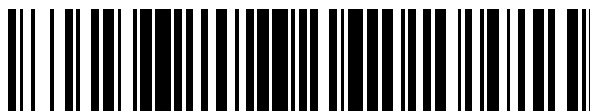


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 319**

51 Int. Cl.:

**C03C 25/10** (2006.01)

**C08F 2/48** (2006.01)

**C09D 4/00** (2006.01)

**C08F 2/50** (2006.01)

**C08F 290/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2004 PCT/EP2004/051851**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2005 WO05021457**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2004 E 04766550 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 1658245**

54 Título: **Recubrimientos de fibra óptica**

30 Prioridad:

**29.08.2003 US 498848 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.03.2018**

73 Titular/es:

**IGM GROUP B.V. (100.0%)**

**Gompenstraat 49**

**5145 RM Waalwijk, NL**

72 Inventor/es:

**SITZMANN, EUGENE VALENTINE;**

**WOLF, JEAN-PIERRE;**

**BRAMER, DAVID y**

**LOSAPIO, GREG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 660 319 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Recubrimientos de fibra óptica

5 La presente invención está dirigida a composiciones de recubrimientos de fibra óptica que comprenden mezclas particulares de fotoiniciadores en las que al menos uno de los fotoiniciadores es de la clase de óxido de bisacilfosfina.

10 Los fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.136.880; 6,103,453; 6.251.963; 6.486.228; 6.284.813; 6.361.925; 5,942,290; 6.020.528, y en el documento WO 02/081396. El documento US-A-6136880 se refiere a una composición curable por radiación para recubrimientos de fibra óptica que comprende un oligómero (A) curable por radiación, al menos un diluyente (B) de monómero curable por radiación y una cantidad efectiva de al menos un fotoiniciador (C) que es un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina que tiene un grupo aromático en el átomo de fósforo. El documento WO03/046017-A se refiere a formulaciones de recubrimiento fotocurables que se fotocuran eficazmente empleando una combinación de fotoiniciadores de  $\alpha$ -hidroxicetona y óxido de bisacilfosfina. El documento US 2001/0036978 A1 describe composiciones fotoiniciadoras de óxidos de mono y bisacilfosfina.

15 Se ha encontrado que ciertas mezclas de fotoiniciadores (PI) son muy adecuadas para aplicaciones de recubrimientos de fibra óptica. Tanto en los recubrimientos de acrilato de fibra óptica primarios como secundarios, las presentes mezclas de PI proporcionan una velocidad fotográfica rápida, color muy bajo y fotoblanqueo rápido; las mezclas de PI exhiben baja volatilidad, alta estabilidad de vida útil y alta compatibilidad con resinas y monómeros. Las mezclas de PI son, por ejemplo, líquidas y fáciles de usar.

20 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento de fibra óptica que comprende

al menos un compuesto polimerizable etilénicamente insaturado y

una mezcla de fotoiniciador líquido puro, en donde la mezcla líquida consiste esencialmente en

(c) al menos un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina y

25 (d) al menos un fotoiniciador de óxido de monoacilfosfina y

(e) al menos un fotoiniciador de  $\alpha$ -hidroxicetona en el que la relación (c):(d):(e) peso:peso:peso está entre 3:1:14 a 4:1:16,

donde el fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina;

donde el fotoiniciador de óxido de monoacilfosfina es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletóxifenilfosfina; y

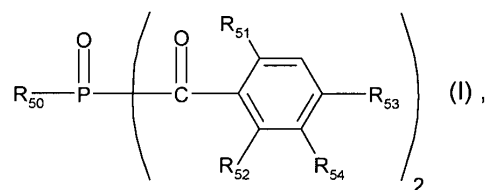
30 el fotoiniciador de  $\alpha$ -hidroxicetona es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona.

35 Las mezclas de PI de la invención son "puras", es decir, no contienen otros componentes tales como disolventes u otros diluyentes. Las mezclas de PI pueden contener otros aditivos, tales como antioxidantes, adyuvantes de flujo, agentes de acoplamiento de silano, promotores de adhesión y similares. Sin embargo, de acuerdo con esta invención, las mezclas de PI son normalmente puras. Las mezclas puras de PI son líquidas fáciles de manejar con baja viscosidad. Es decir, las mezclas de IP "consisten esencialmente" o "consisten" solo en (c), (d) y (e).

