



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 02 334 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
G 02 B 6/00
G 02 B 1/04
D 01 F 6/04
D 01 F 8/06
D 01 F 8/06
C 08 L 23/02
C 08 L 27/00
B 29 C 55/00
D 02 J 1/22
// C08J 5/18 (C08L
23:04,23:10,23:20,
27:06,27:12,27:14,
27:16,27:18,27:20,
29:10,31:04)C08J
7/04

DE 44 02 334 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 02 334.0
㉒ Anmeldetag: 27. 1. 94
㉔ Offenlegungstag: 1. 9. 94

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
26.02.93 DE 43 06 058.7

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Dittmer, Thomas, Dr., 84489 Burghausen, DE;
Dettenmaier, Manfred, Dr., 55127 Mainz, DE;
Eichhorn, Karsten, 67585 Dorn-Dürkheim, DE; Sinn,
Christian, Dr., 50969 Köln, DE

- ⑤4 Verfahren zur Verringerung der optischen Dämpfung eines transparenten, teilkristallinen Formkörpers
- ⑤7 Verfahren zur Verringerung der optischen Dämpfung eines transparenten, teilkristallinen Formkörpers durch Verstrecken des transparenten, teilkristallinen Formkörpers entlang der Lichtausbreitungsrichtung.

DE 44 02 334 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verringerung der optischen Dämpfung eines transparenten, teilkristallinen Formkörpers durch Verstrecken des Formkörpers entlang der Lichtausbreitungsrichtung. In einer besonderen Ausführungsform ist der Formkörper ein Lichtwellenleiter.

Es ist bekannt, daß sich die mechanischen Eigenschaften von Formkörpern, wie z. B. Fasern oder Folien, die aus Polymeren bestehen, durch Verstrecken verändern lassen.

Trotz einiger Fortschritte in den letzten Jahren sind die optischen Eigenschaften, insbesondere die optische Dämpfung, von transparenten, teilkristallinen Formkörpern, insbesondere von Lichtwellenleitern, immer noch verbesserungswürdig.

Lichtwellenleiter sind aus einem Kern und einem Mantel aufgebaut, die beide aus unterschiedlichen transparenten Materialien bestehen, wobei das Kernmaterial immer einen höheren Brechungsindex aufweist als das Mantelmaterial.

Die bisher für Lichtwellenleiter am häufigsten eingesetzten Materialien sind Homo- und Copolymere von Methacrylsäureestern im Kern und Homo- und Copolymere von Methacrylsäureestern fluorhaltiger Alkohole oder Copolymere des Vinylidenfluorids mit anderen fluorhaltigen Monomeren im Mantel (EP-A0-154 339, EP-A0-034 05 57, EP-A0-034 05 56, EP-A0-034 05 55, DE-C-24 55 265). Auch die Verwendung von Vinylidenfluorid-Copolymeren als Kernmaterial von Lichtwellenleitern ist bekannt (EP-A0-034 05 58).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, daß es ermöglicht die optischen Eigenschaften eines transparenten, teilkristallinen Formkörpers, insbesondere eines Lichtwellenleiters, zu verbessern.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der optischen Dämpfung eines transparenten, teilkristallinen Formkörpers durch Verstrecken des Formkörpers entlang der Lichtausbreitungsrichtung. Hierbei kommt es sowohl parallel als auch senkrecht zur Verstreckungsrichtung zu einer Abnahme der optischen Dämpfung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein transparenter, teilkristalliner Formkörper bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 200°C entlang der Lichtausbreitungsrichtung verstreckt. Insbesondere liegt die Temperatur im Bereich von 60 bis 170°C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 150°C.

Bei der Wahl des Temperaturbereiches sind die Schmelztemperatur des Materials aus dem der Formkörper besteht, die Verstreckgeschwindigkeit und die Verweilzeit in der Verstreckzone zu berücksichtigen.

Die Verstreckgeschwindigkeit liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise im Bereich von 10^{-4} bis 20 m/min, bevorzugt im Bereich von 1 bis 16 m/min und besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 10 m/min.

