

206284

## 公告本

|      |           |
|------|-----------|
| 申請日期 | 81. 9. 30 |
| 案 號  | 8110773P  |
| 類 別  |           |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|        |               |                                                                                                          |
|--------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱 | 中 文           | 光 敏 組 成 物                                                                                                |
|        | 英 文           | Photosensitive Compositions                                                                              |
| 二、發明人  | 姓 名           | 1. 亞德連舒爾休斯 (Adrian Schulthess)<br>2. 蓓蒂娜史坦曼恩 (Bettina Steinmann)<br>3. 美克斯杭吉克爾 (Max Hunziker)            |
|        | 籍 貫<br>(國籍)   | 1. 瑞 士<br>2. 瑞 士<br>3. 瑞 士                                                                               |
|        | 住、居所          | 1. 瑞 士 1734 坦 特 林 郡 優 夫 艾 姆 路 22 號<br>2. 瑞 士 1724 普 雷 羅 曼 勒 斯 魯 西 爾 斯<br>3. 瑞 士 3186 杜 汀 郡 查 色 雷 爾 街 8 街 |
| 三、申請人  | 姓 名<br>(名稱)   | 汽巴-嘉基股份有限公司<br>Ciba-Geigy AG                                                                             |
|        | 籍 貫<br>(國籍)   | 瑞 士                                                                                                      |
|        | 住、居所<br>(事務所) | 瑞 士 倍 斯 市 4002 克 利 貝 克 街 141 號                                                                           |
|        | 代表人<br>姓 名    | 厄 恩 斯 特 亞 瑟 (Ernst Altherr)                                                                              |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(1)

本發明係關於液態光敏組成物，及由該液態組成物製造立體物件之方法，和製造熔模鑄造法之陶瓷殼製品的方法。

製造立體鑄造金屬物件之標準方法需要從蠟、塑化發泡物（例如苯乙烯）或其它可熔之合成樹脂混合物而製得原型，該原型然後塗佈一層陶瓷材料之混合物。隨後燒此陶瓷塗層，而蠟或塑膠模型分解。然後將金屬於陶瓷陰模中鑄造而得所欲之金屬物件。此方法即所知之熔模鑄造術（investment casting）。

由蠟或可熔塑料部分用手而製成模型之傳統製造，當用於熔模鑄造法時係非常費時且昂貴的。美國專利 4,575,330 揭示用立體石版術由液態光敏樹脂製成立體物件之法。然而其揭示之光敏組成物為一修飾過之丙烯酸酯，並不適用於熔模鑄造法中，因為燒製陶瓷時固化模製物之熱膨脹太大，最後導致陶瓷殼破裂。

適合熔模鑄造法之光敏組成物揭示於美國專利 4,844,144 者係由溶於一液態聚（甲基）丙烯酸酯中之聚（甲基）丙烯酸酯樹脂、一反應性稀釋劑、一光引發劑及一熱塑性低聚物所組成。然而，這些組成物之光敏性相當低，故需要高曝光能量以固化。再者，必須於非常精密限定之條件下對包覆於由這些組成物所製之模型的陶瓷殼進行燒灼步驟，即藉由溫度模式逐步加熱模製物經過一段相當長時間，而導致製程時間達48小時或更長，

## 五、發明說明(2)

而有實質之製造問題。

現發現液態樹脂包括環氧二(甲基)丙烯酸酯及/或胺甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、雙官能(甲基)丙烯酸酯、光引發劑及惰性稀釋劑，且尚可包括單官能及三官能(甲基)丙烯酸酯以及N-乙烯吡咯啉酮或N-乙烯己內醯胺，具有高度光敏性。而由其及利用立體石版術所製得之模型可易於用在熔模鑄造術中。

據此，本發明係關於一種液態光敏組成物，包括基於總組成物之：

- (a) 10-50 重量% 的環氧二(甲基)丙烯酸酯及/或胺甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯，
- (b) 15-45 重量% 的一或超過一六雙官能(甲基)丙烯酸酯，分子量為150至450，
- (c) 0-20 重量% 的三官能(甲基)丙烯酸酯，
- (d) 0-10 重量% 的N-乙烯吡咯啉酮或N-乙烯己內醯胺，
- (e) 0-10 重量% 的單官能(甲基)丙烯酸酯，
- (f) 15-30 重量% 的一或超過一之惰性稀釋劑，選自包括： $C_2 - C_{12}$  烷醇、 $C_4 - C_{12}$  烷二醇、 $C_4 - C_{12}$  二烷酮、聚烷二醇、二-式三萜烯、 $\beta$ -羥基羧酸之羥基酯、己內醯胺、氯石蠟及二酞酸酯、二己二酸酯或檸檬酸酯，可得自使酞酸、己二酸或檸檬酸與 $C_1 - C_{12}$  烷醇反應，及
- (g) 3-7 重量% 的光引發劑。