La preparación de las mezclas de PI se lleva a cabo, por ejemplo, mezclando, triturando, fundiendo o disolviendo los componentes individuales, siendo posible que los componentes líquidos actúen como disolventes para los compañeros de combinación.

40 Los fotoiniciadores de  $\alpha$ -hidroxicetona y óxido de monoacilfosfina y de óxido de bisacilfosfina de esta invención son conocidos y se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.942.290; 5.534.559 y 6.020.528, cuyas divulgaciones relevantes se incorporan aquí por referencia.

En este documento se describen también fotoiniciadores de óxido de bisacilfosfina de la fórmula I



en la que

R<sub>50</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ciclohexilo o fenilo que no está sustituido o está sustituido con 1 a 4 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, R<sub>51</sub> y R<sub>52</sub> son cada uno independientemente del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o halógeno,

5 R<sub>53</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, y

R<sub>54</sub> es hidrógeno o metilo.

Por ejemplo, R<sub>50</sub> es alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, ciclohexilo o fenilo que no está sustituido o está sustituido con 1 a 4 alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

10 Otro ejemplo es cuando R<sub>50</sub> es alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, ciclohexilo o fenilo que no está sustituido o está sustituido en las posiciones 2, 3, 4, 2,4, 2,5 o 2,6 por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Por ejemplo, R<sub>50</sub> es alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, ciclohexilo o fenilo, R<sub>51</sub> y R<sub>52</sub> son cada uno independientemente del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y R<sub>53</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

Por ejemplo, R<sub>51</sub> y R<sub>52</sub> son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sub>53</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Otro ejemplo es donde R<sub>51</sub> y R<sub>52</sub> son metilo o metoxi y R<sub>53</sub> es hidrógeno o metilo.

15 Por ejemplo, R<sub>51</sub>, R<sub>52</sub> y R<sub>53</sub> son metilo.

Otro ejemplo es donde R<sub>51</sub>, R<sub>52</sub> y R<sub>53</sub> son metilo y R<sub>54</sub> es hidrógeno.

Otro ejemplo es donde R<sub>50</sub> es alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>.

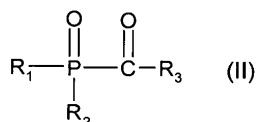
Por ejemplo, R<sub>51</sub> y R<sub>52</sub> son metoxi, R<sub>53</sub> y R<sub>54</sub> son hidrógeno y R<sub>50</sub> es isooctilo (2,4,4-trimetilpentilo).

Por ejemplo, R<sub>50</sub> es isobutilo.

20 Por ejemplo, R<sub>50</sub> es fenilo.

El fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina de la invención es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (CAS # 162881-26-7).

Se describen en la presente memoria otros fotoiniciadores de óxido de monoacilfosfina de fórmula II



25 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientemente uno de otro, son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, bencilo, fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cuatro veces por halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y/o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, o son ciclohexilo o un grupo -COR<sub>3</sub>, o

R<sub>1</sub> es -OR<sub>4</sub>,

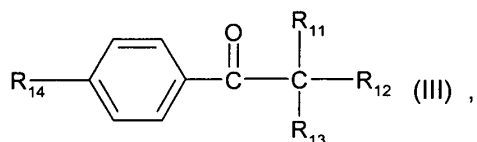
30 R<sub>3</sub> es fenilo que está sin sustituir o sustituido de una a cuatro veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y/o halógeno, y

R<sub>4</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo o bencilo.

Por ejemplo, R<sub>1</sub> es -OR<sub>4</sub>.