Aufgrund des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips besteht die Möglichkeit bei einer höheren Temperatur mit größerer Verstreckgeschwindigkeit zu verstrecken, während der Fachmann bei einer niedrigeren Temperatur eine geringere Verstreckgeschwindigkeit wählen würde. Bei der Wahl der Verstreckgeschwindigkeit sind ferner die Zugdehnungseigenschaften des Formkörpers bei der Verstrecktemperatur zu berücksichtigen. Die jeweilige Temperatur bzw. Verstreckgeschwindigkeit wird in Abhängigkeit vom Formkörpermaterial so gewählt, daß das Auftreten von Fehlstellen im Formkörper oder ein Abreißen desselben während des Verstreckvorganges vermieden wird.

Der Verstreckungsfaktor um den der transparente Formkörper verstreckt wird liegt bei dem vorliegenden Verfahren im Bereich von 1,5 bis 30. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Formkörper um einen Faktor 2 bis 20, insbesondere um einen Faktor im Bereich von 3 bis 10, gegenüber seiner Ausgangslänge verstreckt.

Die optische Dämpfung nimmt hierbei exponentiell mit steigendem Verstreckungsfaktor ab (siehe **Abb. 1**), so daß sich die optische Dämpfung ab einem gewissen Verstreckungsgrad (bzw. Verstreckungsfaktor) nicht mehr nennenswert verändert.

Voraussetzung für eine Erniedrigung der optischen Dämpfung ist, daß der teilkristalline Formkörper eine sphärolithische Struktur aufweist, deren Ordnung und Dimensionen durch den Verstreckprozeß beeinflußt werden, d. h. der Verstreckprozeß muß zu einer Deformation der ursprünglich vorhandenen Sphärolithe führen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kommt es dabei sowohl parallel als auch senkrecht zur Verstreckungsrichtung zu einer Abnahme der optischen Dämpfung. Strukturuntersuchungen mittels Kleinwinkellichtstreuung sowie Modellbetrachtungen zeigen, daß die physikalischen Ursachen in beiden Fällen völlig verschieden sind.

Der transparente, teilkristalline Formkörper kann aus verschiedenen Homo- und/oder Copolymeren bestehen, die aus mindestens einem Monomeren aufgebaut sind, die aus der Stoffgruppe der Olefine und der (teil-)halogenierten Olefine stammen. Bevorzugt sind die Stoffgruppen der 1-Olefine, der (teil-)fluorierten und der (teil-)chlorierten Olefine. Besonders bevorzugte Monomere sind Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Perfluorpropylvinylether, Vinylidenfluorid, Vinylfluorid, Chlortrifluorethylen, Vinylchlorid, Ethylen, Propylen, Isobutylen und Vinylacetat.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Formkörper zwei oder mehr Einheiten aus der Gruppe von Vinylidenfluorid (VdF), Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP) und Ethylen (ET). Bei Terpolymeren enthaltend Einheiten von VdF, TFE und HFP beträgt der Anteil an VdF vorzugsweise 20 bis 52 Gew.-%, der TFE-Anteil vorzugsweise 25 bis 65 Gew.-% und der HFP-Anteil vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%. Bei Formkörpern aus solchen Polymeren kann die optische Dämpfung bei einem Verstreckungsfaktor von 1,5 auf 90%, bezogen auf den Ausgangswert, bei einem Verstreckungsfaktor von 5 sogar bis auf 20%, bezogen auf den Ausgangswert, reduziert werden.

Besteht der Formkörper aus einem Copolymeren, das zu 50 bis 80 Gew.-% Einheiten von Tetrafluorethylen, 10 bis 25 Gew.-% Ethylen und 5 bis 40 Gew.-% Hexafluorpropen enthält, so verringert sich die optische

Dämpfung bei einem Verstreckungsfaktor von 1,5 auf ca. 80%, bei einem Verstreckungsfaktor von 5 auf ca. 10%, bezogen auf den ursprünglichen Dämpfungswert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der zu verstreckende Formkörper 30 bis 60 Gew.-% Einheiten von Tetrafluorethylen, 20 bis 40 Gew.-% Vinylidenfluorid, 5 bis 20 Gew.-% Hexafluorpropylen und 5 bis 15 Gew.-% Ethylen.

