



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 537 295

51 Int. Cl.:

G02B 6/44 (2006.01) **G02B 6/02** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 24.04.2002 E 02727577 (5)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 04.03.2015 EP 1497686
- (54) Título: Procedimiento de control de pérdidas de atenuación inducidas por microcurvatura en una fibra óptica
- (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 05.06.2015

(73) Titular/es:

PRYSMIAN S.P.A. (100.0%) VIALE SARCA 222 20126 MILANO, IT

(72) Inventor/es:

ROBA, GIACOMO, STEFANO; TERRUZZI, LIDIA; FOGLIANI, SABRINA; ARIMONDI, MARCO; NAGELVOORT, SANDRA, JOANNA; VAN EEKELEN, JOHANNES, ADRIANUS; ABEL, ADRIANUS, GIJSBERTUS, MARIA; GEUS, GOUKE, DIRK, JAN y ALKEMA, DUURT, PIETER, WILLEM

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de control de pérdidas de atenuación inducidas por microcurvatura en una fibra óptica

Campo de la invención

La presente invención versa acerca de un procedimiento de control de las pérdidas de atenuación causadas por la microcurvatura en la señal transmitida por una fibra óptica.

Técnica antecedente

5

10

15

20

40

45

50

Las fibras ópticas consisten comúnmente en una porción de vidrio (típicamente con un diámetro de aproximadamente 120-130 µm), dentro de la cual está confinada la señal óptica transmitida. La porción de vidrio está protegida típicamente por un revestimiento exterior, típicamente de material polimérico. Típicamente, este revestimiento protector comprende una primera capa de revestimiento situada directamente sobre la superficie de vidrio, también denominada "revestimiento primario", y al menos una segunda capa de revestimiento, también denominada "revestimiento secundario", dispuesta rodeando dicho primer revestimiento. En la técnica, la combinación del primer revestimiento y del segundo revestimiento también es identificada a veces como "sistema de revestimiento primario", ya que ambas capas son generalmente aplicadas durante el proceso de fabricación de la fibra por estiramiento, a diferencia de las "capas de revestimiento secundario", que pueden ser aplicadas de forma subsiguiente. En este caso, el revestimiento en contacto con la porción de video de la fibra se denomina "revestimiento primario interior", mientras que el revestimiento en la superficie exterior de la fibra se denomina "revestimiento primario exterior". En la descripción y en las reivindicaciones presentes, las dos capas de revestimiento serán identificadas como revestimiento primario y secundario, respectivamente, y la combinación de las dos como "sistema de revestimiento".

Típicamente, el grosor del revestimiento primario oscila entre aproximadamente 25 μ m y aproximadamente 35 μ m, mientras que el grosor del revestimiento secundario oscila típicamente entre aproximadamente 10 μ m y aproximadamente 30 μ m.

Estos revestimientos poliméricos pueden ser obtenidos a partir de composiciones que comprenden oligómeros y monómeros que son generalmente reticulados por medio de irradiación UV en presencia de un fotoiniciador adecuado. Los dos revestimientos descritos en lo que antecede difieren, entre otras, en las propiedades mecánicas de los respectivos materiales. De hecho, mientras que el material que forma el revestimiento primario es un material relativamente blando, con un módulo de elasticidad relativamente bajo a temperatura ambiente, el material que forma el revestimiento secundario es relativamente más duro, teniendo valores del módulo de elasticidad más elevados a temperatura ambiente. El sistema de revestimiento es seleccionado para proporcionar protección ambiental a la fibra de vidrio y resistencia, entre otros, al fenómeno bien conocido de la microcurvatura, que puede llevar a la atenuación de la capacidad de transmisión de señales de la fibra y que, por lo tanto, es poco deseable. Además, el sistema de revestimiento está diseñado para proporcionar la resistencia deseada a fuerzas de manipulación física, como las encontradas cuando la fibra es sometida a operaciones de cableado.

35 Habitualmente, la fibra óptica así compuesta tiene un diámetro total de aproximadamente 250 µm. Sin embargo, para aplicaciones particulares, este diámetro total también puede ser menor; en este caso, se aplica generalmente un revestimiento de espesor reducido.

Además, dado que el operario debe poder identificar diferentes fibras con certeza cuando hay contenida en el mismo alojamiento una pluralidad de fibras, es conveniente colorear las diversas fibras con diferentes colores identificativos. Típicamente, una fibra óptica es identificada por color rodeando el revestimiento secundario con una tercera capa polimérica coloreada, comúnmente denominada "tinta", que tiene típicamente un espesor entre aproximadamente 2 µm y aproximadamente 10 µm, o, alternativamente, introduciendo un pigmento coloreado directamente en la composición del revestimiento secundario.

Entre los parámetros que caracterizan los rendimientos de los revestimientos primario y secundario, el módulo elástico y la temperatura de transición vítrea de los materiales reticulados son aquellos que se usan generalmente para definir las propiedades mecánicas del revestimiento. Cuando se hace referencia al módulo elástico, debería aclararse que, en la bibliografía de patentes, es denominado a veces coeficiente de "cizalladura" (o coeficiente medido en cizalladura), mientras que otros casos es denominado módulo de "tracción" (o módulo medido en tensión). La determinación de dichos módulos elásticos puede realizarse mediante DMA (análisis mecánico dinámico), que es una técnica de análisis térmico que mide las propiedades de los materiales a medida que son deformados bajo esfuerzos periódicos. Para los materiales poliméricos, la relación entre los dos módulos es generalmente 1:3; es decir, el módulo de tracción de un material polimérico es típicamente aproximadamente tres veces el coeficiente de cizalladura (véase, por ejemplo, el libro de referencia Mechanical Properties and Testing of Polymers, pp. 183-186; ed. G. M. Swallowe).

55 Se dan a conocer ejemplos de sistemas de revestimiento, por ejemplo, en la patente estadounidense 4.962.992 (véase también el documento US-A-5104433). En dicha patente, se afirma que un revestimiento primario blando es

más probable que resista a la carga lateral y, por ello, a la microcurvatura. Así, enseña que es aceptable un coeficiente de cizalladura de equilibrio de aproximadamente 0,48-1,38 MPa, mientras que se prefiere que tal coeficiente sea de 0,48-1,03 MPa. Estos valores corresponden a un módulo E' de tracción de 1,4-4,13 MPa y 1,4-3,1 MPa, respectivamente. Como se da a conocer en dicha patente, un módulo de equilibrio demasiado bajo puede provocar el pandeo de la fibra dentro del revestimiento primario y la deslaminación del sistema de revestimiento. Además, dichas patentes sugieren que la temperatura de transición vítrea (Tg) del material del revestimiento primario no debería superar -40°C, definiéndose dicha Tg como la temperatura, determinada por medio de una medición de esfuerzo/deformación, en la que el módulo del material cambia de un valor relativamente elevado que ocurre en el estado vítreo de menor temperatura del material a un valor inferior que ocurre en la zona de transición al estado elastomérico (o gomoso) de mayor temperatura del material.

Sin embargo, según ha observado el solicitante, aunque un revestimiento primario tiene un valor de Tg relativamente bajo (como generalmente requiere la técnica), el valor del módulo del material de revestimiento puede, no obstante, empezar a aumentar a temperaturas mucho más elevadas que Tg, típicamente ya por encima de 0°C. Así, aunque un valor bajo de Tg simplemente implica que la transición de dicho revestimiento de su estado gomoso al vítreo tiene lugar a temperaturas relativamente bajas, no puede derivarse información alguna en cuanto a cuál sería la variación del módulo tras el descenso de la temperatura. De hecho, un aumento excesivo del módulo del revestimiento primario tras un descenso de la temperatura puede afectar negativamente a los rendimientos ópticos de la fibra óptica, en particular en valores bajos de temperatura, causando así una atenuación poco deseable de la señal transmitida debido a la microcurvatura.

Este problema empeora más cuando las fibras ópticas son insertadas en una estructura de cable, típicamente dentro de una vaina polimérica protectora, que puede en general adoptar la forma de un tubo. Típicamente, la microcurvatura surge siempre que las fibras ópticas hacen contacto con la superficie de dicha vaina de alojamiento. Por ejemplo, dado que el coeficiente de dilatación térmica de los materiales poliméricos generalmente empleados como vainas protectoras es mucho más elevado que el del vidrio, tras el descenso de la temperatura la vaina polimérica es así sometida a una contracción mayor que la de las fibras ópticas. Esto da como resultado que las fibras ópticas hagan contacto con las paredes interiores del tubo, determinando así, posiblemente, una presión local que puede luego dar como resultado fenómenos de microcurvatura.

Así, según ha observado el solicitante, lo que parece importante para controlar la microcurvatura de una fibra óptica, particularmente cuando es insertada en una estructura de cable, es la temperatura en la que el material de revestimiento inicia la transición de su estado gomoso (blando) a su estado vítreo (duro), temperatura a la que se hará referencia en lo que sigue de la presente memoria y en las reivindicaciones como la "temperatura de endurecimiento" del material, o Th. Además, el solicitante ha observado que la microcurvatura de una fibra óptica puede ser controlada adicionalmente usando un revestimiento primario con un módulo de equilibrio relativamente bajo. En particular, se obtienen resultados particularmente ventajosos seleccionando una composición curada que siga presentando una módulo relativamente bajo en dicha Th, de modo que se evite un aumento excesivo del módulo con una disminución adicional de la temperatura.

En la presente descripción y en las reivindicaciones, el término "módulo" se refiere al módulo de un material polimérico según se determina por medio de una prueba de DMA en tensión, según se ilustra en detalle en la sección del procedimiento de prueba de la parte experimental de la presente memoria.

- 40 En la presente descripción y en las reivindicaciones, la expresión "temperatura de endurecimiento" se refiere a la temperatura de transición en la que el material muestra un aumento apreciable de su módulo (tras el descenso de temperatura), indicando así el inicio de un cambio apreciable de un material blando y flexible (material semejante al caucho) a un material relativamente duro y quebradizo (material semejante al vidrio). La determinación matemática de Th se explicará con detalle en lo que sigue de la descripción.
- Según la presente invención, el solicitante ha descubierto que las pérdidas de atenuación causadas por la microcurvatura en fibras ópticas recubiertas, particularmente en temperaturas de funcionamiento bajas, pueden reducirse controlando de manera adecuada el aumento del módulo en las temperaturas bajas. En particular, el solicitante ha descubierto que dichas pérdidas por microcurvatura pueden reducirse usando un material polimérico para el revestimiento primario que tenga una temperatura de endurecimiento reducida. Además, el solicitante ha descubierto que, seleccionando composiciones de revestimiento que tengan un módulo de equilibrio relativamente bajo, dichas pérdidas por atenuación pueden ser controladas adicionalmente en todo el intervalo de temperaturas operativas.

Sumario de la invención

10

15

30

35

55

La presente invención versa sobre un procedimiento de control de las pérdidas de atenuación causadas por microcurvatura en la señal transmitida por una fibra óptica que comprende una porción interna de vidrio según se define en la reivindicación 1.

Según una realización preferente, el material polimérico que forma dicho revestimiento primario tiene:

- a) una temperatura de endurecimiento (Th) entre -10°C y aproximadamente -20°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 5,0 MPa; o
- b) una temperatura de endurecimiento (Th) entre -20°C y aproximadamente -30°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 20.0 MPa; o
- c) una temperatura de endurecimiento (Th) inferior a aproximadamente -30°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 70,0 MPa.

Preferentemente, dicho material que forma dicha capa de revestimiento tiene:

- a) una temperatura de endurecimiento (Th) entre -10°C y aproximadamente -20°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 4,0 MPa; o
- b) una temperatura de endurecimiento (Th) entre -20°C y aproximadamente -30°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 15,0 MPa; o
- c) una temperatura de endurecimiento (Th) inferior a aproximadamente -30°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 50,0 MPa.