Por ejemplo, R<sub>2</sub> es fenilo que está sin sustituir o sustituido de una a cuatro veces por halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y/o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

5 Por ejemplo, R<sub>3</sub> es fenilo que está sin sustituir o sustituido de una a cuatro veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. El óxido de monoacilfosfina de la invención es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletofenilfosfina (CAS # 84434-11-7). Los fotoiniciadores de α-hidroxicetona tienen la fórmula III



en la que

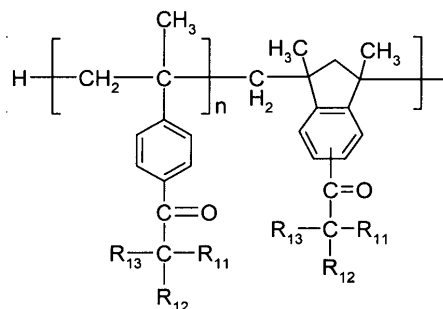
10 R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, OSiR<sub>16</sub>(R<sub>17</sub>)<sub>2</sub> o -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o

R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo de ciclohexilo,

q es un número del 1 al 20,

R<sub>13</sub> es OH, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> o -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

R<sub>14</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OR<sub>15</sub>, un grupo CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-, CH<sub>2</sub>=CH- o es



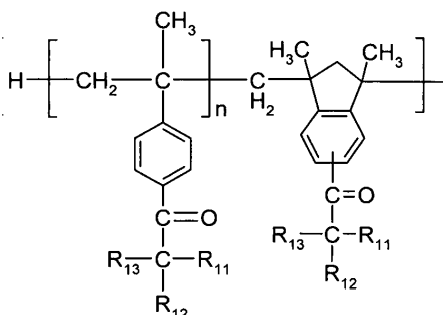
15

n es un número del 0 al 10,

R<sub>15</sub> es hidrógeno, -COCH=CH<sub>2</sub> o -COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, y

R<sub>16</sub> y R<sub>17</sub> independientemente entre sí son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo.

20 fotoiniciadores de α-hidroxicetona que también se describen en la presente memoria son aquellos en los que R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo o R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo de ciclohexilo, R<sub>13</sub> es OH, y R<sub>14</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sub>15</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -CH=CH<sub>2</sub> o es



en la que n es un número de 0 a 10.

Por ejemplo, los fotoiniciadores de  $\alpha$ -hidroxicetona son aquellos en los que  $R_{11}$  y  $R_{12}$  independientemente uno del otro, son metilo o etilo o  $R_{11}$  y  $R_{12}$ , junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo de ciclohexilo,  $R_{13}$  es hidrógeno y  $R_{14}$  es hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alcoxi  $C_1$ - $C_4$  o  $-OCH_2CH_2OH$ .

5 Por ejemplo, los fotoiniciadores de  $\alpha$ -hidroxicetona son  $\alpha$ -hidroxiciclohexil fenil cetona,

2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona,

2-hidroxi-2-metil-1-(4-isopropilfenil)propanona,

2-hidroxi-2-metil-1-(4-dodecilfenil)propanona y

2-hidroxi-2-metil-1-[(2-hidroxietoxi)fenil]propanona.

10 El fotoiniciador de  $\alpha$ -hidroxicetona de la invención es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona.

El alquilo de cadena lineal o ramificada es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, isooctilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo o dodecilo. Del mismo modo, alcoxi o alquiltio son de las mismas cadenas lineales o ramificadas.

15 La mezcla de PI de la invención es una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (CAS # 7473-98-5) en relaciones en peso de, por ejemplo, aproximadamente 3:1:15 o 3:1:16 de 4:1:15 o 4:1:16.

20 Los recubrimientos en este documento se refieren a recubrimientos primario interior, primario exterior y simple, materiales de matriz, tintas (para aplicación a fibras ópticas recubiertas) y materiales de cableado (agrupamiento). Los recubrimientos se preparan a partir de composiciones curables por radiación que comprenden, por ejemplo, al menos un oligómero curable por radiación, posiblemente al menos un diluyente de monómero curable por radiación, al menos una mezcla de PI y otros aditivos.

Los compuestos polimerizables etilénicamente insaturados son oligómeros curables por radiación y/o monómeros curables por radiación.

25 La mezcla de PI está presente en las composiciones curables por radiación desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 10% en peso, con base en el peso de la composición. Por ejemplo, la mezcla de PI está presente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 8%, aproximadamente 1 hasta aproximadamente 7%, o aproximadamente 2, 3, 4, 5 o 6% en peso con base en el peso de la composición curable por radiación.