Bei Formkörpern die ein Necking-Verhalten zeigen, stellt sich beim Verstrecken ein bestimmter materialabhängiger Verstreckungsfaktor ein. Dies ist beispielsweise bei Polymeren mit einem hohen Anteil an Vinylidenfluorid der Fall.

So kann beispielsweise bei einem Copolymer enthaltend 65 bis 100 Gew.-% Einheiten von Vinylidenfluorid, 35 bis 0 Gew.-% Tetrafluorethylen und 20 bis 0 Gew.-% Hexafluorpropylen bei einem Verstreckungsfaktor von ca. 5 die optische Dämpfung um bis zu 5%, bezogen auf den ursprünglichen Dämpfungswert, verringert werden.

Je nach Formkörpermaterial ist es möglich die optische Dämpfung um bis zu 95%, bezogen auf den Ausgangswert, zu erniedrigen.

Das Verstrecken ist auch als mehrstufiger Prozeß möglich, wobei die Temperatur der Probe und/oder die Verstreckgeschwindigkeit in den einzelnen Verstreckungsstufen verschieden sein können. Auf diese Weise ist es möglich die optische Dämpfung bis auf einen Minimalwert zu reduzieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der transparente, teilkristalline Formkörper ein Lichtwellenleiter mit oder ohne Mantel, welcher entlang der Lichtausbreitungsrichtung verstreckt wird.

Der Lichtwellenleiter kann als planarer Lichtwellenleiter oder als Faser vorliegen. Insbesondere ist der transparente, teilkristalline Formkörper der Mantel eines Lichtwellenleiters, dessen Kern aus einem transparenten Material besteht, dessen Brechungsindex höher ist als der Brechungsindex des Mantelmaterials.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Ein Tercopolymer aus 52 Gew.-% Vinylidenfluorid, 36,5 Gew.-% Tetrafluorethylen und 11,5 Gew.-% Hexafluorpropylen wurde aus der Schmelze kristallisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurden Proben mit einer Dicke von 4 mm und einer Breite von 5 mm hergestellt. Diese wurden in eine Instron Zugprüfmaschine (Firma Instron) mit einer Einspannlänge von 30 mm eingespannt und mit einer Verstreckgeschwindigkeit von $1,7 \cdot 10^{-2}$ mm/s verstreckt. Die Messungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Vor und nach der Verstreckung um sukzessiv zunehmende Verstreckungsfaktoren wurde die optische Dämpfung des durch die Probe geführten Lichts gemessen (Transmissionsmessung bei der Wellenlänge 632 nm, dann Umrechnung in die optische Dämpfung in dB/m). Der relative Fehler der Werte für die optische Dämpfung in den Tabellen 1, 2 und 3 beträgt 8%.

Die Meßwerte für die optische Dämpfung in Abhängigkeit vom Verstreckungsfaktor, die bei 40, 60 und 80°C ermittelt wurden, sind in Abb. 1 aufgetragen.

Soweit nicht anders angegeben gelten alle Angaben zur optischen Dämpfung parallel zur Verstreckungsrichtung.

Tabelle 1

Beispiel ^{*)}	Temperatur/°C	Verstreckungsfaktor	optische Dämpfung/dB*m ⁻¹
1	60	1 (unverstreckt)	215
2	80	1 (unverstreckt)	202

^{*)} Die Beispiele 1 und 2 sind Vergleichsbeispiele.

Tabelle 2

Beispiel	Temperatur/°C	Verstreckungsfaktor	optische Dämpfung/dB*m ⁻¹	
5				
	3	40	3,2	78
	4	60	1,4	190
10	5	60	1,8	138
	6	60	2,5	102
15	7	60	3,1	81
	8	60	4,4	40
	9	60	6,3	29
20	10	80	1,5	170
	11	80	2,0	147
25	12	80	2,4	112
	13	80	3,0	100
	14	80	4,3	40
30	15	80	5,2	36
	16	80	7,0	31
35	17	80	10,0	29

40 Beispiele 18 bis 22

Copolymere verschiedener Zusammensetzung wurden bei unterschiedlichen Temperaturen verstreckt ($T_s =$ Verstreckungstemperatur) und deren Dämpfung in Abhängigkeit von den Verstreckungsfaktoren gemessen.