Según una realización preferente adicional, la temperatura de transición vítrea del material no es superior a aproximadamente -30°C, más preferentemente no superior a -40°C y, mucho más preferentemente, no superior a -50°C

Preferentemente, dicho primer material polimérico es obtenido curando una composición curable por radiación que comprende un oligómero curable por radiación que comprende una cadena principal derivada de polipropilenglicol y un poliol de poliéster basado en un ácido dímero.

- El presente procedimiento, cuando es aplicado en una fibra óptica estándar monomodo determina una sensibilidad a la microcurvatura en dicha fibra a 1550 nm a una temperatura de -30°C inferior a 1,5 (dB/km) (g/mm), más preferentemente inferior a 1,2 (dB/km) (g/mm), aún más preferentemente inferior a 1,0 (dB/km) (g/mm), y lo más preferentemente, inferior a 0,8 (dB/km) (g/mm), cuando es sometida a la prueba de microcurvatura en tambor expansible.
- La expresión fibra estándar monomodo hace referencia en la presente memoria a fibras ópticas que tienen un perfil de índice de refracción del tipo salto de índice, es decir, un perfil de un único segmento, con una única variación del índice de refracción de 0,2%-0,4%, un radio del núcleo de aproximadamente 4,0-4,5 μm y un valor MAC de aproximadamente 7,8-8,6.

Breve descripción de los dibujos

5

10

30

35

40

45

50

55

La Figura 1 muestra una sección transversal esquemática de una fibra óptica;

la Fig. 2 muestra un trazado ilustrativo de DMA de un material polimérico adecuado para un procedimiento según la invención;

la Fig. 3 muestra la curva correspondiente a la primera derivada del trazado de DMA de la fig. 2;

las Figuras 4a a 4c muestran los trazados de DMA experimental de tres materiales de revestimiento primario adecuados para un procedimiento según la invención;

la Fig. 5 muestra el trazado de DMA experimental de un material de revestimiento primario de la técnica anterior:

la Fig. 6 muestra una realización ilustrativa de una torre de estiramiento para la fabricación de una fibra óptica;

las Figuras 7 a 9 muestran diferentes ejemplos de cables ópticos.

Descripción de realizaciones preferentes

Como se ha mencionado en lo que antecede, un procedimiento según la invención comprende proporcionar en la porción de vidrio de la fibra óptica una capa de revestimiento primario formada de un material polimérico que tiene una temperatura de endurecimiento relativamente baja y un módulo de equilibrio bajo.

Para explicar mejor el significado de la temperatura de endurecimiento, se hace referencia a la curva mostrada en la fig. 2. Esta curva, típicamente obtenida por un DMA (análisis mecánico dinámico), representa la variación del módulo de un material polimérico en función de la temperatura. Como se muestra por medio de esta curva, el material polimérico tiene un valor relativamente elevado del módulo a bajas temperaturas (estado vítreo, porción "a" de la curva), mientras que dicho valor se vuelve mucho menor cuando el polímero está en su estado gomoso, a temperaturas más elevadas (porción "b" de la curva, módulo de equilibrio). La porción oblicua "d" de la curva representa la transición del material del estado vítreo al gomoso. La transición del estado vítreo al estado gomoso es denominada en la técnica "transición vítrea" del material y está generalmente asociada con una temperatura específica (Tg, temperatura de transición vítrea). Como resulta evidente por la curva, la transición entre el estado vítreo y el gomoso tiene lugar en un intervalo relativamente amplio de temperaturas. Por razones prácticas evidentes, se han desarrollado así procedimientos para determinar un valor específico de Tg para cada polímero. Uno de estos procedimientos (véase por ejemplo, P. Haines, "Thermal Methods of Analysis", p. 133. Blackie

Academic and professionals ed.), que es el usado para determinar los valores de Tg indicados en la presente descripción y en las reivindicaciones, comprende la determinación del punto de intersección de dos líneas. La primera línea (identificada como "A" en la fig. 2) se determina interpolando los puntos de la curva de DMA en la zona de meseta del estado vítreo (porción "a" de la curva). En la práctica, para las composiciones del revestimiento primario, se calcula la interpolación para los puntos en la zona entre -60°C y -80°C. La segunda línea (identificada como "D" en la fig. 2) se determina como la tangente al punto de inflexión de la curva de DMA en la porción oblicua "d" de dicha curva. El punto de inflexión y la inclinación de la tangente en ese punto pueden determinarse, como es habitual, por medio de la primera derivada de la curva de DMA, como se muestra en la fig. 3. Según la curva mostrada en la fig. 3, la abscisa del punto mínimo de la curva da la respectiva abscisa del punto de inflexión en la curva de DMA de la fig. 2, mientras que la ordenada da la inclinación (coeficiente angular) de la línea tangente en dicho punto de inflexión.

10

15

30

35

45

En la práctica, se calcula primero la derivada de cada punto experimental y luego se determina la curva interpolando los puntos de derivada, como se conoce en la técnica. Para evitar cálculos innecesarios, para la regresión solo se tienen en cuenta los puntos que se encuentran dentro de un intervalo de temperaturas relativamente estrecho alrededor del punto mínimo. Dependiendo de la distribución de los puntos experimentales, este intervalo puede variar entre 40°C (aproximadamente ±20°C alrededor del punto mínimo) y 60°C (aproximadamente ±20°C alrededor del punto mínimo). En general, se considera que una curva polinómica de sexto grado es suficiente para obtener una curva que se ajuste con la derivada de los puntos experimentales.

Como se muestra en la fig. 2, la temperatura de transición vítrea así determinada es de aproximadamente -62°C.

De modo similar a la Tg, también la temperatura de endurecimiento (Th) de un material polimérico puede ser determinada por medio del procedimiento anterior. La Th es determinada, así, como el punto de intersección entre la línea "B" y la línea "D" anteriormente definida, como se muestra en la fig. 2. La línea "B" es determinada interpolando los puntos de la curva de DMA en la zona de meseta del estado gomoso (porción "b" de la curva), es decir, en el módulo de equilibrio del material. En la práctica, para composiciones del revestimiento primario, la interpolación se calcula para los puntos en la zona entre 20°C y 40°C.

Como se muestra en la fig. 2, la Th calculada según el anterior procedimiento será así de aproximadamente -13°C.

Según ha observado el solicitante, cuando el material curado que forma el revestimiento primario de la fibra óptica tiene una Th inferior a aproximadamente -10°C, preferentemente inferior a -12°C y un módulo de equilibrio inferior a 1,3 MPa, el rendimiento óptico de la fibra óptica puede mejorar aún más, particularmente reduciendo su sensibilidad a la microcurvatura en todo el intervalo de temperaturas operativas y particularmente en las temperaturas de funcionamiento bajas, por ejemplo por debajo de los 0°C. De hecho, la combinación de estos dos parámetros en un material polimérico curado aplicado como revestimiento primario sobre una fibra óptica según la invención da como resultado un aumento relativamente homogéneo del módulo tras el descenso de la temperatura, permitiendo así el control de los fenómenos de microcurvatura hasta los límites operativos inferiores de la temperatura, típicamente - 30°C.

Sin embargo, preferentemente, dicho módulo no debería ser inferior a aproximadamente 0,5 MPa, más preferentemente no inferior a aproximadamente 0,8 MPa, para no afectar negativamente a otras propiedades de la fibra, tales como la adherencia del material de revestimiento a la porción vítrea de la fibra.

Como también ha sido observado por el solicitante, cuando el material curado que forma el revestimiento primario de la fibra óptica tiene una Th inferior a aproximadamente -10°C y un módulo inferior a 5,0 MPa, preferentemente inferior a aproximadamente 4,0 MPa, a dicha temperatura, puede mejorarse más dicho control de los fenómenos de microcurvatura.

También puede lograrse un mayor control análogo de los fenómenos de microcurvatura cuando el material polimérico curado tiene una Th inferior a -20°C y un módulo a dicha temperatura inferior a 20 MPa, preferentemente inferior a 15 MPa, o cuando el material polimérico curado tiene una Th inferior a -30°C y un módulo a dicha temperatura inferior a 70 MPa, preferentemente inferior a 50 MPa.

Además, preferentemente, la temperatura de transición vítrea del material polimérico curado aplicado como revestimiento primario sobre una fibra óptica según la invención no es superior a -30°C, más preferentemente no es superior a -40°C y, mucho más preferentemente, no es superior a -50°C.

Todos los parámetros indicados en lo que antecede, es decir, el módulo, la Th y la Tg, pueden ser determinados sometiendo un material polimérico a un DMA en tensión llevado a cabo según la metodología ilustrada en la parte experimental de la presente memoria, y evaluando el respectivo trazado de DMA del material según el procedimiento definido en lo que antecede.

Un material de revestimiento que ha de usarse en un procedimiento según la invención resulta particularmente ventajoso cuando es aplicado al diseño de fibras, siempre que la sensibilidad a la microcurvatura sea una de las limitaciones principales en el diseño de la fibra. Esto es especialmente cierto para temperaturas por debajo de 0°C,

de tan solo -30°C. La mejora en términos de menor sensibilidad a la microcurvatura proporciona al creador de la fibra mayor margen, que podría ser aprovechado de varias maneras diferentes.

Por ejemplo, el margen añadido podría aumentar las tolerancias tanto de la producción de fibra, en términos de la sensibilidad a la microcurvatura, como de la producción de cable, en términos de la tensión sobre las fibras, sin efectos perjudiciales en pérdidas añadidas debidas a la microcurvatura.

5

10

15

35

40

45

Alternativamente, o además, el margen añadido podría aprovecharse diseñando fibras especiales que presenten una mayor sensibilidad a la microcurvatura, como las ilustradas en lo que sigue de la presente memoria. Algunos de los parámetros ópticos de una fibra óptica que puede afectar a su sensibilidad a la microcurvatura son el área efectiva y el perfil del índice de refracción (o perfil α). Estos parámetros son bien conocidos para los expertos en la técnica. Por ejemplo, puede hacerse referencia al documento WO 01/49624, que describe estos y otros parámetros, también en relación con diferentes tipos de fibras ópticas.

La Fig. 1 ilustra una fibra óptica que comprende una porción interna 101 de vidrio, una primera capa 102 de revestimiento polimérico, también denominada revestimiento primario, dispuesta rodeando dicha porción de vidrio y una segunda capa 103 de revestimiento polimérico, también denominada revestimiento secundario, dispuesta rodeando dicha primera capa polimérica.

Puede encontrarse un primer ejemplo de aplicación ventajosa de la invención en el uso de un material de revestimiento primario como se ha descrito en lo que antecede con una fibra de área efectiva muy grande, que tenga un área efectiva a 1550 nm superior a 90 μ m² (en comparación con un área efectiva de aproximadamente 80 μ m² para fibras estándar monomodo).

20 En la actualidad se venden en el mercado fibras que tienen un área efectiva superior a 90 µm², por ejemplo con el nombre comercial de Vascade™ L1000, de Corning, o UltraWave™ SLA, de OFS, o Z-plus Fiber™, de Sumitomo.

El área efectiva a 1550 nm para estos tipos de fibras está, preferentemente, por encima de aproximadamente 100 μm^2 , más preferentemente por encima de aproximadamente 110 μm^2 , y aún más preferentemente por encima de 120 μm^2 .

Típicamente, estas fibras tienen una longitud de onda de dispersión nula entre aproximadamente 1270 y 1330 nm y una pendiente de dispersión positiva a 1550 nm. La atenuación a 1550 nm está, ventajosamente, por debajo de 0,200 dB/km, preferentemente por debajo de 0,190 dB/km. El perfil del índice de refracción usado comúnmente es del tipo de salto de índice, es decir, un perfil de un solo segmento. El corte en la fibra ocurre entre aproximadamente 1250 nm y aproximadamente 1650 nm, preferentemente entre aproximadamente 1350 nm y aproximadamente 1550 nm.

Una de las limitaciones principales en la tentativa de diseñar fibras con un área efectiva superior a 90 μ m² es la existencia de un valor límite para la sensibilidad a la microcurvatura por encima de la cual la fibra podría experimentar una pérdida añadida en el cable. De hecho, las pérdidas de atenuación causadas por la microcurvatura aumentan con el aumento del valor del área efectiva. Puede apreciarse así que el procedimiento según la invención para controlar estas pérdidas de atenuación es particularmente ventajoso cuando se aplica en este tipo de fibras ópticas.