Los presentes componentes fotoiniciadores se pueden añadir a las composiciones curables por separado o como una mezcla.

30 Por ejemplo, esta invención se refiere a mezclas de PI que son "prefabricadas" antes de añadirlas a las composiciones curables.

35 En general, las fibras ópticas se recubren con capas protectoras directamente después de su producción. La fibra de vidrio se extrae y luego se aplican uno o más recubrimientos a la fibra de vidrio. Normalmente, se aplican una, dos o tres capas, el recubrimiento superior, por ejemplo, es coloreada ("capa de tinta o recubrimiento de tinta"). Además, varias fibras ópticas así recubiertas se pueden juntar para formar un haz y se recubren todas juntas, es decir, el cableado de las fibras. Las presentes composiciones son adecuadas para cualquiera de estos recubrimientos, que tienen que ser suficientemente blandas en un amplio intervalo de temperatura, tener buena resistencia a la tracción y tenacidad y características de curado rápido con UV.

40 Los recubrimientos de fibra óptica son, por ejemplo, recubrimientos de acrilato de uretano transparente de doble capa. Tanto el recubrimiento primario como el secundario se aplican, por ejemplo, hasta un espesor de aproximadamente 1,25 milésimas de pulgada (aproximadamente 25  $\mu$ ).

45 Cada uno de los recubrimientos, primario interno (normalmente un recubrimiento blando), primario o secundario externo (habitualmente un recubrimiento más duro que el recubrimiento interno), terciario o el recubrimiento del cableado, puede comprender al menos un oligómero curable por radiación, posiblemente al menos un diluyente monomérico curable por radiación, la mezcla de PI y otros aditivos.

Las composiciones adecuadas de recubrimiento de fibra óptica se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.136.880; 6,187,835; 6.350.790; 6.197.422 y 6.362.249, cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia.

5 En general, todos los oligómeros curables por radiación son adecuados. Por ejemplo, oligómeros con un peso molecular de al menos 500, por ejemplo 500-10.000, 700-10.000, 1.000-8.000 o 1.000-7.000, por ejemplo, oligómeros de uretano, que contienen al menos un grupo insaturado. Por ejemplo, el oligómero curable por radiación tiene dos grupos funcionales terminales. El recubrimiento puede contener no solo un oligómero específico, sino también mezclas de diferentes oligómeros. La preparación de oligómeros adecuados es conocida por los expertos en la técnica y, por ejemplo, se publica en la patente de Estados Unidos No. 6.136.880, incorporada aquí como referencia.

15 El monómero curable por radiación puede usarse de una forma para controlar la viscosidad de la formulación de recubrimiento. Por consiguiente, se puede emplear un monómero de baja viscosidad con al menos un grupo funcional capaz de polimerización iniciada por luz. La cantidad, por ejemplo, se elige para ajustar la viscosidad en un intervalo de 1.000 a 10.000 mPas, es decir, usualmente por ejemplo de 10-90, o 10-80% en peso. El grupo funcional del diluyente monomérico es, por ejemplo, el mismo que el del componente oligomérico, por ejemplo, una función acrilato o éter vinílico y una unidad estructural alquilo o poliéter superior. Ejemplos de diluyentes monoméricos adecuados para composiciones de recubrimiento para fibras ópticas se publican en la patente de Estados Unidos No. 6.136.880.

20 En los recubrimientos primarios se usan preferiblemente monómeros que tienen una función acrilato o vinil éter y una unidad estructural poliéter de 4 a 20 átomos de carbono. Se dan ejemplos específicos en la patente de Estados Unidos No. 6.136.880.

Las composiciones también pueden comprender un poli(siloxano) como se describe en la patente de Estados Unidos No. 5.595.820 para mejorar las propiedades adhesivas de la formulación sobre el sustrato de fibra óptica de vidrio.