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Beispiel	Copolymerzusammensetzung (in Gew.%)	Verstreck- ungsfaktor	optische Dämpfung (dB/m)
18 (Abb.2)	24,1 VdF; 58,1 TFE; 17,8 HFP $T_s = 70^\circ\text{C}$	1 [#]	133
		2	60,4
		3	40,4
		4,4	27
19 (Abb.4)	55,2 TFE; 29,9 HFP; 14,9 ET $T_s = 80^\circ\text{C}$	1 [#]	220
		2,2	89,3
		3,2	67,1
		4,4	47,3
20 (Abb.3)	66,0 TFE; 18,2 HFP; 15,8 ET $T_s = 90^\circ\text{C}$	1 [#]	655
		2,2	151,5
		3,1	101,2
		5,1	66
21 [*]	100 VdF $T_s = 165^\circ\text{C}$	1 [#]	21613
		4,4	1800
22 [*]	69,4 VdF; 30,6 TFE $T_s = 70^\circ\text{C}$	1 [#]	4250
		5,6	164

* = Copolymere zeigen Necking-Verhalten und können daher nur auf einen bestimmten materialabhängigen Grad verstreckt werden.

= die Beispiele mit einem Verstreckungsfaktor 1 (= unverstreckter Formkörper) sind Vergleichsbeispiele.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung der optischen Dämpfung eines transparenten, teilkristallinen Formkörpers, **dadurch gekennzeichnet**, daß der transparente, teilkristalline Formkörper entlang der Lichtausbreitungsrichtung verstreckt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der transparente, teilkristalline Formkörper ein Lichtwellenleiter ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Lichtwellenleiter als planarer Lichtwellenleiter oder als Faser vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der teilkristalline, transparente Formkörper der Mantel eines Lichtwellenleiters ist, dessen Kern aus einem transparenten Material besteht, dessen Brechungsindex höher ist als der Brechungsindex des Mantelmaterials.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstrecken bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 200°C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstreckgeschwindigkeit im Bereich von 10^{-4} bis 20 m/min liegt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper um einen Faktor im Bereich von 1,5 bis 30 gegenüber seiner Ausgangslänge verstreckt wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der teilkristalline Formkörper eine sphärolithische Struktur aufweist, deren Ordnung und Dimensionen durch den Verstreckprozeß beeinflusst werden.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der transparente, teilkristalline Formkörper aus Homo- und/oder Copolymeren besteht, die aus mindestens einem Monomeren aufgebaut sind, das aus den Stoffgruppen der Olefine und der (teil)halogenierten Olefine, insbesondere aus den Stoffgruppen der 1-Olefine, der (teil)fluorierten und (teil)chlorierten Olefine stammt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper zwei oder mehr Einheiten aus der Gruppe von Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Ethylen enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus einem Copolymer besteht, das zu 20 bis 52 Gew.-% Einheiten von Vinylidenfluorid, 25 bis 65 Gew.-% Tetrafluorethylen und 15 bis 25 Gew.-% Hexafluorpropylen enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus einem Copolymer besteht, das zu 50 bis 80 Gew.-% Einheiten von Tetrafluorethylen, 10 bis 25 Gew.-% Ethylen und 5 bis 40 Gew.-% Hexafluorpropylen enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus einem Copolymer besteht, das zu 30 bis 60 Gew.-% Einheiten von Tetrafluorethylen, 20 bis 40 Gew.-% Vinylidenfluorid, 5 bis 20 Gew.-% Hexafluorpropylen und 5 bis 15 Gew.-% Ethylen enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper aus einem Copolymer besteht, das zu 65 bis 100 Gew.-% Einheiten von Vinylidenfluorid, 35 bis 0 Gew.-% Tetrafluorethylen und 20 bis 0 Gew.-% Hexafluorpropylen enthält.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstrecken als mehrstufiger Prozeß erfolgt, wobei die Temperatur der Probe und/oder die Verstreckgeschwindigkeit bei den einzelnen Verstreckungsstufen verschieden sein können.
16. Formkörper hergestellt nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Abb. 1

