_L представляет собой отношение площади жидкого образца, а R_F представляет собой отношение площади отвержденного наружного покрытия.

[0135] **Метод испытания in-situ модуля упругости вторичного покрытия:** In-situ модуль упругости вторичного покрытия на имеющем двухслойное покрытие (мягкое первичное покрытие и твердое вторичное покрытие) стеклянном волокне или волокне из металлической проволоки измеряют таким методом испытания. Для приготовления образца снимают с волокна слои покрытия длиной ~2 см в виде цельной трубки покрытия с одного конца покрытого волокна, сначала погружая конец покрытого волокна вместе с обрезным инструментом в жидкий азот (N_2) на по меньшей мере 10 секунд, а затем снимая трубку покрытия быстрым движением, пока слои покрытия еще остаются жесткими. Прибор ДМА (Динамический Механический Анализ): для измерения модуля упругости вторичного покрытия используют прибор Rheometrics Solids Analyzer (RSA-II). У волокна с двойным покрытием вторичное покрытие имеет гораздо более высокий модуль упругости, чем первичное покрытие, поэтому вкладом первичного покрытия в результаты динамического испытания на растяжение, выполненного на трубке покрытия, можно пренебречь. В случае прибора RSA-II, где регулируемый зазор между двумя зажимами RSA-II ограничен, образец трубки покрытия может быть короче, чем расстояние между двумя зажимами. Простой держатель образца, сделанный из металлической пластинки, согнутой и зажимаемой на открытом конце винтом, используют для плотной фиксации образца трубки покрытия с нижнего конца. Сдвигают зажимное приспособление в центр нижнего зажима и затягивают зажим. Используют пинцет для выпрямления трубки покрытия до вертикального положения через верхний зажим. Закрывают и затягивают верхний зажим. Регулируют деформационное смещение, пока предварительное натяжение не составит ~10 г.

[0136] Испытания проводят при комнатной температуре (~23°C). В режиме динамического испытания на растяжение при ДМА частоту испытания настраивают на 1,0 радиан/секунду; деформация составляет $5E-4$. Тип геометрии выбирают цилиндрическим. Длина образца равна длине трубки покрытия между верхним краем металлического зажимного приспособления и нижним зажимом, в данном испытании 11 мм. Диаметр (D) вводят равным 0,16 мм согласно следующему уравнению:

$$D = 2 \times \sqrt{R_s^2 - R_p^2}$$

где R_s и R_p представляют собой наружные радиусы вторичного и первичного покрытия соответственно. Для расчета используют геометрию стандартного волокна $R_s=122,5$ мкм и $R_p=92,5$ мкм. Проводят динамическое сканирование по времени и регистрируют 5 экспериментальных точек модуля накопления при растяжении E. Приведенное значение E представляет собой среднее значение всех экспериментальных точек. Этот измеренный модуль E затем корректируют путем

умножения на поправочный коэффициент, который учитывает реальную геометрию волокна. Поправочный коэффициент составляет $(122,5^2 - 92,5^2) / (R_s^{\text{actual}} - R_p^{\text{actual}})$. Для стеклянных волокон реальную геометрию волокна, включая значения R_s и R_p , измеряют с помощью PK2400 Fiber Geometry System. Для проволочных волокон значения R_s и R_p измеряют под микроскопом. Приведенное значение E представляет собой среднее значение для трех испытательных образцов.

[0137] **Метод испытания с измерением in-situ T_c первичного и вторичного покрытий:** Температуры стеклования (T_c) первичного и вторичного покрытий на стеклянном волокне или волокне из металлической проволоки (проводе) с двойным покрытием измеряют этим методом. Эти температуры стеклования обозначены как « T_c трубки».

[0138] Для приготовления образца с волокна снимают слои покрытия длиной ~2 см в виде цельной трубки покрытия с одного конца покрытого волокна, сначала погружая конец покрытого волокна вместе с обрезным инструментом в жидкий азот на по меньшей мере 10 секунд, а затем снимая трубку покрытия быстрым движением, пока слои покрытия еще остаются жесткими.

[0139] Прибор ДМА (Динамический Механический Анализ): используют прибор Rheometrics Solids Analyzer (RSA-II). В случае прибора RSA-II зазор между двумя зажимами RSA-II может быть расширен максимум до 1 мм. Зазор сначала устанавливают на минимальный уровень путем корректирования деформационного смещения. Простой держатель образца, сделанный из металлической пластинки, согнутой и зажимаемой на открытом конце винтом, используют для плотной фиксации образца трубки покрытия с нижнего конца. Сдвигают зажимное приспособление в центр нижнего зажима и затягивают зажим. Используют пинцет для выпрямления трубки покрытия до вертикального положения через верхний зажим. Закрывают и затягивают верхний зажим. Закрывают термошкаф и настраивают температуру термошкафа на значение выше, чем T_c вторичного покрытия, или 100°C, используя жидкий азот как среду для контроля температуры. Когда температура термошкафа достигает этой температуры, регулируют деформационное смещение до тех пор, пока предварительное натяжение не будет в диапазоне от 0 г до 0,3 г.