Otro ejemplo de aplicación ventajosa del procedimiento según la invención consiste en la combinación del anterior material de revestimiento primario con lo que se denomina fibras ópticas de "dispersión desplazada", caracterizadas por un área efectiva a 1550 nm superior a 60 µm² y una longitud de onda de dispersión nula desplazada de la banda de 1300 nm.

En la actualidad se venden en el mercado fibras de dispersión desplazada que tienen un área efectiva superior a 60 μm², por ejemplo con el nombre comercial de FreeLight™, de Pirelli, o TeraLight™, de Alcatel, o Submarine LEAF®, de Corning.

El área efectiva a 1550 nm está por encima de aproximadamente 60 μm², con un valor preferente por encima de 70 μm², más preferentemente por encima de aproximadamente 80 μm².

Típicamente, estas fibras tienen una longitud de onda de dispersión nula entre aproximadamente 1350 y 1650 nm y una pendiente de dispersión positiva a 1550 nm. Preferentemente, la longitud de onda de dispersión nula está entre aproximadamente 1350 y 1520 nm. La atenuación a 1550 nm está típicamente por debajo de 0,210 dB/km, preferentemente por debajo de 0,200 dB/km.

Debido al perfil relativamente complejo del índice de refracción (en comparación con el perfil convencional de salto de índice de las fibras ópticas monomodo estándar), estas fibras son más propensas a las pérdidas de atenuación causadas por la microcurvatura y pueden así aprovecharse del procedimiento según la invención.

Un ejemplo adicional de aplicación ventajosa del nuevo material consiste en la combinación del nuevo material de revestimiento con una fibra de compensación de la dispersión (DCF).

ES 2 537 295 T3

En la actualidad se venden en el mercado fibras de compensación de la dispersión, por ejemplo con el nombre comercial de Vascade™ S1000, de Corning, o UltraWave™ IDF, de OFS, o Módulos de Compensación de la Dispersión, de OFS.

Las fibras de compensación de la dispersión son adecuadas para compensar la dispersión cromática acumulada a lo largo del conducto óptico que tiene una dispersión positiva. Pueden clasificarse en dos familias: una para la compensación concentrada en módulos compactos y la otra para la compensación distribuida en forma de cable.

5

15

20

25

35

Las fibras de compensación de la dispersión se caracterizan porque la dispersión a 1550 nm está por debajo de -20 ps/nm/km, preferentemente inferior a -30 ps/nm/km.

En la técnica, la primera derivada de la dispersión cromática con respecto a la longitud de onda es denominada pendiente de dispersión. Para compensar también la pendiente de la línea de transmisión, la pendiente de dispersión de la DCF es preferentemente negativa.

La primera familia de DCF está caracterizada porque la dispersión a 1550 nm está por debajo de -80 ps/nm/km, preferentemente por debajo de -100 ps/nm/km y más preferentemente por debajo de -120 ps/nm/km.

La segunda familia de DCF está caracterizada porque la dispersión a 1550 nm está por debajo de -20 ps/nm/km, preferentemente por debajo de -40 ps/nm/km y más preferentemente por debajo de -60 ps/nm/km.

El área efectiva a 1550 nm está por encima de aproximadamente 15 μ m², preferentemente por encima de aproximadamente 20 μ m², más preferentemente por encima de 25 μ m².

Preferentemente, el perfil del índice de refracción usado para las fibras de DCF comprende un núcleo y un recubrimiento, comprendiendo el núcleo, además, un segmento central que tiene una diferencia de índice de refracción positiva con respecto al recubrimiento, un primer segmento anular que tiene una diferencia de índice negativa y un segundo segmento anular que tiene una diferencia de índice positiva.

Dado que la sensibilidad a la microcurvatura de la DCF aumenta típicamente con el aumento del valor de dispersión, puede apreciarse que el procedimiento de la invención es particularmente ventajoso cuando es aplicado a este tipo de fibra óptica. Al aplicar el procedimiento de la invención a la DCF, el creador de la fibra puede aprovechar, de hecho, la menor sensibilidad a la microcurvatura al reducir la dispersión de la DCF mientras mantiene las restantes propiedades ópticas de la fibra sustancialmente iguales. En particular, para un corte, un área efectiva y una relación entre dispersión y pendiente dados, se permite que el creador de la fibra disminuya la dispersión a 1550 nm mientras sigue manteniendo rendimientos de microcurvatura aceptables.

Un ejemplo adicional de aplicación ventajosa del procedimiento de la invención es con una fibra óptica multimodo.

30 En la actualidad se venden en el mercado fibras multimodo, por ejemplo con el nombre comercial de Infinicor®, de Corning, o GLight™, de Alcatel.

Las fibras multimodo han encontrado una aplicación ventajosa en redes de área local y en enlaces de corto alcance, típicamente por debajo de 1 km. El diámetro típico del núcleo está entre 50 µm y 65 µm.

Las fibras multimodo se ven fuertemente afectadas por el fenómeno de la microcurvatura debido al acoplamiento de modo entre los diferentes modos de propagación de la fibra. Así, el procedimiento de la invención proporciona a estas fibras una mayor resistencia a las pérdidas inducidas por la microcurvatura cuando se colocan en un cable.

Un ejemplo adicional de aplicación ventajosa del procedimiento de la invención es con una fibra de diámetro reducido, en particular un grosor reducido de revestimiento.

El ahorro de espacio se está convirtiendo en un asunto vital en las aplicaciones de telecomunicaciones. Por ejemplo, en el entorno de redes de distribución, la disponibilidad de cables con mayor número de fibras o de cables de tamaño reducido sería muy ventajoso para enfrentarse a la necesidad de conectar a un gran número de usuarios con la limitación del uso de conductos preexistentes de diversos tipos. Otro ejemplo de ventaja de una fibra de diámetro reducido y, en consecuencia, de cable de diámetro reducido puede estar representado por los cables aéreos. En esta aplicación, es obligatorio reducir el peso total de los cables y su resistencia al viento.

45 Sin embargo, debe hacerse notar que mientras se intentan reducir las dimensiones y el peso totales de la fibra, es importante garantizar la plena compatibilidad con las fibras existentes. Por lo tanto, la solución preferente consiste en que la fibra tenga una porción vítrea de 125 μm de diámetro (es decir, similar al de las fibras convencionales), recubierta por capas de revestimiento que tengan un grosor total reducido, por ejemplo para un diámetro externo global menor o igual a 210 μm.

Con referencia a la fig. 1, el grosor de la capa **102** de revestimiento primario está entre aproximadamente 18 μm y 28 μm, preferentemente de aproximadamente 22-23 μm, mientras que el grosor del revestimiento secundario **103** está entre aproximadamente 10 μm y aproximadamente 20 μm, preferentemente de aproximadamente 15 μm.

Debido al grosor reducido de las capas poliméricas protectoras, este tipo de fibra es más propenso a los efectos de las presiones laterales y, por ello, a la atenuación causada por la microcurvatura. Al usar un material de revestimiento primario según el procedimiento de la presente invención, la fibra también presentará así pérdidas aceptables por microcurvatura con tal reducción en la capa protectora.

- 5 Con independencia del tipo de fibra óptica, el procedimiento de la invención permite reducir las pérdidas de atenuación causadas por la microcurvatura en una fibra óptica dispuesta en el interior de una estructura de cable, en particular en el interior de un tubo polimérico protector. De hecho, las fibras ópticas están alojadas típicamente en los tubos protectores con un exceso de longitud con respecto a la longitud del tubo para evitar esfuerzos mecánicos en las fibras ópticas cuando se tira del cable, por ejemplo durante la instalación. Dependiendo de las dimensiones del 10 tubo protector y de la cantidad de fibras ópticas alojadas en el mismo, dicha longitud de más puede variar entre aproximadamente el 0,1‰ y el 1‰. En particular, cuando las fibras están alojadas dentro de lo que se denomina "tubo central holgado", dicha longitud de más es típicamente del 1‰, para compensar el alargamiento longitudinal del tubo protector. Sin embargo, para instalaciones particulares (por ejemplo, de red local) en las que se requiere un gran número de fibras dentro del mismo tubo protector, dicha longitud de más de la fibra disminuye, por ejemplo hasta el 0,5‰ o menos, para evitar posibles contactos de las fibras con las paredes internas del tubo. Para las 15 denominadas estructuras de "tubo trenzado holgado" en las que se trenzan varios tubos protectores (típicamente a modo de S-Z) alrededor de un elemento central de refuerzo, la longitud de más de fibra es generalmente menor, por ejemplo entre 0,1% y 0,5%, ya que, con este tipo de estructura, las fibras ópticas son menos propensas a fatigas mecánicas cuando el cable es sometido a un alargamiento longitudinal.
- En cualquier caso, pueden surgir, sin embargo, pérdidas de atenuación tras el descenso de temperatura debido a la mayor contracción del tubo protector con respecto a las fibras de vidrio tras el descenso de la temperatura. En este caso, un serpenteo excesivo de las fibras dentro del tubo protector hará que la fibra haga contacto con las paredes interiores del tubo protector, con la consiguiente microcurvatura. Además, particularmente en la estructura de "tubos trenzados holgados", o en aquellos casos en los que las fibras están alojadas con un gran número de fibras dentro del tubo protector (es decir, estando ocupada por fibras ópticas aproximadamente el 50% o más del área transversal interna del tubo), puede ocurrir que las fibras sean obligadas hacia las paredes del tubo, por ejemplo como consecuencia de una permanente flexión del cable en el conducto de instalación. También en este caso, dicho contacto puede dar origen a una microcurvatura. De forma similar, las fibras ópticas (por ejemplo en forma de cintas de fibra óptica) alojadas dentro de un surco dentro de lo que se denomina estructura de "núcleo ranurado", pueden ser obligadas ya sea hacia la vaina exterior como consecuencia del descenso de temperatura o bien hacia el fondo del surco como consecuencia de la deformación mecánica aplicada al cable.

En las Figuras 7, 8 y 9 se ilustran ejemplos de estructuras de cable en las que el uso de dichas fibras puede resultar ventajoso.

El cable mostrado en la Figura 7 tiene en su posición radialmente más interna un elemento **701** de refuerzo, típicamente fabricado de plástico reforzado con fibra de vidrio, recubierto con una capa **702** de material polimérico, por ejemplo una poliolefina, por ejemplo polietileno o copolímero de etileno-propileno. El cable tiene uno o más elementos tubulares poliméricos **703** ("tubos protectores") que pueden estar fabricados de un material de poliolefina (por ejemplo, polietileno o copolímero de etileno-propileno), comprendiendo dichos tubos varias fibras ópticas **704** que están embebidas en un material **705** de carga, típicamente de tipo grasiento (por ejemplo, como se da a conocer en el documento US 6.278.824).

Las fibras ópticas pueden ser, por ejemplo, fibras monomodo, fibras multimodo, fibras de dispersión desplazada (DS), fibras de dispersión no nula (NZD) o fibras de gran área efectiva y similares, dependiendo de los requisitos de aplicación del cable.

El número de elementos tubulares **703** presentes en el cable (que también pueden estar dispuestos en varias capas superpuestas) y las dimensiones de estos elementos tubulares dependen de la capacidad deseada del cable, así como de las condiciones en las que se usará este cable. Por ejemplo, pueden disponerse seis, ocho o más elementos tubulares, dispuestos en una o más capas (por ejemplo, hasta 48 tubos) alrededor del elemento central.

50

55

Los elementos tubulares **703** están dispuestos en una disposición helicoidal alrededor del miembro central, siendo dicha disposición o bien una hélice continua o una hélice abierta, obtenida por un trenzado alterno (S-Z) del tubo. Si se desea, pueden sustituirse uno o más tubos con una o más varillas para conservar la simetría de la configuración helicoidal en caso de que el número de fibras sea menor que el número total de fibras. De forma alternativa, el elemento central puede ser sustituido por un elemento tubular adicional como los mencionados previamente, apto para contener fibras ópticas.