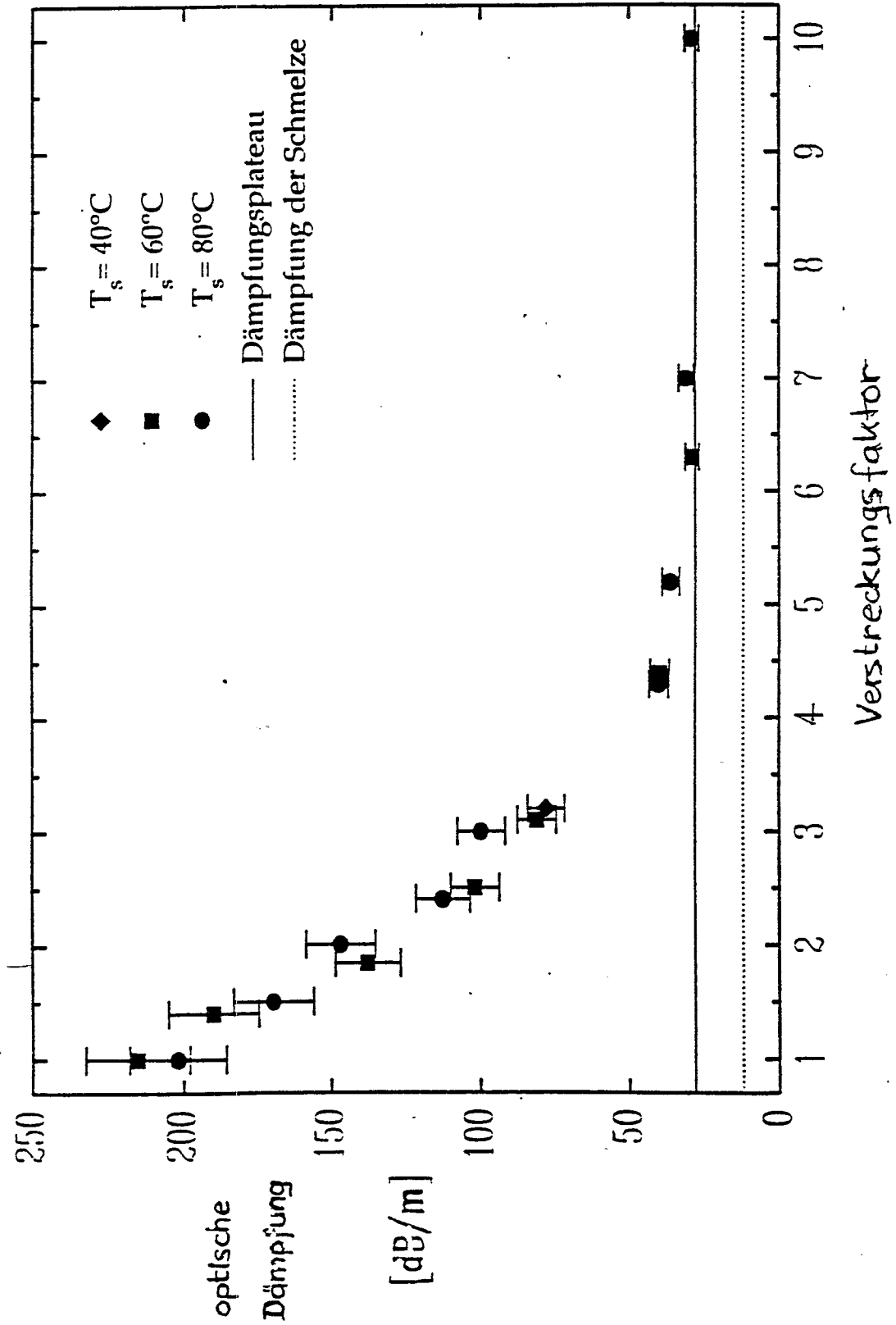


Abb. 2