[0140] При проведении динамического испытания ДМА при ступенчатом изменении температуры частоту испытания устанавливают на 1,0 радиан/секунду; деформация составляет 5E-3; шаг изменения температуры составляет 2°C, а время выдержки составляет 10 секунд. Тип геометрии выбран цилиндрическим. Заданные параметры геометрии были такими же, как и использованные для испытания in-situ модуля упругости вторичного покрытия. Длина образца равна длине трубки покрытия между верхним краем металлического зажимного приспособления и нижним зажимом, в данном испытании 11 мм. Диаметр (D) вводится равным 0,16 мм согласно следующему уравнению:

$$D = 2 \times \sqrt{R_s^2 - R_p^2}$$

где R_s и R_p представляют собой наружные радиусы вторичного и первичного покрытия соответственно. Для расчета используют геометрию стандартного волокна $R_s=122,5$ мкм и $R_p=92,5$ мкм.

Динамическое испытание при ступенчатом изменении температуры проводят от исходной температуры (100°C в нашем испытании) до температуры ниже T_c первичного покрытия или -80°C. После испытательного цикла пики на кривой $\tan \delta$ записывают как T_c первичного покрытия (соответствующую более низкой

температуре) и T_c вторичного покрытия (соответствующую более высокой температуре). Следует отметить, что измеренные температуры стеклования, особенно для температуры стеклования первичного покрытия, нужно рассматривать как относительные значения температур стеклования для слоев покрытия на волокне вследствие сдвига $\tan \delta$ из-за сложной структуры трубки покрытия.

Примеры имитатора вытяжной колонны

[0141] Размещают имеющееся в продаже отверждаемое излучением первичное покрытие. Как раскрыто ранее, отверждаемое излучением первичное покрытие может быть любым имеющимся в продаже отверждаемым излучением первичным покрытием для оптического волокна. Такие имеющиеся в продаже отверждаемые излучением первичные покрытия производятся фирмой DSM Desotech Inc. и другими, включая, но без ограничения, Hexion, Luvantix и PhiChem.

Имеющиеся в продаже первичные покрытия и разнообразные варианты исполнения заявленного сейчас вторичного покрытия наносят на провод с использованием имитатора вытяжной колонны. Провод пропускают при пяти различных линейных скоростях: 750 метров/минуту, 1200 метров/минуту, 1500 метров/минуту, 1800 метров/минуту и 2100 метров/минуту.

Вытягивание проводят, используя режим либо «влажное на сухое», либо «влажное на влажное». Режим «влажное на сухое» означает, что жидкое первичное покрытие наносят влажным, а затем жидкое первичное покрытие отверждают до твердого слоя на проводе. После отверждения первичного покрытия наносят вторичное покрытие и затем также отверждают. Режим «влажное на влажное» означает, что жидкое первичное покрытие наносят влажным, затем вторичное покрытие наносят влажным, а затем отверждают оба покрытия, первичное и вторичное.

Проводят множественные испытательные циклы с имеющимся в продаже отверждаемым излучением первичным покрытием и композициями заявленного сейчас вторичного покрытия.

[0142] Условия настройки имитатора вытяжной колонны:

- Используют фильтры Зейдля: S99 для 1° и S105 для 2°.
- Скорости составляют 750, 1000, 1200, 1500, 1800 и 2100 м/мин.
- Используют 5 ламп в процессе «влажное на сухое» и 3 лампы в процессе «влажное на влажное».
- (2) 93 Вт/см² (600 Вт/дюйм²) УФ-лампы D Fusion используют при 100% для 1°-ых покрытий.
- (3) 93 Вт/см² (600 Вт/дюйм²) УФ-лампы D Fusion используют при 100% для 2°-ых покрытий.
- Температуры для этих двух покрытий составляют 30°C. Фильтры также установлены на 30°C.
- Уровень диоксида углерода составляет 7 литров/мин на каждой фильтре.
- Уровень азота составляет 20 литров/мин на каждой лампе.
- Давление для 1°-го покрытия составляет 0,1 МПа (1 бар) при 25 м/мин и доходит до 0,3 МПа (3 бар) при 1000 м/мин.
- Давление для 2°-го покрытия составляет 0,1 МПа (1 бар) при 25 м/мин и доходит до 0,4 МПа (4 бар) при 1000 м/мин.