Los intersticios **706** entre los tubos protectores también pueden ser rellenos con una composición de carga como las mencionadas previamente o, preferentemente, con una composición que tenga una mayor viscosidad.

Generalmente, los tubos trenzados se unen entre sí con un hilo o una cinta poliméricos (no mostrados), por ejemplo un hilo de poliéster o polipropileno, para mantenerlos firmes en su configuración helicoidal durante los procedimientos de fabricación.

Opcionalmente, puede enrollarse una cinta polimérica adicional (no mostrada) con solapamiento alrededor de los tubos protectores trenzados para permitir una contención efectiva del material de carga intersticial hidrófuga. Tal cinta polimérica, por ejemplo de poliéster (por ejemplo Mylar®), tiene un grosor entre aproximadamente 25 y 50 µm y puede ser enrollada de forma helicoidal alrededor de los tubos protectores trenzados con un solapamiento de aproximadamente 3 mm.

5

30

45

50

Puede enrollarse una cinta **707** hidrófuga (o hinchable en agua) alrededor de toda la estructura. Tales cintas hidrófugas generalmente comprenden una cinta base polimérica en la superficie de la cual está fijado química o térmicamente un material hinchable superabsorbente (por ejemplo, poliacrilato o polimetilmetacrilato) en forma de polvo.

- Los tubos trenzados pueden ser envueltos entonces en una capa **708** de refuerzo, fabricada, por ejemplo, de hilos de aramida (Kevlar®) o de hilo de vidrio, que opcionalmente contenga dos hilos **709** de corte de la vaina dispuestos longitudinalmente con respecto al cable. Después se dispone, por ejemplo, una capa polimérica exterior rodeando la estructura del cable. Opcionalmente, puede disponerse una cinta metálica (no mostrada), preferentemente ondulada, entre la vaina exterior **710** y la capa de refuerzo.
- El cable de la Figura 8 tiene en su posición radialmente más interior un elemento 801 de refuerzo sobre el que es extrudido un núcleo polimérico ranurado 802. Se forman surcos 803 longitudinalmente en la superficie exterior de dicho núcleo, surcos que se extienden ya sea como una hélice continua o con una configuración S-Z a lo largo de toda la superficie exterior de dicho núcleo. Los surcos 803 están rellenos de un material 804 de carga como el indicado previamente, y se embeben en los mismos fibras ópticas en forma de cintas 805. El núcleo ranurado 802 es envuelto entonces por una cinta 806 de contención, por ejemplo de poliéster, rodeada por una cinta hidrófuga 807 como la indicada previamente. Se dispone una camisa polimérica 808, por ejemplo de poliuretano o de un material de poliolefina, rodeando el núcleo ranurado envuelto. Puede disponerse una capa 809 de refuerzo, por ejemplo fabricada de hilos de aramida (Kevlar®) o de hilo de vidrio, rodeando dicha vaina polimérica 808, que opcionalmente contenga dos hilos de corte (no mostrados) de la vaina dispuestos longitudinalmente con respecto al cable. Después se dispone una capa polimérica exterior rodeando la estructura del cable. Opcionalmente, puede disponerse una cinta metálica 811, preferentemente ondulada, entre la vaina exterior 810 y la capa de refuerzo.

La Figura 9 muestra una vista de corte transversal de un cable de fibras ópticas que comprende un tubo polimérico central **901** (por ejemplo de material de poliolefina), conteniendo dicho tubo varias fibras ópticas **902** que están dispuestas con holgura en un material **903** de carga, como se ha mencionado previamente. Pueden juntarse grupos de, por ejemplo, doce fibras ópticas en subunidades y ser envueltas por una capa delgada de un material polimérico de módulo de tracción reducido (por ejemplo, cloruro de polivinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, polietileno o polipropileno) para formar un submódulo **904**. La vaina polimérica puede ser coloreada para facilitar la identificación de las fibras.

El número de elementos ópticos **904** presentes (que también pueden estar dispuestos en varias capas) y las dimensiones de estos elementos dependen de la capacidad deseada del cable, así como de las condiciones en las que se usará este cable. Por ejemplo, se contemplan tanto cables con un solo elemento óptico **904** como cables con seis, ocho o más elementos ópticos, dispuestos en una o más capas (por ejemplo, hasta 48 tubos).

Los elementos ópticos pueden ser dispuestos en el tubo interior **901** con un patrón continuo o con uno de hélice abierta (S-Z) alrededor del eje del cable.

- 40 Alrededor del tubo protector **901** puede enrollarse con una disposición helicoidal una cinta hidrófuga **905**, como se ha descrito previamente. Puede disponerse una capa **906** de refuerzo alrededor de la cinta hidrófuga y después se dispone una vaina **907** de polietileno rodeando la estructura del cable.
 - Se insertan uno o más elementos **908** de refuerzo dispuestos longitudinalmente a lo largo del cable en el grosor de dicha vaina tubular exterior **907**. En una realización preferente, según se ilustra en la Figura 9, hay presentes dos elementos **908** de refuerzo, dispuestos de forma ventajosamente diametralmente opuestos entre sí. Además, puede colocarse un elemento de refuerzo, de forma alternativa o adicional, dentro del tubo interior **901** en una posición axial.
 - Preferentemente, estos elementos están completamente inmersos en dicha vaina y, preferentemente, consisten en varillas de refuerzo de un material de alta resistencia, típicamente de un tamaño entre 0,5 y 2,5 mm. Dichos elementos de refuerzo pueden estar fabricados de un material compuesto, como resina de vidrio o una resina de fibra de carbono reforzada o de hilos de aramida (Kevlar®) o, alternativamente, de un material metálico, como acero y similares.
 - De manera alternativa, puede omitirse el tubo **901** y, así, una única vaina polimérica tubular **907** puede llevar a cabo la doble función de vaina protectora exterior y de tubo interior.
- Los sistemas portadores curables por radiación que son adecuados para formar una composición para ser usada como revestimiento primario en una fibra óptica según la invención contienen uno o más oligómeros o monómeros

(diluyentes reactivos) curables por radiación que tienen al menos un grupo funcional susceptible de polimerización cuando es expuesto a radiación actínica. Los oligómeros o los monómeros curables por radiación adecuados son ahora bien conocidos y están dentro del dominio de la técnica. Comúnmente, la funcionalidad curable por radiación que se usa es la insaturación etilénica, que puede ser polimerizada preferentemente mediante polimerización por radicales. Preferentemente, al menos aproximadamente un 80% molar, más preferentemente al menos aproximadamente un 90% molar y, más preferentemente aún sustancialmente todos los grupos funcionales curables por radiación presentes en el oligómero son acrilato o metacrilato. En aras de la simplicidad, el término "acrilato", como se usa en la totalidad de la presente solicitud, abarca la funcionalidad tanto del acrilato como del metacrilato.

Puede fabricarse un revestimiento primario adecuado para un procedimiento según la presente invención a partir de una composición de revestimiento curable por radiación que comprende un oligómero curable por radiación, comprendiendo dicho oligómero una cadena principal derivada de polipropilenglicol y un poliol de poliéster basado en un ácido dímero. Preferentemente, el oligómero es un oligómero de acrilato de uretano que comprende dicha cadena principal, más preferentemente un oligómero de acrilato de uretano completamente alifático. Se da a conocer dicho oligómero, por ejemplo, en el documento WO 01/05724. El oligómero puede ser fabricado según procedimientos que son bien conocidos en la técnica. Preferentemente, el oligómero de acrilato de uretano puede ser preparado haciendo reaccionar:

- (A1) el polipropilenglicol, y
- (A2) el poliol de poliéster basado en un ácido dímero,
- (B) un poliisocianato y

10

15

20

25

30

35

40

(C) un (met)acrilato que contiene un grupo hidroxilo.

Dados como ejemplos del procedimiento para la fabricación de acrilato de uretano haciendo reaccionar estos compuestos figuran:

- (i) hacer reaccionar a la vez dicho glicol (A1 y A2), el poliisocianato y el (met)acrilato que contiene el grupo hidroxilo: o
- (ii) hacer reaccionar dicho glicol y el poliisocianato, y hacer reaccionar el producto resultante con el (met)acrilato que contiene el grupo hidroxilo; o
- (iii) hacer reaccionar el poliisocianato y el (met)acrilato que contiene el grupo hidroxilo, y hacer reaccionar el producto resultante con dicho glicol; o
- (iv) hacer reaccionar el poliisocianato y el (met)acrilato que contiene el grupo hidroxilo, hacer reaccionar el producto resultante con dicho glicol y hacer reaccionar el (met)acrilato que contiene el grupo hidroxilo una vez más.

Se entiende que polipropilenglicol (A1) —como se usa en la presente memoria— se refiere a una composición que comprende polipropilenglicol que tiene una pluralidad de restos de polipropilenglicol. Preferentemente, dicho polipropilenglicol tiene de media un peso molecular promedio en número que oscila entre 1.000 y 13.000, más preferentemente que oscila entre 1.500 y 8.000, aún más preferentemente entre 2.000 y 6.000, y más preferentemente aún entre 2.500 y 4.500. Según una realización preferente, la cantidad de insaturación (referida a la insaturación en meq/g para la composición total) de dicho polipropilenglicol es inferior a 0,01 meq/g, más preferentemente entre 0,0001 y 0,009 meq/g.

El polipropilenglicol incluye el 1,2-polipropilenglicol, el 1,3-polipropilenglicol y mezclas de los mismos, prefiriéndose el 1,2-polipropilenglicol. Hay disponibles comercialmente polipropilenglicoles adecuados con los nombres comerciales de, por ejemplo, Voranol P1010, P 2001 y P 3000 (suministrados por Dow), Lupranol 1000 y 1100 (suministrados por Elastogran), ACCLAIM 2200, 3201, 4200, 6300, 8200, y Desmophen 1111 BD, 1112 BD, 2061 BD, 2062 BD (fabricados todos por Bayer) y similares. Tales compuestos de uretano puede ser formados por cualquier técnica de reacción adecuada para tal propósito.

- Se entiende que poliol (A2) de poliéster basado en ácidos dímeros —como se usa en la presente memoria— se refiere a un poliol de poliéster terminado en hidroxilo que ha sido fabricado por polimerización de un componente ácido y un componente de hidroxilo y que tiene en su estructura residuos de ácidos dímeros, siendo dichos residuos de ácidos dímeros residuos del uso de un ácido dímero al menos como parte del componente ácido y/o por el uso del derivado de diol de un ácido dímero como al menos parte del componente de hidroxilo.
- Los ácidos dímeros (y los ésteres de los mismos) son una clase bien conocida comercialmente disponible de los ácidos (o los ésteres) dicarboxílicos. Normalmente se preparan dimerizando ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados de cadena larga, normalmente de 13 a 22 átomos de carbono (por ejemplo, ésteres de alquilo). Los expertos en la técnica creen que la dimerización se produce mediante posibles mecanismos que incluyen los mecanismos de Diels-Alder, de radicales libres y de iones carbonio. El material de ácido dímero contendrá habitualmente de 26 a 44 átomos de carbono. En particular, los ejemplos incluyen ácidos (o ésteres) dímeros derivados de ácidos (o ésteres) monocarboxílicos insaturados C-18 y C-22, que producirán, respectivamente, ácidos (o ésteres) dímeros C-36 y C-44. Los ácidos dímeros derivados de ácidos insaturados C-18, que incluyen ácidos como el linoleico y el linolénico, son particularmente bien conocidos (y producen ácidos dímeros C-36).

Los productos de ácidos dímeros también contendrán normalmente una proporción de ácidos trímeros (por ejemplo, ácidos C-54 cuando se usan ácidos C-18 de partida), posiblemente incluso oligómeros más elevados y también pequeñas cantidades de ácidos monómeros. Hay disponibles varios grados diferentes de ácidos dímeros en fuentes comerciales, y estos difieren entre sí, fundamentalmente, en la cantidad de fracciones de ácidos monobásicos y trímeros y en el grado de insaturación.