## 五、發明說明(3)

此新穎組成物較佳包括基於總組成物之25-45重量%成分(a)、20-45重量%成分(b)及5-20重量%成分(c)。

二縮水甘油基化合物(典型上為二醇之二縮水甘油基醚)與(甲基)丙烯酸之反應產物稱為環氧二(甲基)丙烯酸酯。

適合作為此新穎組成物之成分(a)的二(甲基)丙烯酸酯典型上為丙烯酸酯得自未取代或取代之雙酚A或雙酚F的二縮水甘油基醚與(甲基)丙烯酸之反應。當單聚或低聚性二(甲基)丙烯酸酯係已知的且某些可由市場上取得。較佳為使用雙酚A之二縮水甘油基二丙烯酸酯。

適合作為此新穎組成物之成分(a)的胺甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯係為熟悉此藝之人所知的,且可以由已知之方式製得,典型上藉由二羟基端聚胺甲酸酯與丙烯酸或甲基丙烯酸反應而得到相應之胺甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯,或藉由二異氰酸酯端預聚物與羟基(甲基)丙烯酸酯反應而得到胺甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。適合之方法揭示於歐洲專利114 982及133 908。該丙烯酸酯之分子量範圍通常為400至10000,較佳為500至7000。

較佳為使用從脂族抽出物製得之具有分子量500-7000的胺甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

適合作為成分(b)之化合物包括脂族、環脂族或芳族二醇六二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯,該二醇典型上為

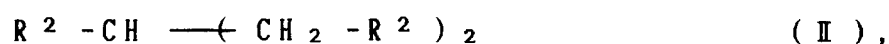
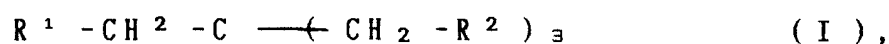
## 五、發明說明(4)

1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、三丙二醇、乙氧化或丙氧化新戊二醇、1,4-二羥甲基環己烷、2,2-雙(4-羥環己基)丙烷、雙(4-羥環己基)甲烷、氫醌、4,4'-二羥聯苯、雙酚A、雙酚F、雙酚S、乙氧化或丙氧化雙酚A、乙氧化或丙氧化雙酚F或乙氧化或丙氧化雙酚S。

上述二(甲基)丙烯酸酯同樣地係周知者且某些為市場上可取得的，代表性者為SATOMER公司以品名SR-348販售之乙氧化雙酚A二甲基丙烯酸酯及以SR-348之乙氧化雙酚A二丙烯酸酯。

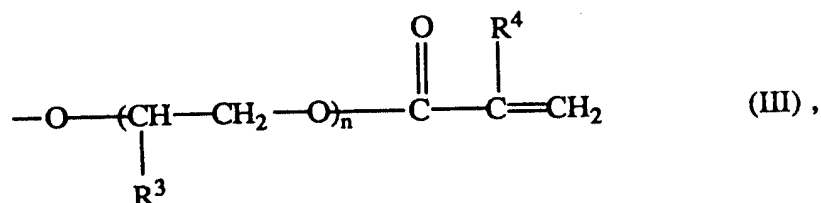
較佳為使用乙氧化雙酚A之二(甲基)丙烯酸酯及/或新戊二醇二(甲基)甲基丙烯酸酯當作成分(b)。

適用為成分(c)之化合物典型上如式I或II之三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯。



其中 $R^1$ 係氫原子、甲基或羥基，

且 $R^2$ 係式III基



其中 $n$ 係0或1至3之數，且 $R^3$ 及 $R^4$ 各係氫原子或甲基。

## 五、發明說明(5)

在式 I 及 II 化合物中，較佳之式 I 化合物中  $R^1$  係甲基且  $R^2$  係式 III 基，其中  $n$  係 0。

可用為成分(c)之化合物的例子有：1,1,1-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯、乙氧化1,1,1-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯、異戊四醇單羥基三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯。上述化合物為已知且市場上可取得

可用為成分(c)之化合物較佳為具分子量250至500者。

特宜使用為成分(c)者為三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

此新穎組成物可含有當作選擇性成分之高達10重量%的N-乙烯吡咯啉酮或N-乙烯己內醯胺。較佳為使用N-乙烯吡咯啉酮。

此新穎組成物之成分(e)可選自下列化合物：丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-及3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧乙酯及(甲基)丙烯酸2-甲氧乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧乙酯及(甲基)丙