25 Las composiciones de recubrimiento generalmente también comprenden aditivos adicionales, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz y/o absorbentes de UV, por ejemplo IRGANOX® 1035, 1010, 1076, 1222, TINUVIN® P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD (todos proporcionados por Ciba Specialty Chemicals), ANTIGENE® P, 3C, FR, GA-80, SUMISORB® TM-061 (proporcionados por Sumitomo Chemical Industries Co.), SEESORB® 102, 103, 501, 202, 712, 704 (proporcionados por Sypro Chemical Co., Ltd.), SANOL® LS770 (proporcionado por Sankyo Co. Ltd.), para evitar la coloración de la capa, en particular durante el procesamiento, y para mejorar la estabilidad de la capa curada. Particularmente interesantes son las combinaciones de estabilizantes de derivados de piperidina impedidos (HALS) y compuestos de fenol impedidos, por ejemplo, una combinación de IRGANOX® 1035 y TINUVIN® 292, por ejemplo, en una proporción de 1:1. Además, los aditivos son, por ejemplo, agentes humectantes y otros aditivos que tienen un efecto sobre las propiedades reológicas del recubrimiento. También se pueden agregar aminas, por ejemplo, dietilamina. Otros ejemplos de aditivos para composiciones para el recubrimiento de fibras ópticas son agentes de acoplamiento de silano, por ejemplo,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, SH6062, SH6030 (proporcionados por Toray-Dow Corning Silcone Co., Ltd.), KBE 903, KBE 603, KBE 403 (proporcionados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.). Con el fin de evitar la coloración de los recubrimientos, las composiciones también pueden comprender aditivos fluorescentes o abrillantadores ópticos, como, por ejemplo, UVITEX® OB, proporcionado por Ciba Specialty Chemicals. Se pueden emplear estabilizadores de luz tales como los absorbentes de luz ultravioleta de hidroxifenilbenzotriazol y tris-aril-s-triazina.

Las formulaciones, para mejorar las propiedades de los fotoiniciadores, también pueden comprender compuestos sensibilizadores, por ejemplo, aminas.

45 Los recubrimientos se aplican ya sea "húmedo sobre seco" o "húmedo sobre húmedo". En el primer caso, después de la aplicación del recubrimiento primario, se lleva a cabo una etapa de curado mediante irradiación con luz UV antes de la aplicación del segundo recubrimiento. En el segundo caso, ambos recubrimientos se aplican y se curan juntos mediante irradiación con luz UV.

50 El curado con irradiación UV en esta aplicación normalmente tiene lugar en una atmósfera de nitrógeno. En general, todas las fuentes de radiación generalmente empleadas en la técnica de fotocurado se pueden usar para el curado de recubrimientos de fibra óptica. Estas son, por ejemplo, las fuentes de radiación enumeradas a continuación. En general, se utilizan lámparas de mercurio de presión media y/o lámparas Fusion D. También las luces de flash son adecuadas. Es evidente que la emisión de las lámparas corresponde con la absorción del fotoiniciador o la mezcla de fotoiniciadores que se utiliza. Las composiciones de recubrimiento de fibra óptica también se pueden curar mediante irradiación con un haz de electrones, en particular con haces de electrones de baja potencia.