5

10

20

25

30

35

Habitualmente, los productos de ácidos (o ésteres) dímeros se insaturan tal como se forman inicialmente, lo que podría ser perjudicial para su estabilidad oxidativa, al proporcionar sitios para el reticulado o la degradación, resultando así en cambios en las propiedades físicas de las películas de revestimiento con el paso del tiempo. Por lo tanto, resulta preferible (aunque no esencial) usar productos de ácidos dímeros que hayan sido hidrogenados para eliminar una proporción sustancial de los enlaces dobles que no han reaccionado.

En la presente memoria se usa la expresión "ácido dímero" para referirse de forma colectiva tanto al propio material diácido como a los derivados formadores de ésteres del mismo (tales como los ésteres de alquilo inferiores), que actuarían como un componente ácido en la síntesis de poliéster, e incluye (si está presente) cualquier trímero o monómero.

Preferentemente, el poliol de poliéster basado en ácidos dímeros tiene de media un peso molecular promedio en número que oscila entre 1.000 y 13.000, más preferentemente que oscila entre 1.500 y 8.000, aún más preferentemente entre 2.000 y 6.000, y más preferentemente aún entre 2.500 y 4.500.

Se dan ejemplos de estos polioles de poliéster basados en ácidos dímeros en el documento EP 0 539 030 B1, polioles que son incorporados en la presente memoria por referencia. Pueden mencionarse como productos disponibles comercialmente Priplast 3190, 3191, 3192, 3195, 3196, 3197, 3198, 1838, 2033 (fabricados por Unigema) y similares.

La proporción entre polipropilenglicol y poliol de poliéster basado en ácidos dímeros en el oligómero puede oscilar entre 1:5 y 5:1, oscilando preferentemente entre 1:4 y 4:1, y oscilando más preferentemente entre 1:2 y 2:1; aún más preferentemente, el polipropilenglicol y el poliol de poliéster basado en ácidos dímeros están presente en una proporción equimolar.

Dados como ejemplos de poliisocianato (B) figuran diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 1,3-xileneno, diisocianato de 1,4-xileneno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetilfenileno, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona, metilenbis (4-ciclohexilisocianato), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, bis(2-isocianatoetil)fumarato, diisocianato de 6-isopropil-1,3-fenilo, diisocianato de 4-difenilpropano, diisocianato de difenilmetano hidrogenado, diisocianato de xileneno hidrogenado, diisocianato de tetrametil xileneno, isocianato de lisina y similares. Estos compuestos de poliisocianatos pueden ser usados ya sea individualmente o en combinaciones de dos o más. Los isocianatos preferentes son el diisocianato de tolileno, el diisocianato de isoforona y el metilenbis (4-ciclohexilisocianato). Los más preferentes son los compuestos de poliisocianato de base completamente alifática, como el diisocianato de isoforona y el metilenbis (4-ciclohexilisocianato).

Ejemplos del acrilato (C) que contiene un grupo hidroxilo incluyen (met)acrilatos derivados de ácido (met)acrílico y epoxi y (met)acrilatos que comprenden óxidos de alquileno, más en particular, 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropilacrilato y 2-hidroxi-3-oxifenil(met)acrilato. Se prefieren los grupos acrilato-funcionales a los metacrilatos.

- La relación entre el poliol (A) [comprendiendo (A1) y (A2) dicho poliol (A)], el poliisocianato (B) y el acrilato (C) que contiene un grupo hidroxilo usados para preparar el acrilato de uretano se determina para que se usen de 1,1 a 3 equivalentes de un grupo isocianato incluido en el poliisocianato y de 0,1 a 1,5 equivalentes de un grupo hidroxilo incluido en el (met)acrilato que contiene un grupo hidroxilo para un equivalente del grupo hidroxilo incluido en el poliol.
- Preferentemente, el peso molecular promedio en número del oligómero de (met)acrilato de uretano usado en la composición de la presente invención está en el intervalo de 1200 a 20.000 y, más preferentemente, entre 2.200 y 10.000. Si el peso molecular promedio en número del (met)acrilato de uretano es inferior a 100, la composición de resina tiende a solidificarse; por otra parte, si el peso molecular promedio en número es superior a 20.000, la viscosidad de la composición se vuelve elevada, haciéndose difícil el maneio de la composición.
- El oligómero de (met)acrilato de uretano es usado preferentemente en una cantidad del 10 al 90% en peso, más preferentemente entre el 20 y el 80% en peso, aún más preferentemente entre el 30 y el 70% en peso, y más preferentemente aún entre el 40 y el 70% en peso de la cantidad total de la composición de resina. Cuando se utiliza la composición como un material de revestimiento para fibras ópticas, el intervalo del 20 al 80% en peso es particularmente preferible para garantizar una excelente cobertura, así como una flexibilidad superior y una fiabilidad a la larga del revestimiento curado.

Una composición curable por radiación que ha de ser aplicada en un procedimiento según la invención también puede contener uno o más diluyentes reactivos (B) que se usan para ajustar la viscosidad. El diluyente reactivo puede ser un monómero de baja viscosidad que tenga al menos un grupo funcional susceptible de polimerización cuando sea expuesto a la radiación actínica. Este grupo funcional puede ser de la misma naturaleza que el usado en el oligómero curable por radiación. Preferentemente, el grupo funcional de cada diluyente reactivo es capaz de copolimerizarse con el grupo funcional curable por radiación presente en los otros diluyentes curables por radiación o el oligómero. Los diluyentes reactivos usados pueden ser mono y/o multifuncionales, preferentemente (met)acrilato-funcionales.

Una composición adecuada de revestimiento primario curable por radiación comprende entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 80% en peso de al menos un diluyente curable por radiación. Cantidades preferentes de diluyente curable por radiación incluyen entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 60% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 20 y aproximadamente el 55% en peso, aún más preferentemente oscilando entre el 25 y el 40% en peso con base en el peso total de la composición de revestimiento.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Generalmente, cada diluyente reactivo tiene un peso molecular inferior a aproximadamente 550 y una viscosidad inferior a aproximadamente 500 mPa·s.

Por ejemplo, el diluyente reactivo puede ser un monómero o una mezcla de monómeros que tenga una funcionalidad de acrilato o de éter vinílico y un resto poliéter o alquilo C₄-C₂₀. Ejemplos de diluyentes monofuncionales acrilato-funcionales son los acrilatos que contienen una estructura alicíclica tal como el acrilato de isobornilo, acrilato de bornilo, acrilato de diciclopentanilo, acrilato de ciclohexilo y similares, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, isopropilacrilato, butilacrilato, amilacrilato, isobutilacrilato, t-butilacrilato, pentilacrilato, isoamilacrilato, hexilacrilato, heptilacrilato, octilacrilato, isooctilacrilato, acrilato de 2-etilhexilo, nonilacrilato, decilacrilato, isodecilacrilato, undecilacrilato, dodecilacrilato, laurilacrilato, estearilacrilato, isoestearilacrilato, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, bencilacrilato, fenoxietilacrilato, monoacrilato de polietilenglicol, monoacrilato de polipropilenglicol, acrilato de metoxietilogicol, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de metoxipropilenglicol, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de 7-amino-3,7-dimetiloctilo, monómeros de acrilato mostrados por la fórmula (1) siguiente,

en la que R⁷ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁸ es un grupo alquileno que tiene 2-6 y, preferentemente 2-4 átomos de carbono, R⁹ es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico que contiene 1-12 átomos de carbono o un anillo aromático, y r es un entero entre 0 y 12, y preferentemente entre 1 y 8.

De estos, para obtener un material polimérico curado que tenga una temperatura de endurecimiento adecuadamente baja y un módulo adecuadamente bajo a dicha temperatura, se prefieren monoacrilatos alifáticos sustituidos de cadena larga como, por ejemplo, decilacrilato, isodecilacrilato, tridecilacrilato, laurilacrilato y similares, y se prefieren aún más los acrilatos alcoxilados de alquilfenol, como el acrilato etoxilado y propoxilado de nonilfenol.

N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, vinilimidazol, vinilpiridina y similares son ejemplos de diluyentes monoméricos no acrilato-funcionales.

Preferentemente, estos monómeros de N-vinilo están presentes en cantidades entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 20% en peso, más preferentemente inferiores aproximadamente a un 10% en peso, aún más preferentemente oscilando entre el 2 y el 7% en peso.

Según una realización preferente, el material polimérico aplicado como revestimiento primario en un procedimiento según la invención está fabricado a partir de una composición curable por radiación que comprende al menos un diluyente reactivo monofuncional (que tiene una funcionalidad de acrilato o éter vinílico), estando presente(s) dicho(s) diluyente(s) monofuncional(es) en cantidades que oscilan entre un 10 y un 50% en peso, oscilando preferentemente entre un 20 y un 40% en peso, más preferentemente entre un 25 y un 38% en peso. Preferentemente, la cantidad de diluyentes reactivos monoacrilato-funcionales oscila entre el 10 y el 40% en peso, más preferentemente entre el 15 y el 35% en peso, y más preferentemente aún entre el 20 y el 30% en peso.

El diluyente reactivo también puede comprender un diluyente que tiene dos o más grupos funcionales susceptibles de polimerización. Ejemplos de tales monómeros incluyen: diacrilatos de diol de hidrocarburos C₂-C₁₈, diviniléteres de hidrocarburos C₄-C₁₈, triacrilatos de hidrocarburos C₃-C₁₈ y los análogos de poliéteres de los mismos y similares, tales como diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, diviniléter de hexanodiol, diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de pentaeritritol, diacrilato etoxilado de bisfenol-A, y diacrilato de tripropilenglicol.

ES 2 537 295 T3

Tales diluyentes reactivos multifuncionales son, preferentemente, (met)acrilato-funcionales, preferentemente (componente(B1))-difuncionales y (componente(B2))-trifuncionales.

Preferentemente, se usan poliacrilatos alifáticos alcoxilados, como el diacrilato etoxilado de hexanodiol, el triacrilato propoxilado de glicerilo o el triacrilato propoxilado de trimetilol propano.

5 Ejemplos preferentes de diacrilatos son el diacrilato alcoxilado de glicol alifático, más preferentemente el diacrilato propoxilado de glicol alifático. Un ejemplo preferente de un triacrilato es el triacrilato de trimetilol propano.

10

15

20

30

35

40

45

50

55

Según una realización preferente, el material polimérico aplicado como revestimiento primario sobre una fibra óptica en un procedimiento según la invención está fabricado de un material curable por radiación que comprende cantidades de un diluyente reactivo multifuncional que oscilan entre un 0,5 y un 10% en peso, que oscilan más preferentemente entre un 1 y un 5% en peso, y lo que más se prefiere es que oscilen entre un 1,5 y un 3% en peso.

Sin entrar en consideraciones teóricas, los presentes inventores creen que la combinación del oligómero según la presente invención en cantidades inferiores al 75% en peso (preferentemente inferiores a aproximadamente el 70% en peso) con una cantidad total de diluyentes reactivos monofuncionales de al menos aproximadamente el 15% en peso (más preferentemente, al menos aproximadamente el 20% en peso, aún más preferentemente al menos aproximadamente el 25%, y más preferentemente aún al menos aproximadamente el 30% en peso) contribuye a lograr una composición de revestimiento primario que, después del curado, tiene una temperatura baja aceptable de endurecimiento y un módulo bajo a dicha temperatura.

Se prefiere, además, que la composición comprenda una mezcla de al menos dos diluyentes reactivos monofuncionales, estando sustituido más preferentemente uno de dichos diluyentes reactivos con una cadena alifática larga; aún más preferentemente, la composición contiene dos monoacrilatos sustituidos con una cadena alifática larga. Preferentemente, al menos aproximadamente el 10% en peso, más preferentemente al menos aproximadamente el 12% en peso, está presente en dicho al menos un monoacrilato sustituido con una cadena alifática larga.