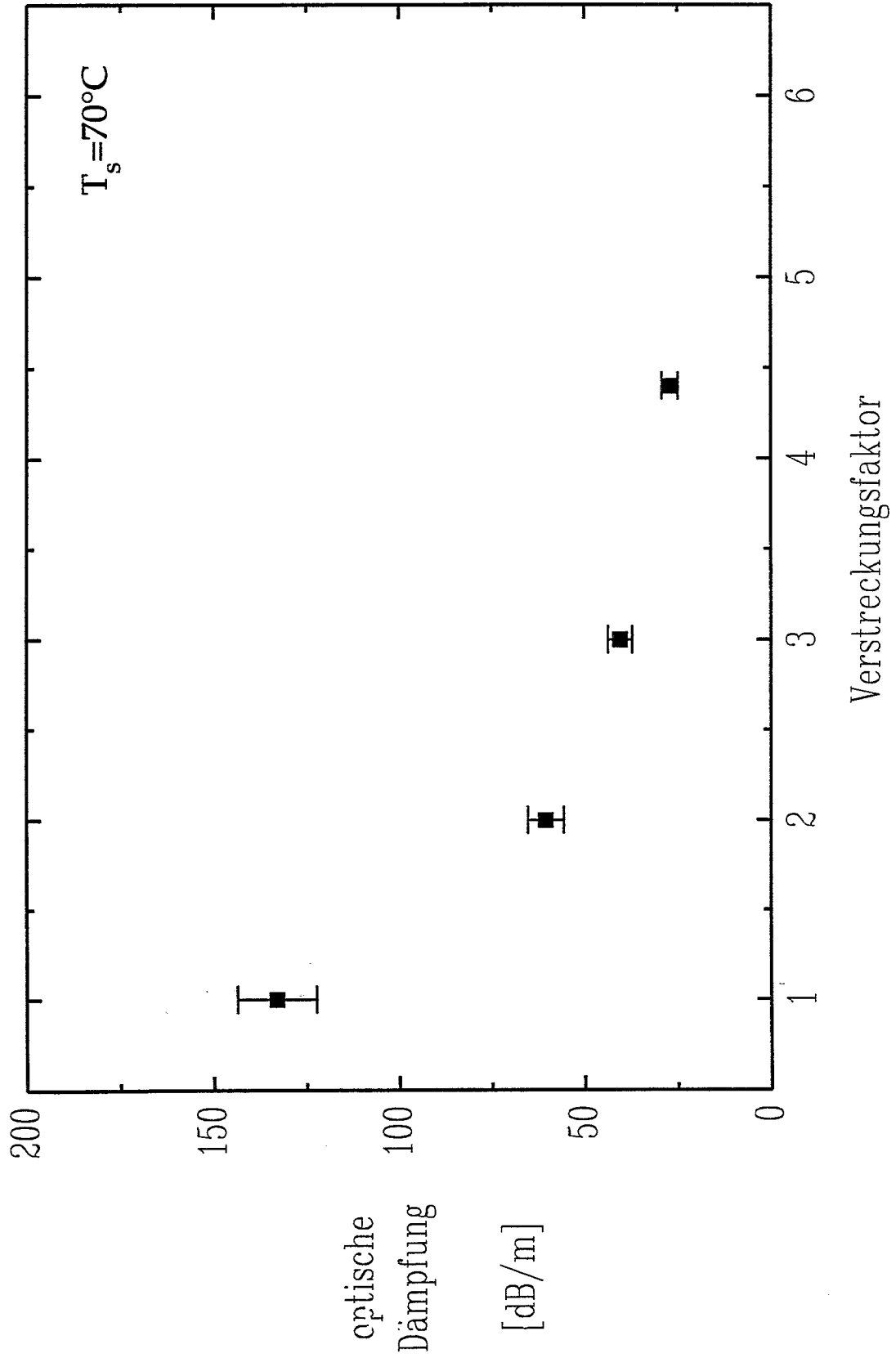


Abb. 3