Para distinguir diferentes fibras en un montaje, las fibras se pueden cubrir con un tercer recubrimiento coloreado ("recubrimiento de tinta"). Las composiciones utilizadas para este recubrimiento además de los componentes polimerizables y el fotoiniciador comprenden un pigmento o colorante. Ejemplos de pigmentos adecuados para recubrimientos de fibra óptica son pigmentos inorgánicos, tales como por ejemplo dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, sulfato de bario, silicato de aluminio, silicato de calcio, negro de humo, óxido de hierro negro, negro de cromito de cobre, óxidos de hierro, verdes de óxido de cromo, azul hierro, verde cromo, violeta (por ejemplo, violeta de manganeso, fosfato de cobalto,  $\text{CoLiPO}_4$ ), cromatos de plomo, molibdatos de plomo, titanato de cadmio y pigmentos nacarados y metálicos, así como pigmentos orgánicos, tales como pigmentos monoazo, pigmentos diazo, pigmentos de condensación diazo, pigmentos de quinacridona, violeta de dioxazina, pigmentos de tina, pigmentos de perileno, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de ftalocianina y tetracloroisoidolinonas. Ejemplos de pigmentos adecuados son negro de humo para un recubrimiento negro, dióxido de titanio para un recubrimiento blanco, pigmentos a base de amarillo de diarilida o diazo para recubrimientos amarillos, azul de ftalocianina y otras ftalocianinas para recubrimientos azules, rojo antraquinona, rojo naftol, pigmentos basados en monazo, pigmentos de quinacridona, antraquinona y perilenos para recubrimientos rojos, pigmentos a base de verde de ftalocianina y nitrosos para recubrimientos verdes, pigmentos con base en monazo y diazo, pigmentos de quinacridona, antraquinonas y perilenos para recubrimientos de color naranja, y violeta de quinacridona, pigmentos de colorante básico y pigmentos basados en carbazol dioxazina para recubrimientos violetas. La persona experta en la técnica es consciente de formular y combinar pigmentos adicionales adecuados si se necesitan recubrimientos aún más coloreados, tales como agua, marrón, gris, rosa, etc.

El tamaño medio de partícula de los pigmentos habitualmente es de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  o menos. El tamaño de los pigmentos comerciales se puede reducir mediante molienda, si es necesario. Los pigmentos, por ejemplo, se pueden añadir a la formulación en forma de una dispersión con el fin de simplificar la mezcla con los otros ingredientes de la formulación. Los pigmentos se dispersan, por ejemplo, en un líquido de baja viscosidad, por ejemplo, un diluyente reactivo. Se prefiere el uso de pigmentos orgánicos. Las cantidades adecuadas para el pigmento en el recubrimiento de tinta son, por ejemplo, 1-20, 1-15, preferiblemente 1-10% en peso.

El recubrimiento de tinta en general también comprende un lubricante para proporcionar propiedades mejoradas a la ruptura de la fibra óptica recubierta individual desde la matriz. Ejemplos de tales lubricantes son siliconas, aceites fluorocarbonados o resinas y similares, preferiblemente un aceite de silicona o un compuesto de silicona con adición de grupos funcionales, por ejemplo, se utiliza diacrilato de silicona.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención son además adecuadas como material de matriz para un montaje de fibras ópticas recubiertas. Es decir, varias de las fibras recubiertas primarias, secundarias (y en algunos casos terciarias), por ejemplo, en la tercera capa que se diferencian por diferentes colores, se ensamblan en una matriz.

El recubrimiento de un montaje además de los aditivos mencionados anteriormente también puede contener agentes de liberación para permitir un fácil acceso a las fibras individuales durante la instalación de los cables de fibra óptica.

Ejemplos de tales agentes de liberación son teflón, siliconas, acrilatos de silicio, aceites o resinas de fluorocarbono y similares. Los agentes de liberación se agregan adecuadamente en una cantidad de 0,5-20% en peso. Ejemplos de recubrimientos de tinta y materiales de matriz para fibras ópticas recubiertas se presentan en las patentes de Estados Unidos Nos. 6.197.422, 6.130.980 y el documento EP 614099, incorporados aquí por referencia.

Las presentes mezclas de PI también son útiles para compuestos y capas de gel.

Las mezclas de PI usadas en los siguientes ejemplos son:

Mezcla 1 de PI (no de acuerdo con la invención): una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletóxifenilfosfina (CAS # 84434-11-7) en una relación peso:peso de 1:9;

45 Mezcla 2 de PI (de la invención): una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletóxifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona en una relación en peso de 3,5:1,0:15,5;

Mezcla 3 de PI (no de acuerdo con la invención): una mezcla de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona en una relación en peso de 1:4.

#### **Ejemplo 1:** Preparación de un recubrimiento primario

50 Se prepara la siguiente mezcla:

55 partes de oligómero de acrilato de uretano alifático

42 partes de acrilato de oxiglicidilo alifático

3 partes de mezcla de PI

1 parte de antioxidante de sulfuro fenólico impedido

- 5 La mezcla se aplica a una placa de vidrio con una barra aplicadora con un espesor de 250 micras (0,25 mm) y se irradia con radiación ultravioleta usando una lámpara Fusion D y una lámpara de mercurio de presión media. La irradiación se lleva a cabo bajo una corriente de nitrógeno. Se obtiene un recubrimiento curado con todas las mezclas de PI, mezcla 1 de PI, mezcla 2 de PI y mezcla 3 de PI.