Una composición de resina líquida curable adecuada para ser aplicada como capa de revestimiento primario sobre una fibra óptica en un procedimiento según la presente invención puede ser curada por radiación. Aquí, radiación incluye radiación infrarroja, rayos visibles, radiación ultravioleta, rayos X, haces de electrones, rayos α, rayos β, rayos ν ν similares. Se prefiere la radiación visible ν la UV.

Preferentemente, la composición de resina líquida curable adecuada para ser aplicada como capa de revestimiento primario sobre una fibra óptica según la presente invención comprende un iniciador de fotopolimerización. Además, puede añadirse un fotosensibilizador según se requiera. Se dan como ejemplos de iniciador de fotopolimerización 1-hidroxiciclohexilfenil cetona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, xantona, fluorenona, benzaldehído, fluoreno, antraquinona, trifenilamina, carbazol, 3-metilacetofenona, 4-clorobenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 4,4'-diaminobenzofenona, cetona de Michler, éter propílico de benzoína, éter etílico de benzoína, cetal de bencilmetilo, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, tioxanetona, dietiltioxantona, 2-isopropiltioxantona, 2-chlorotioxantona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina y similares.

Ejemplos de productos comercialmente disponibles del iniciador de fotopolimerización incluyen IRGACURE 184, 369, 651, 500, 907, CGI1700, 1750, 1850, 819, Darocur 1116, 1173 (fabricados por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.), Lucirin LR8728 (fabricado por BASF), Ubecryl P36 (fabricado por UCB) y similares.

La cantidad de iniciador de polimerización usada puede oscilar entre 0,1 a 10% en peso y, preferentemente, entre 0,5 y 7% en peso de la cantidad total de los componentes de la composición de la resina.

Además de los componentes descritos en lo que antecede, pueden usarse diversos aditivos, como antioxidantes, absorbentes de radiación UV, fotoestabilizantes, agentes de acoplamiento a base de silano, adyuvantes del revestimiento de superficies, termoinhibidores de la polimerización, agentes niveladores, tensioactivos, colorantes, conservantes, plastificantes, lubricantes, disolventes, materiales de carga, agentes antienvejecimiento y adyuvantes de la humectabilidad en la composición de resina líquida curable de la presente invención, según se requiera. Ejemplos de antioxidantes incluyen Irganox 1010, 1035, 1076, 1222 (fabricados por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.), Antigene P, 3C, FR, Sumilizer GA-80 (fabricados por Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd.) y similares; ejemplos de absorbentes de radiación UV incluyen Tinuvin P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213 (fabricados por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.), Seesorb 102, 103, 110, 501, 202, 712, 704 (fabricados por Sypro Chemical Co., Ltd.) y similares; ejemplos de fotoestabilizantes incluyen Tinuvin 292, 144, 622LD (fabricados por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.), Sanol LS770 (fabricado por Sankyo Co., Ltd.), Sumisorb TM-061 (fabricado por Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd.) y similares; ejemplos de agentes de acoplamiento a base de silano incluyen aminopropiltrietoxisilano, mercaptopropiltrimetoxi-silano y metacriloxipropiltrimetoxisilano y productos disponibles comercialmente como SH6062, SH6030 (fabricados por Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd.) y KBE903, KBE603, KBE403 (fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.).

La viscosidad de la composición de resina líquida curable aplicada como capa de revestimiento primario sobre una fibra óptica según la presente invención está habitualmente en el intervalo de 200 a 20.000 cP, y preferentemente entre 2.000 y 15.000 cP.

Cuando se curan, las composiciones de revestimiento primario adecuadas para ser aplicadas como capa de revestimiento primario sobre una fibra óptica según la presente invención tienen típicamente un alargamiento en el punto de ruptura superior al 80%, más preferentemente de al menos el 110%, más preferentemente de al menos el 150%, pero normalmente no mayores del 400%.

Preferentemente, las composiciones adecuadas que han de ser aplicadas como una capa de revestimiento primario sobre una fibra óptica según la presente invención tendrán una velocidad de curado de 1,0 J/cm² (con un 95% de módulo máximo obtenible) o menos, más preferentemente de aproximadamente 0,7 J/cm² o menos, y más preferentemente de aproximadamente 0,5 J/cm² o menos, y lo más preferente es que sea de aproximadamente 0,4 J/cm² o menos.

10

15

35

Una fibra óptica según la invención comprende una segunda capa de material polimérico (revestimiento secundario) que está dispuesta rodeando dicho revestimiento primario. Preferentemente, el material polimérico de dicho revestimiento secundario se basa también en una composición curable por radiación. El revestimiento primario descrito en lo que antecede es entonces recubierto, a su vez, con un revestimiento secundario, de un tipo conocido en la técnica, compatible con la formulación del revestimiento primario. Por ejemplo, si el revestimiento primario tiene una base acrílica, el revestimiento secundario también tendrá, preferentemente, una base acrílica.

Típicamente, un revestimiento secundario de base acrílica comprende al menos un oligómero con grupo terminales acrilato o metacrilato, al menos un monómero diluyente acrílico y al menos un fotoiniciador.

Generalmente, el oligómero representa el 40-80% de la formación en peso. El oligómero consiste comúnmente en un acrilato de poliuretano.

El acrilato de poliuretano se prepara por reacción entre una estructura de poliol, un poliisocianato y un monómero que contiene la función acrílica.

El peso molecular de la estructura de poliol está, indicativamente, entre 500 y 6000 u.a.; puede ser por entero de tipo hidrocarburo, poliéter, poliéster, polisiloxano o fluorado, o ser una combinación de los mismos. Se prefiere la estructura de hidrocarburo y poliéter y sus combinaciones. Una estructura representativa de un poliol de poliéter puede ser, por ejemplo, óxido de politetrametileno, óxido de polimetiletrametileno, óxido de polimetileno, óxido de polimetileno, óxido de polimetileno, óxido de polipropileno, óxido de polibutileno, sus isómeros y sus mezclas. Estructuras representativas de un poliol de hidrocarburo son el polibutadieno o el poliisobutileno, completa o parcialmente hidrogenados y funcionalizados con grupos hidroxilo.

El poliisocianato puede ser de tipo aromático o alifático, tal como, por ejemplo, un poliisocianato (B), según se ha descrito previamente.

El monómero que contiene la función acrílica comprende grupos capaces de reaccionar con el grupo isociánico. Dicho monómero puede ser seleccionado, por ejemplo, entre acrilatos (C) que contienen un grupo hidroxilo, tal como se ha ilustrado previamente.

Se prepara el epoxiacrilato haciendo reaccionar el ácido acrílico con un éter de glicidilo de un alcohol, típicamente bisfenol A o bisfenol F.

El monómero diluyente representa el 20-50% de la formulación en peso, siendo su objetivo principal hacer que la formulación logre una viscosidad de aproximadamente 5 Pa·s a la temperatura de aplicación del revestimiento secundario. El monómero diluyente, que contiene la función reactiva, preferentemente de tipo acrílico, tiene una estructura compatible con la del oligómero. Se prefiere la función acrílica. El monómero diluyente puede contener una estructura de alquilo, tal como acrilato de isobornilo, diacrilato de hexano, acrilato de diciclopentadieno, triacrilato de trimetilolpropano, o aromática, tal como acrilato de nonilfeniléter, acrilato de polietilenglicol-feniléter y derivados acrílicos de bisfenol A.

Preferentemente, se añade a la composición un fotoiniciador como los ilustrados previamente. También pueden añadirse aditivos adicionales, como inhibidores que inhiban la polimerización por el efecto de la temperatura, fotoestabilizadores, agentes niveladores y promotores de desmoldeo.

Una formulación típica de un sistema reticulable para revestimientos secundarios comprende aproximadamente un 40-70% de acrilato de poliuretano, epoxiacrilato o sus mezclas, aproximadamente un 30-50% de monómero diluyente, aproximadamente un 1-5% de fotoiniciador y aproximadamente un 0,5-5% de otros aditivos.

Un ejemplo de una formulación utilizable como el revestimiento secundario de la invención es el comercializado con el nombre de DeSolite® 3471-2-136 (DSM). Las fibras obtenidas con ello pueden ser usadas ya sea como tales dentro de cables ópticos, o pueden combinarse, por ejemplo en forma de cinta, mediante la incorporación en un

revestimiento polimérico común, de un tipo conocido en la técnica (tal como Cablelite® 3287-9-53, DSM) para ser después usadas para formar un cable óptico.

Típicamente, el material polimérico que forma el revestimiento secundario tiene un módulo E' a 25°C entre aproximadamente 1000 MPa y aproximadamente 2000 MPa y una temperatura de transición vítrea (medida como se ha definido en lo que antecede) superior a aproximadamente 30°C, preferentemente superior a 40°C y más preferentemente superior a aproximadamente 50°C.

Puede producirse una fibra óptica adecuada para un procedimiento según la presente invención según las técnicas habituales de estiramiento usando, por ejemplo, un sistema como el ilustrado esquemáticamente en la Figura 6.

Este sistema, conocido comúnmente como "torre de estiramiento", comprende típicamente un horno (302) dentro del cual se coloca una preforma óptica de vidrio que ha de ser estirada. La parte inferior de dicha preforma es calentada hasta el punto de ablandamiento y estirada formando una fibra óptica (301). Después se enfría la fibra, preferentemente hasta una temperatura de al menos 60°C, preferentemente en un tubo adecuado (303) de enfriamiento del tipo descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 99/26891, y se la hace pasar a través de un dispositivo (304) de medición del diámetro. Este dispositivo está conectado, por medio de un microprocesador (313), a una polea (310) que regula la velocidad de hilado; en el caso de cualquier variación en el diámetro de la fibra, el microprocesador (313) actúa regulando la velocidad de giro de la polea (310) para mantener el diámetro de la fibra óptica constante. Luego, la fibra atraviesa un aplicador (305) del revestimiento primario que contiene la composición de revestimiento en forma líquida, y es cubierta con esta composición hasta un grosor de aproximadamente 25 µm-35 μm. Se hace pasar entonces la fibra recubierta por un horno (306) de radiación UV (o por una serie de hornos) en el que se cura el revestimiento primario. A continuación se hace pasar la fibra recubierta con el revestimiento primario curado a través de un segundo aplicador (307), en el cual es recubierta con el revestimiento secundario y luego es curada en el oportuno horno (308) de radiación UV (o una serie de hornos). De manera alternativa, la aplicación del revestimiento secundario puede efectuarse directamente sobre el revestimiento primario antes de que este haya sido curado, según la técnica de "mojado sobre mojado". En este caso, se usa un solo aplicador que permite la aplicación secuencial de las dos capas de revestimiento; por ejemplo, del tipo descrito en la patente US 4 474 830. La fibra así recubierta es curada entonces usando uno o más hornos de radiación UV similares a los usados para curar los revestimientos individuales.

Opcionalmente, de forma subsiguiente al revestimiento y al curado de este revestimiento, puede hacerse que la fibra pase a través de un dispositivo capaz de dar una torsión predeterminada a esta fibra, por ejemplo del tipo descrito en la solicitud de patente internacional WO 99/67180, con el fin de reducir el valor de la PMD ("dispersión de los modos de polarización") de esta fibra. La polea (310), situada corriente abajo de los dispositivos ilustrados previamente, controla la velocidad de hilado de la fibra. Después de esta polea de estiramiento, la fibra pasa a través de un dispositivo (311) capaz de controlar la tensión de la fibra, del tipo descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente EP 1 112 979, y es recogida finalmente en un carrete (312).

Una fibra óptica así producida puede ser utilizada en la producción de cables ópticos. La fibra puede ser usada ya sea tal cual o en forma de cintas que comprenden varias fibras combinadas entre sí por medio de un revestimiento común.

Ejemplos

5

10

15

20

25

30

40

45

La presente invención será explicada con más detalle en lo que sigue mediante ejemplos, que no se concibe que sean limitantes de la presente invención.