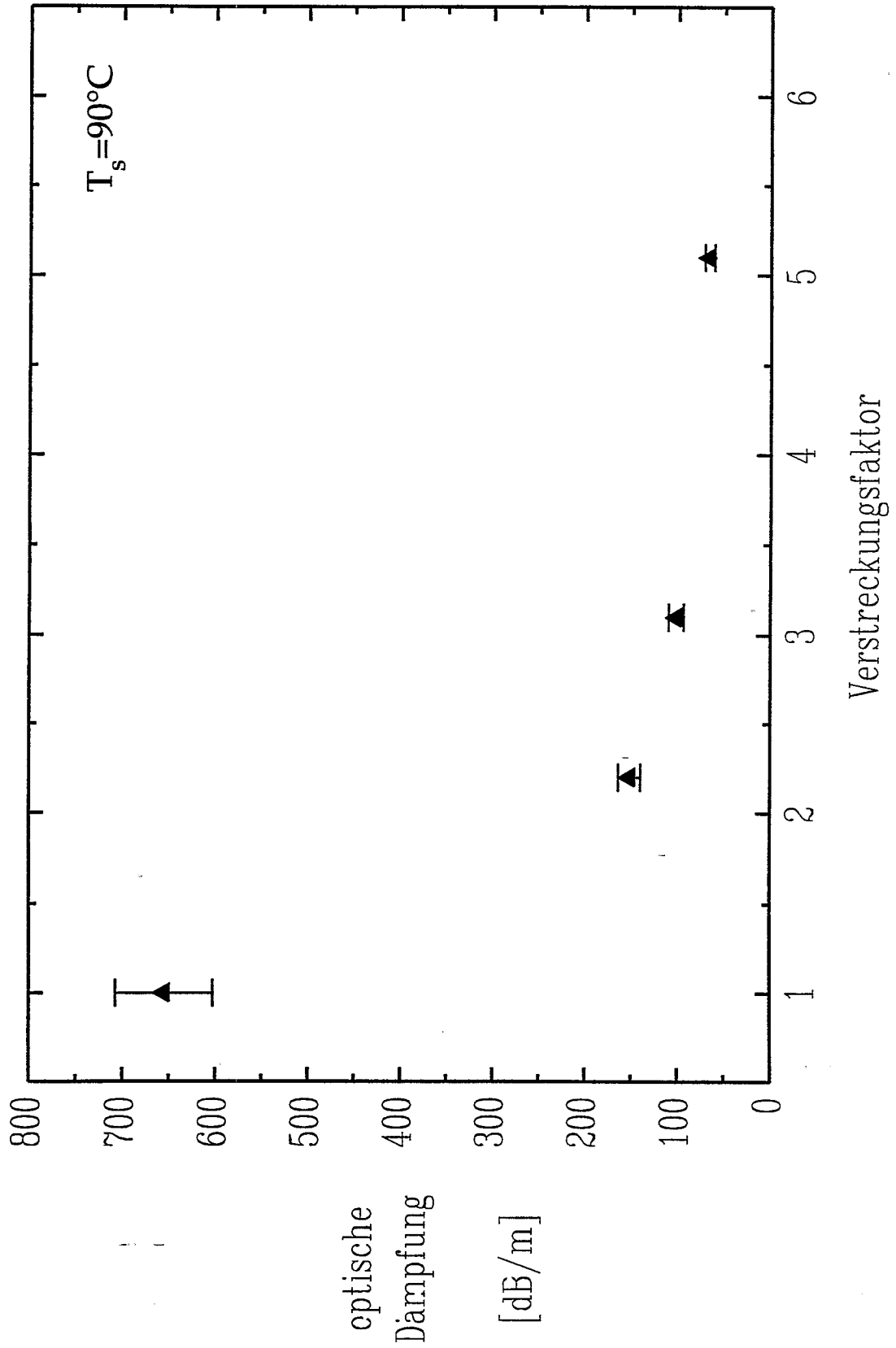


Abb. 4