**Ejemplo 2:** Preparación de un recubrimiento de tinta

Se prepara una mezcla de los siguientes componentes:

- 10 56 partes de oligómero de acrilato epóxico

33 partes de diacrilato alifático alcoxilado

1,5 partes de dispersión de pigmento

0,5 partes de dimetil polisiloxano modificado con poliéter

9,0 partes de mezcla de PI

- 15 La composición se aplica a placas de vidrio, que, antes de la aplicación del recubrimiento de tinta, se han recubierto con una composición de acuerdo con el Ejemplo 1 (que comprende mezcla 1 de PI), es decir, la composición de tinta se coloca encima del recubrimiento de acuerdo con el Ejemplo 1. El espesor del recubrimiento de tinta es de 75 micras (0,075 mm). La muestra recubierta se irradia luego con luz ultravioleta usando una combinación de una lámpara Fusion D y una lámpara de mercurio de presión media. El recubrimiento curado proporciona una buena adhesión al recubrimiento interno con todas las mezclas de PI, mezcla 1 de PI, mezcla 2 de PI y mezcla 3 de PI.
- 20

**Ejemplo 3:** Preparación de un recubrimiento de tinta

Se prepara una mezcla de los siguientes componentes:

49,0 partes de poliéter acrilato de uretano

- 25 21,0 partes de diacrilato de bisfenol A etoxilado

21,0 partes de N-vinil caprolactama

3,0 partes de triacrilato de trimetilol propano

4,0 partes de mezcla de PI

1,5 partes de dispersión de pigmento

- 30 0,5 partes de aceite de silicona

La mezcla se aplica y se cura de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2. El recubrimiento curado proporciona buenas propiedades adhesivas en el recubrimiento interno con todas las mezclas de PI, mezcla 1 de PI, mezcla 2 de PI y mezcla 3 de PI.

**Ejemplo 4:** Preparación de recubrimiento secundario

- 35 Se prepara la siguiente mezcla:

20 partes de oligómero de acrilato de uretano

20 partes de diacrilato de bisfenol A etoxilado



## ES 2 660 319 T3

32 partes de triacrilato de trimetilol propano propoxilado

25 partes de tetraacrilato de di-trimetilolpropano

3 partes de mezcla de PI

5 La composición se aplica a placas de vidrio, que, antes de la aplicación del recubrimiento secundario, se han recubierto con una composición de acuerdo con el Ejemplo 1 (que comprende la mezcla 1 de PI), es decir, la composición de recubrimiento secundaria se coloca encima del recubrimiento de acuerdo con el Ejemplo 1. El espesor del recubrimiento secundario es de 25 micras (0,025 mm). La muestra recubierta se irradia luego con luz ultravioleta usando una combinación de una lámpara Fusion D y una lámpara de mercurio de presión media. El recubrimiento curado proporciona una buena adhesión al recubrimiento interno con todas las mezclas de PI,

10 mezcla 1 de PI, mezcla 2 de PI y mezcla 3 de PI.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de recubrimiento de fibra óptica que comprende al menos un compuesto polimerizable etilénicamente insaturado y una mezcla de fotoiniciador líquido puro, en donde la mezcla líquida consiste esencialmente en
- 5 (c) al menos un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina y  
(d) al menos un fotoiniciador de óxido de monoacilfosfina y  
(e) al menos un fotoiniciador de  $\alpha$ -hidroxicetona en el que la relación (c):(d):(e) peso:peso:peso está entre 3:1:14 a 4:1:16, donde el fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina;
- 10 donde el fotoiniciador de óxido de monoacilfosfina es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina; y el fotoiniciador de  $\alpha$ -hidroxicetona es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación peso:peso:peso es 3,5:1,0:15,5.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que es una composición de recubrimiento transparente.