Composiciones de revestimiento

Se prepararon composiciones de revestimiento para ser aplicadas como revestimiento primario sobre fibras ópticas. Las composiciones para ser aplicadas como revestimiento primario sobre una fibra óptica según la invención están indicadas como Ej. 1, Ej. 2 y Ej. 3 a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de revestimiento primario curables por radiación

	Ej. 1 (% en	Ej. 2 (% en	Ej. 3 (% en
	peso)	peso)	peso)
Oligómero I	68,30	60,30	67,30
Acrilato etoxilado de nonilfenol	10,00	19,00	10,00
Tridecilacrilato	10,00	10,00	10,00
Monoacrilato sustituido de cadena alifática larga	2,00	2,00	2,00
Caprolactama de vinilo	5,00	6,00	5,00
Diacrilato etoxilado de bisfenol A	1,00	-	3,00
Triacrilato de trimetilol propano (TMPTA)	1,00	-	-
Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil fosfina	1,40	1,40	1,40

	Ej. 1 (% en	Ej. 2 (% en	Ej. 3 (% en
	peso)	peso)	peso)
Hidrocinamato de tiodietileno bis [3-(3,5-di-terc-butil-4-	0,30	0,30	0,30
hidroxifenil) propionato])			
Trimetoxisilano de γ-mercapto propilo	1,00	1,00	1,00

El oligómero I es el producto de reacción de diisocianato de isoforona (IPDI), acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), polipropilenglicol (PPG) y un poliol de poliéster basado en un ácido dímero.

Además, también se sometió a ensayo el revestimiento primario comercial comparativo DeSolite® 3471-1-129 (comp. A en la tabla 2).

El módulo de equilibrio, la Tg, la Th y el módulo en la Th para cada una de las composiciones de revestimiento primario curado anteriores fueron como se presenta en la Tabla 2 (véase la sección del procedimiento de ensayo para los detalles sobre el ensayo de DMA y la determinación de los respectivos parámetros en la curva de DMA). Las correspondientes curvas de DMA de dichas composiciones de revestimiento curado se documentan en las figuras 4A a 4C, respectivamente.

TABLA 2: Parámetros de composiciones de revestimiento primario curadas

Ej.	Tg	Th	È	E' (Th)
1	-59,1	-12,2	1,1	3,5
2	-56,6	-10,8	0,7	2,0
3	-63,2	-13,3	1,1	2,7
Comp. A	-55,1	-5,6	1,9	3,6

Preparación de fibras ópticas

10

20

25

Se fabricaron fibras ópticas monomodo estándar revestidas como se ha indicado en la sección de procedimiento de ensayo, utilizando las composiciones de revestimiento primario de los Ejemplos 1-3 o del Ejemplo comparativo A como el revestimiento primario, junto con el revestimiento secundario comercial DeSolite[®] 3471-2-136.

15 Se fabricaron las siguientes fibras ópticas monomodo estándar:

Fibra	Revestimiento primario	MAC
SMF-1	Ej. 1	8,0
SMF-1a	Ej. 1	7,9
SMF-2	Ej. 2	7,9
SMF-3	Ej. 3	8,35
SMF-A	Comp. A	8,23

Se determina el valor MAC para cada fibra como se ha indicado en la sección del procedimiento de ensayo.

Además, se fabricó una fibra óptica de dispersión no nula (NZD) utilizando el revestimiento primario del ejemplo 3 y el revestimiento secundario comercial mencionado anteriormente DeSolite[®] 3471-2-136. Se identifica a continuación esta fibra como NZD-3. Se comparó esta fibra con una fibra NZD comercial que tiene un perfil similar de índice de refracción, identificada a continuación como NZD-C.

La siguiente tabla muestra los parámetros ópticos de las fibras NZD sometidas a ensayo.

Fibra	MFD	λ _{co} (corte del cable)
NZD-3	9,6	1179
NZD-C	9,55	1203

Además, se fabricó una fibra óptica multimodo utilizando el revestimiento primario del ejemplo 3 y el revestimiento secundario comercial mencionado anteriormente DeSolite[®] 3471-2-136. Se identifica a continuación esta fibra como MMF-3. Se comparó esta fibra con una fibra multimodo comercial (fibra óptica multimodo de índice graduado, tipo 50/125 μm, código de producto 407, Draka Comteq) que será denominada MMF-B.

Ensayos de microcurvatura

Se documentan los resultados del ensayo de microcurvatura (véanse los detalles en la sección de los procedimientos de ensayo) sobre fibras ópticas monomodo, sobre fibras NZD y sobre fibras ópticas multimodo en las siguientes tablas 3, 4 y 5, respectivamente.

Tabla 3: Microcurvatura en fibras monomodo

	Sensibilidad a la microcurvatura (dB/km)/(g/mm)			
Fibra	-30°C	+22°C	+60°C	
SMF-1	0,75	0,4	1,6	
SMF-1a	0,45	0,31	1,5	
SMF-2	0,4	0,2	1,3	
SMF-3	0,5	0,3	1,6	
SMF-A	1,6	1,4	2,6	

Tabla 4: Microcurvatura en fibras NZD

	Sensibilidad a la microcurvatura (dB/km)/(g/mm)			
Fibra	-30°C	+22°C	+60°C	
NZD-3	2,6	1,9	4,6	
NZD-C	14,5	2,3	4,9	

Tabla 5: Microcurvatura en fibras multimodo

	Sensibilidad a la microcurvatura (dB/km)/(g/mm)			
Fibra	-30°C	+22°C	+60°C	
MMF-3	16,9	11,4	11,2	
MMF-B	33,9	26,1	16,9	

Según muestran los anteriores resultados, al utilizar el procedimiento según la invención, es posible reducir las pérdidas de atenuación causadas por el fenómeno de la microcurvatura en una fibra óptica, a temperaturas operativas tanto bajas como altas.

Procedimientos de ensayo y procedimientos de fabricación

Curado de los revestimientos primarios para el ensayo mecánico (preparación de muestras)

Se efectuó una deposición, sobre una placa de vidrio, del material que iba a ser sometido a ensayo y fue curado usando un procesador UV en atmósfera inerte (con una dosis de radiación UV de 1 J/cm², lámpara D de fusión, medida con radiómetro EIT Uvicure o International Light IL 390 B). La película curada fue acondicionada a 23±2°C y 50±5% de HR durante un mínimo de 16 horas antes del ensayo.

De la película curada se cortaron un mínimo de 6 especímenes de ensayo que tenían una anchura de 12,7 mm y una longitud de 12,5 cm.

Ensayo mecánico dinámico

20 El ensayo de DMA se llevó a cabo con tensión según la metodología siguiente.

Se midieron muestras de ensayo de las composiciones de revestimiento curado de los Ejemplos 1-3 y del experimento comparativo A usando un analizador de sólidos Rheometrics (RSA-11) equipado con:

- 1) un ordenador personal dotado de un sistema operativo Windows y que tiene cargado un soporte lógico RSI Orchestrator® (versión V.6.4.1), y
- 2) un sistema controlador de nitrógeno líquido para la operación a baja temperatura.

Se prepararon las muestras de ensayo depositando una película del material, que tenía un grosor en el intervalo de 0,02 mm a 0,4 mm, sobre una placa de vidrio. La película de muestra fue curada usando un procesador UV. Se cortó una muestra de aproximadamente 35 mm de longitud y aproximadamente 12 mm de anchura de una zona libre de defectos de la película curada. Para las películas blandas, que tienden a tener superficies pegajosas, se usó un aplicador con punta de algodón para recubrir la muestra cortada con polvos talco.

Se midió el grosor de la película de la muestra en cinco o más emplazamientos en toda su longitud. Se calculó el grosor medio de la película con una precisión de ±0,001 mm. El grosor no puede variar en más de 0,01 mm en esta longitud. Se tomó otra muestra si no se satisfacía esta condición. La anchura de la muestra fue medida en dos o más emplazamientos, y el valor medio fue calculado con una precisión de ±0,1 mm.

5

10

15

30

Se introdujo en el instrumento la geometría de la muestra. El campo longitud fue fijado a un valor de 23,2 mm y los valores medidos de la anchura y el grosor del espécimen de la muestra fueron introducidos en los campos apropiados.

Antes de efectuar el barrido de temperaturas, se eliminó la humedad de las muestras de ensayo sometiendo las muestras de ensayo a una temperatura de 80°C en una atmósfera de nitrógeno durante 5 minutos. El barrido de temperatura usado incluyó el enfriamiento de las muestras de ensayo hasta aproximadamente -60°C o aproximadamente -90°C y aumentar la temperatura a razón de aproximadamente 2°C/minuto hasta que la temperatura alcanzase de aproximadamente 100°C a aproximadamente 120°C. La frecuencia de ensayo usada fue de 1,0 radianes/segundo. En una medición de DMTA, que es una medición dinámica, se miden los módulos siguientes: el módulo E' de almacenamiento (también denominado módulo elástico) y el módulo E' de pérdida (también denominado módulo viscoso). El menor valor del módulo E' de almacenamiento en la curva de DMTA en el intervalo de temperaturas entre 10 y 100°C medido a una frecuencia de 1,0 radianes/segundo en las condiciones descritas en detalle en lo que antecede es tomado como el módulo de equilibrio del revestimiento.

Las correspondientes curvas de DMA se documentan en las figuras 4a a 4c (ejemplos 1-3, respectivamente) y la fig. 5 (Ej. comp. A).

Determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg) y de la temperatura de endurecimiento (Th)

Con base en el respectivo trazado de DMA de cada material de revestimiento primario curado, se determinaron la Tg, la Th y el módulo a la Th del material según se ha mencionado en la parte descriptiva.

Así, con referencia a la fig. 2, la Tg es determinada por el punto de intersección de la línea A con la línea D. La línea

A se determina interpolando los puntos de la curva de DMA en la zona de meseta del estado vítreo de la manera
siguiente. En primer lugar, se calcula el valor de la mediana de log E' en la zona entre -60°C y -80°C. Se determina
entonces la línea A como la línea horizontal (paralela al eje x) que pasa a través de dicho valor de log E'. Se
determina la línea D como la tangente al punto de inflexión de la curva de DMA en la porción oblicua "d" de dicha
curva. El punto de inflexión y la inclinación de la tangente en ese punto pueden determinarse por medio de la
primera derivada de la curva de DMA; la abscisa del punto mínimo de la curva derivada da la respectiva abscisa del
punto de inflexión en la curva de DMA, mientras que la ordenada da la inclinación (coeficiente angular) de la línea
tangente en dicho punto de inflexión. La curva derivada se determinó calculando la derivada de cada punto
experimental de la curva de DMA y ajustando luego estos puntos por medio de una curva polinómica de sexto grado
en el intervalo de +20/-40°C alrededor de los puntos mínimos calculados de la derivada.

De manera similar, también se determinó la Th como el punto de intersección de la línea B con la línea D (véase la fig. 1). La línea D es como se ha determinado en lo que antecede, mientras que la línea B se determina interpolando los puntos de la curva de DMA en la zona de la meseta del estado gomoso de la siguiente manera. En primer lugar, se calcula el valor de la mediana de log E' en la zona entre 20°C y 40°C. Después se determina la línea B como la línea horizontal (paralela al eje x) que pasa a través de dicho valor de la mediana de log E'.

35 Fabricación de fibras ópticas

5

10

15

40

Todas las fibras ópticas usadas en la presente sección experimental fueron fabricadas según técnicas estándar de estiramiento aplicando una composición de primer revestimiento (primario) sobre la fibra óptica estirada, curando dicha composición de revestimiento y, subsiguientemente, aplicando la capa de revestimiento secundario y curándola. La fibra es estirada a una velocidad de aproximadamente 20 m/s y el grado de curado de las capas de revestimiento es de al menos el 90%. El grado de curado se determina por medio de la técnica MICRO-FTIR determinando el porcentaje de instauraciones de acrilato que ha hecho reacción en la resina reticulada final con respecto a la composición fotocurable inicial (por ejemplo, según se describe en el documento WO 98/50317).