[0143] Отвержденное вторичное покрытие на проводе испытывают на начальный % RAU, начальный in-situ модуль упругости и начальную T_c трубки. Покрытый провод затем подвергают старению в течение одного месяца при температуре 85°C и 85%-ной относительной влажности. Отвержденное вторичное покрытие на проводе затем

испытывают на % RAU, in-situ модуль упругости и T_c трубки.

[0144] Отвержденное отверждаемое излучением вторичное покрытие на проводе найдено имеющим следующие свойства:

5	Линейная скорость (м/мин)	% RAU вторичного покрытия (начальный)	% RAU вторичного покрытия (1 месяц)
	750	90-94	94-98
	1200	86-90	91-95
	1500	82-86	90-94
10	1800	83-87	89-93
	2100	80-84	88-93

15	Линейная скорость (м/мин)	In-situ модуль упругости вторичного покрытия (ГПа)	In-situ модуль упругости вторичного покрытия (ГПа) (1 месяц)
	750	1,30-1,70	1,40-1,90
	1200	1,00-1,40	1,50-1,70
	1500	1,00-1,40	1,30-1,70
	1800	1,00-1,40	1,10-1,50
	2100	0,60-1,00	1,00-1,40

20	Линейная скорость (м/мин)	Значения T_c трубки вторичного покрытия ($^{\circ}\text{C}$) (начальные)	Значения T_c трубки вторичного покрытия ($^{\circ}\text{C}$) (1 месяц)
	750	68-80	68-80
	1200	65-69	67-71
25	1500	60-64	61-65
	1800	61-65	61-65
	2100	50-58	55-59

[0145] Поэтому возможно описать и заявить провод, покрытый первым и вторым
30
слоем, причем первый слой представляет собой отвержденное отверждаемое
излучением первичное покрытие, которое находится в контакте с наружной
поверхностью провода, а второй слой представляет собой отвержденное
отверждаемое излучением вторичное покрытие по заявленному сейчас изобретению в
контакте с наружной поверхностью первичного покрытия,

35
при этом отвержденное вторичное покрытие на проводе имеет следующие свойства
после начального отверждения и через один месяц старения при 85°C и 85%-ной
относительной влажности:

А) % RAU от 80% до 98%;

40
В) in-situ модуль упругости между 0,60 ГПа и 1,90 ГПа; и

С) T_c трубки от 50°C до 80°C .

С использованием этой информации также возможно описать и заявить оптическое
45
волокно, покрытое первым и вторым слоем, причем первый слой представляет собой
отвержденное отверждаемое излучением первичное покрытие, которое находится в
контакте с наружной поверхностью оптического волокна, а второй слой представляет
собой отвержденное отверждаемое излучением вторичное покрытие по заявленному
сейчас изобретению в контакте с наружной поверхностью первичного покрытия,

50
при этом отвержденное вторичное покрытие на оптическом волокне имеет
следующие свойства после начального отверждения и через один месяц старения
при 85°C и 85%-ной относительной влажности:

А) % RAU от 80% до 98%;

В) in-situ модуль упругости между 0,60 ГПа и 1,90 ГПа; и

С) T_c трубки от 50°C до 80°C.

[0146] Применение терминов в единственном числе в контексте описания изобретения (особенно в контексте нижеследующей формулы изобретения) следует рассматривать относящимся как к единственному, так и к множественному числу, если
 5 здесь не указано иное или иное явно противоречит контексту. Термины «содержащий», «имеющий», «включающий» должны толковаться как неограничивающие термины (т.е. означающие «включающий, но не ограничивающийся ими»), если не оговорено иное. Указание диапазонов значений
 10 здесь предназначено только для того, чтобы служить кратким способом индивидуального указания каждого отдельного значения, попадающего в пределы диапазона, если здесь не оговорено иное, и каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было индивидуально указано здесь. Все описанные здесь
 15 способы могут быть выполнены в любом подходящем порядке, если здесь не оговорено иное, или же если иное явно противоречит контексту. Применение любого и всех примеров или примерных выражений (например, «такой как»), приведенных здесь, предназначено только для лучшего освещения изобретения и не предполагает ограничения рамок изобретения, если не заявлено иное. Никакие выражения в
 20 описании не должны рассматриваться указывающими на какой-либо незаявленный элемент как существенный для практического осуществления изобретения.

Формула изобретения

1. Отверждаемая излучением композиция вторичного покрытия, содержащая не
 25 содержащий уретана альфа-олигомер, полученный реакцией следующего:
- (a) акрилатного соединения, выбранного из спиртосодержащего акрилатного или спиртосодержащего метакрилатного соединения,
 - (b) ангидридного соединения,
 - 30 (c) эпоксидсодержащего соединения,
 - (d) необязательно соединения-удлинителя цепи, и
 - (e) необязательно катализатора,
- при этом упомянутая композиция дополнительно содержит бета-олигомер, причем упомянутый бета-олигомер отличается от упомянутого альфа-олигомера,
 35 при этом упомянутый бета-олигомер получен реакцией
- 1) гидроксиэтилакрилата;
 - 2) одного или более диизоцианатов;
 - 3) гликоля, выбранного из группы, состоящей из простых полиэфирполиолов и
 40 сложных полиэфирполиолов;
- при этом сложные полиэфирполиолы получены реактивованием многоатомного спирта с многоосновной кислотой;
- при этом простые полиэфирполиолы выбраны из группы, состоящей из полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, сополимера полипропиленгликоля и
 45 этиленгликоля, политетраметиленгликоля, полигексаметиленгликоля, полигептаметиленгликоля и полидекаметиленгликоля; и
- 4) катализатора.
2. Отверждаемая излучением композиция вторичного покрытия по п.1, дополнительно содержащая гамма-олигомер.
3. Отверждаемая излучением композиция вторичного покрытия по п.2, при этом упомянутая композиция дополнительно содержит антиоксидант; первый фотоинициатор; второй фотоинициатор; и необязательно единственную улучшающую

скольжение добавку или смесь улучшающих скольжение добавок;

при этом упомянутый бета-олигомер получен реакцией

β1) гидроксиэтилакрилата;

β2) одного или более диизоцианатов;

β3) полиола;

при этом упомянутый полиол представляет собой простой полиэфирполиол, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, сополимера полипропиленгликоля и этиленгликоля, политетраметиленгликоля,

полигексаметиленгликоля, полигептаметиленгликоля и полидекаметиленгликоля; и

при этом упомянутый полиол предпочтительно представляет собой политетраметиленгликоль со среднечисловой молекулярной массой примерно 600-700, предпочтительно примерно 625-675; и

β4) катализатора;

при этом катализатор бета-олигомера выбран из группы, состоящей из дилаурата дибутиллолова; карбоксилатов металлов; сульфоновых кислот; катализаторов на основе аминов или органических оснований; алкоксидов циркония и титана; и ионных жидких солей фосфония, имидазолия и пиридиния; и

при этом упомянутый гамма-олигомер представляет собой эпоксидакрилат.

4. Оптическое волокно, покрытое отверждаемым излучением первичным покрытием и отверждаемой излучением композицией вторичного покрытия по любому из пп.1-3.

5. Способ покрытия оптического волокна, включающий:

а) эксплуатацию колонны вытягивания стекла для получения стеклянного оптического волокна; и

б) покрытие упомянутого стеклянного оптического волокна отверждаемой излучением композицией первичного покрытия;

в) необязательно контактирование упомянутой отверждаемой излучением композиции первичного покрытия с излучением для отверждения этого покрытия;

г) покрытие упомянутого стеклянного оптического волокна отверждаемой излучением композицией вторичного покрытия по любому из пп.1-3;

д) контактирование упомянутой отверждаемой излучением композиции вторичного покрытия с излучением для отверждения этого покрытия.

6. Способ по п.5, при этом эксплуатацию упомянутой колонны вытягивания стекла осуществляют с линейной скоростью между 750 м/мин и 2100 м/мин.

7. Провод, покрытый первым и вторым слоем, причем первый слой представляет собой отвержденное отверждаемое излучением первичное покрытие, которое находится в контакте с наружной поверхностью провода, а второй слой представляет собой отвержденное отверждаемое излучением вторичное покрытие по любому из пп.1-3 в контакте с наружной поверхностью первичного покрытия,

при этом отвержденное вторичное покрытие на проводе имеет следующие свойства после первоначального отверждения и через один месяц старения при 85°C и 85%-ной относительной влажности:

А) % RAU от 80% до 98%, причем «% RAU» обозначает степень отверждения, выраженную как процент прореагировавшей акрилатной ненасыщенности;

В) *in-situ* модуль упругости между 0,60 ГПа и 1,90 ГПа; и

С) T_c трубки от 50°C до 80°C.

8. Оптическое волокно, покрытое первым и вторым слоем, причем первый слой представляет собой отвержденное отверждаемое излучением первичное покрытие,

которое находится в контакте с наружной поверхностью оптического волокна, а второй слой представляет собой отвержденное отверждаемое излучением вторичное покрытие по любому из пп.1-3 в контакте с наружной поверхностью первичного покрытия,

5 при этом отвержденное вторичное покрытие на оптическом волокне имеет следующие свойства после первоначального отверждения и через один месяц старения при 85°C и 85%-ной относительной влажности:

10 А) % RAU от 80% до 98%, причем «% RAU» обозначает степень отверждения, выраженную как процент прореагировавшей акрилатной ненасыщенности;

В) in-situ модуль упругости между 0,60 ГПа и 1,90 ГПа; и

С) T_c трубки от 50°C до 80°C.

15

20

25

30

35

40

45

50