Ensayos de microcurvatura

Los efectos de la microcurvatura en las fibras ópticas fueron determinados por medio del "procedimiento de tambor expansible", según se describe, por ejemplo, en G. Grasso y F. Meli "Microbending losses of cabled single-mode fibers", ECOC '88, pp. 526ss, o según se define por el estándar 62221 de IEC (Optical fibers - Measurement methods - Microbending sensitivity - Method A, Expandable drum; octubre de 2001). El ensayo se lleva a cabo enrollando una longitud de 100 m de fibra con una tensión de 55 g en una bobina metálica expansible de 300 mm de diámetro, revestida con material áspero (3M Imperial® de calidad PSA de 40 um).

- La bobina está conectada con un ordenador personal que controla:
 - la expansión de la bobina (en términos de variación de la longitud de la fibra); y
 - la pérdida de transmisión de la fibra.

A continuación, la bobina se expande gradualmente mientras se monitoriza la pérdida de transmisión de la fibra en función de la deformación de la fibra.

ES 2 537 295 T3

La presión ejercida sobre la fibra se calcula a partir del alargamiento de la fibra por medio de la fórmula siguiente:

$$p = \frac{EA\varepsilon}{R}$$

en la que E es el módulo elástico del vidrio, A el área de la fibra recubierta y R el radio de la bobina.

Para cada fibra óptica, el MAC se determinó como sigue:

$$MAC = \frac{MFD}{\lambda_{co}}$$

determinándose el MFD (diámetro de campo modal según la definición de Petermann) a 1550 nm y λ_{co} (corte lambda de fibra - 2 m de longitud) según el estándar ITUT G650.

El corte lambda de cable (para fibras NZD) fue determinado según ITUT G650.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de control de las pérdidas de atenuación causadas por microcurvatura en la señal transmitida por una fibra óptica que comprende una porción interna de vidrio, que comprende:

5

10

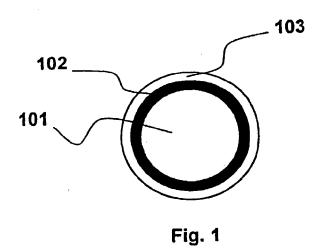
15

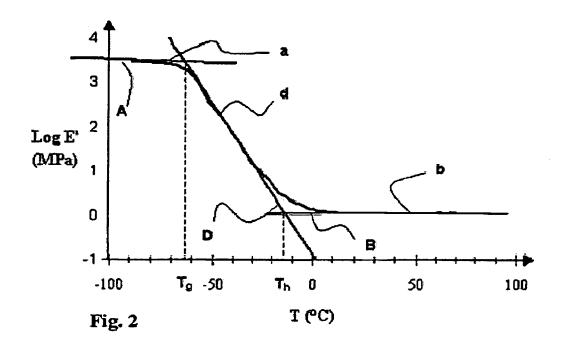
20

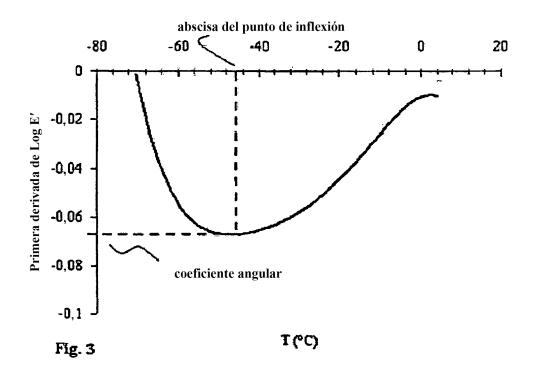
35

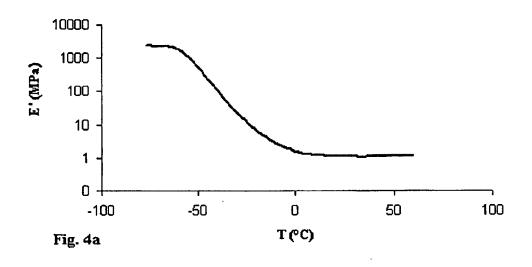
- a) determinar una temperatura de endurecimiento de un primer material polimérico en una curva de análisis mecánico dinámico (DMA) intersectando una línea tangente al punto de inflexión de la curva de DMA con una línea determinada por interpolación de los puntos de la curva de DMA en una zona de meseta de un estado gomoso;
- b) determinar un módulo de tracción de equilibrio de dicho primer material polimérico como el valor menor de un módulo E' de almacenamiento en dicha curva de DMA en un intervalo de temperaturas entre 10 y 100°C, obteniéndose dicha curva de DMA midiendo con una frecuencia de 1,0 radianes/segundo el módulo E' de almacenamiento de muestras de ensayo con una longitud de aproximadamente 35 mm, una anchura de aproximadamente 12 mm y que tienen un grosor en el intervalo de 0,02 mm a 0,4 mm, durante un barrido de temperaturas que incluye: enfriar las muestras de ensayo hasta aproximadamente -60°C o aproximadamente -90°C y aumentar la temperatura a aproximadamente 2°C/minuto hasta que se alcanza una temperatura entre 100°C y 120°C;
- c) seleccionar un primer material polimérico que tiene una temperatura de endurecimiento inferior a -10°C y un módulo de tracción de equilibrio inferior a 1,3 MPa según se ha determinado anteriormente;
- d) proporcionar una primera capa de revestimiento de dicho primer material polimérico seleccionado para rodear dicha porción de vidrio; y
- e) proporcionar una segunda capa de revestimiento de un segundo material polimérico para rodear dicha primera capa de revestimiento.
- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho módulo de tracción de equilibrio no es inferior a 0,5 MPa.
- 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha temperatura de endurecimiento es inferior a -12°C.
- **4.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho primer material polimérico tiene una temperatura de transición vítrea no superior a -30°C.
 - **5.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho primer material polimérico tiene una temperatura de transición vítrea no superior a -40°C.
- **6.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho primer material polimérico tiene una temperatura de transición vítrea no superior a -50°C.
 - 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho primer material polimérico tiene:
 - d) una temperatura de endurecimiento Th desde -10°C hasta -20°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 5,0 MPa; o
 - e) una temperatura de endurecimiento Th desde -20°C hasta -30°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 20.0 MPa: o
 - f) una temperatura de endurecimiento Th inferior a -30°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 70,0 MPa.
 - 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho primer material polimérico tiene:
 - a) una temperatura de endurecimiento Th desde -10°C hasta -20°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 4.0 MPa; o
 - b) una temperatura de endurecimiento Th desde -20°C hasta -30°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 15,0 MPa; o
 - c) una temperatura de endurecimiento Th inferior a -30°C y un módulo medido a dicha Th inferior a 50,0 MPa.
- **9.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho segundo material polimérico tiene un módulo E' a 25°C desde 1000 MPa hasta 2000 MPa.
 - **10.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho segundo material polimérico tiene una temperatura de transición vítrea superior a 30°C.
- **11.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho segundo material polimérico tiene una temperatura de transición vítrea superior a 40°C.
 - **12.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho segundo material polimérico tiene una temperatura de transición vítrea superior a 50°C.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se obtiene dicho primer material polimérico curando una composición curable por radiación que comprende un oligómero curable por radiación que comprende una cadena principal derivada de polipropilenglicol y un poliol de poliéster basado en un ácido dímero.









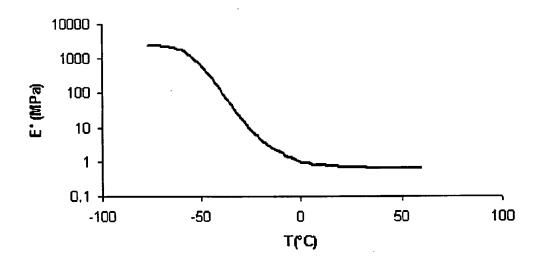
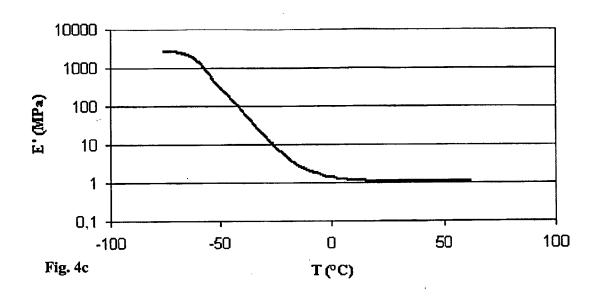
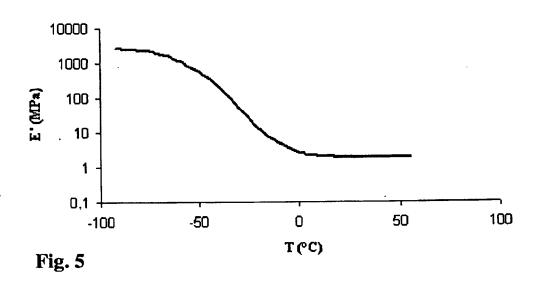


Fig. 4b





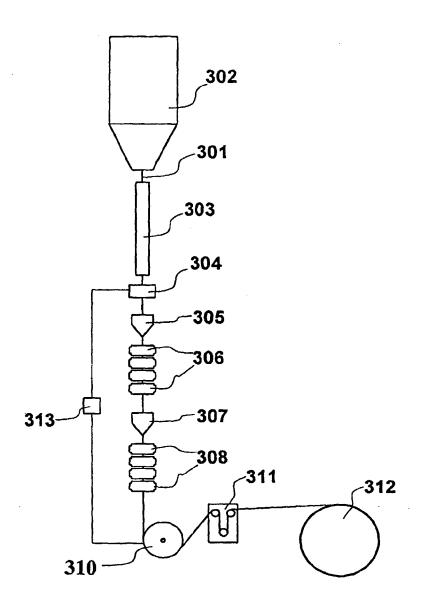
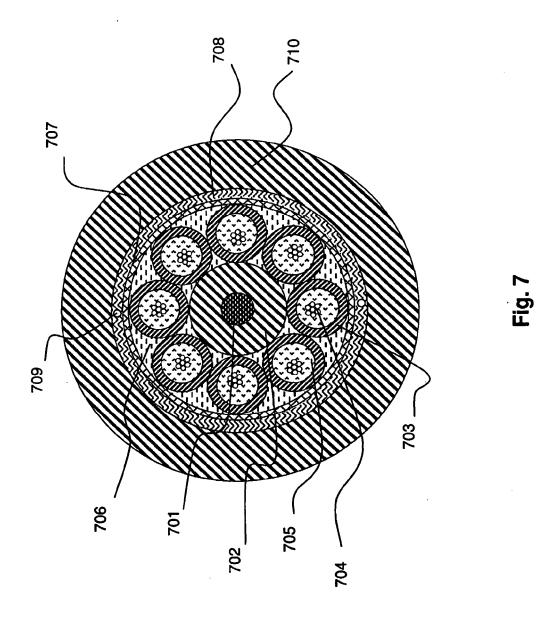


Fig. 6



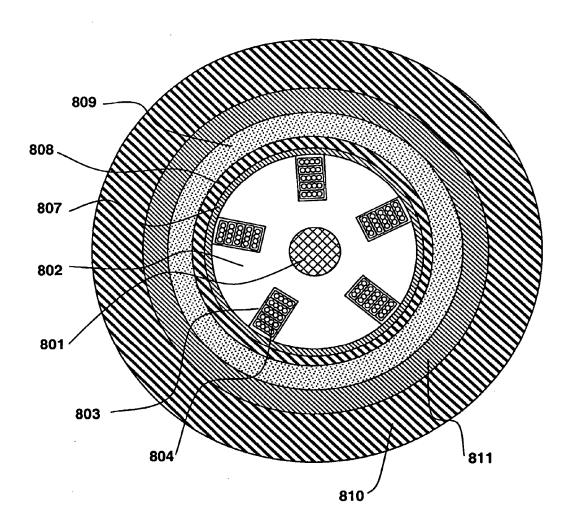


Fig. 8