## 五、發明說明(7)

甲氧乙基)酞酸酯、雙(2-乙基己基)酞酸酯。

特佳之成分(f)為二乙、三乙或四乙二醇，三丙或四丙二醇，二丁二醇、己內醯胺、氯石蠟、2,2-二甲基-3-羥丙基2,2-二甲基-3-羥基丙酸酯，及二酞酸酯或檸檬酸酯可得自使酞酸或檸檬酸與C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>醇反應者，較佳為雙(2-乙基己基)酞酸酯。

任何型式之光引發劑當受照射時會形成自由基者可用為此新穎組成物中之成分(g)。代表性之已知的光引發劑為安息香類，安息香醚類，包括安息香、安息香甲醚、安息香乙醚及安息香異丙醚、安息香苯醚及安息香酞酸酯，苯乙酮類，包括苯乙酮、 $\alpha$ ， $\alpha$ -二甲氧基苯乙酮及 $\alpha$ ， $\alpha$ -二氯苯乙酮；二苯乙二酮、二苯乙二酮縮酮，如二苯乙二酮二甲基縮酮及二苯乙二酮二乙基縮酮；蒽醌類；包括2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌及2-戊基蒽醌、三苯磷；氧化苧醯磷類，例如氧化2,4,6-三甲基苧醯二苯磷(Luzirin TPO)；二苯基酮類如二苯基酮及4,4'-雙(N,N'-二甲胺基)苯基酮；硫 $\alpha$ 酮及 $\alpha$ 酮類如2-異丙氧 $\alpha$ 酮；吡啶衍生物；苯吡衍生物；喹啉衍生物或1-苯基-1,2-丙二酮、2-0-苯並呋； $\alpha$ -胺苯基酮類如1-(4-甲硫苯基)-2-甲基-2-嗎啉丁-1-酮，或1-羥苯基酮類，如1-羥基環烷基苯基酮、苯基1-羥基異丙基酮及4-異丙苯基1-羥基異丙基酮。

## 五、發明說明(8)

亦適合者為吡酮型式之電子轉移引發劑，例如2,4,5,7-四碘-6-羥基-9-氰基-3H-吡-3-酮(其連同適合之電子供給體)在可見光譜範圍內具有高反應性。

特別適合之光引發劑通常用於與HeCd雷射之照射源組合者為苯乙酮類，便利上為2,2-二烷氧二苯基酮，及 $\alpha$ -羥苯基酮，例如1-羥環己基苯基酮或2-羥異丙基苯基酮(=2-羥基-2,2-二甲基苯乙酮)。

較佳之光引發劑為二苯乙二酮二甲基縮酮、1-(4-甲硫苯基)-2-甲基-2-嗎啉丁-1-酮、2-異丙硫吡酮及，最佳為1-羥環己基苯基酮。

此新穎組成物亦可含有對不同波長之發光照射線有不同之敏感度的其它光引發劑。含有該等光引發劑可使有不同照射波長之UV/VIS光源更好用。有利上選擇這些其它光引發劑於一濃度與所用發射光線配合以得到均勻之光學吸收。

若需求，則本發明之組成物可含有習用添加劑，代表性添加劑如UV安定劑、聚合抑制劑如氫醌單甲醚，脫離劑、潤濕劑、流動控制劑、增敏劑、抗沈澱劑、界面活性劑、顏料或填充劑。

可用光化光線照射而將此新穎光敏組成物聚合，典型上用電子束、X射線、UV或VIS光，即用波長280-650nm照射範圍。尤其適合之光源為HeCd、氬或氦雷射光以及金屬蒸氣及具有複頻率之NdYAG雷射。熟悉技藝之人知

## 五、發明說明(9)

道如何針對各光源選擇適合之光引發劑，若需求，可使增敏。已發現照射穿透聚合組成物之深度及加工速率係與光引發劑之吸收係數和濃度有直接關係。在立體石版術中，較宜使用會產生最多之自由基數目及穿透欲被聚合的組成物至最深者的光引發劑。

本發明尚關於用立體石版術由該新穎液態組成物中製成立體物件的方法，其中用UV/VIS光源依預定圖樣照射一層該新穎組成物之全部表面，因此在照射區域之層以所要之厚度固化，然後新穎組成物之新層形成於該固化層上，同樣地以預定圖樣照射全部表面，且因此由數固化層（其由重覆塗佈與照射而互相黏在一起）而形成立體物件。

在此方法中較佳為使用電腦控制之雷射光。

由本發明方法所製成之立體物件之一較佳用途為用作熔模鑄造術之模型。此術包括將一層陶瓷塗佈於固化之塑化模製品上，然後逐漸加熱此塗有陶瓷之模型至500℃以上，較佳約800-1200℃，且保持此溫數小時，因而塑化模型完全分解。殘留之陶瓷殼適用為製造模製金屬零件之負模。

用本身已知方法將陶瓷塗佈於由立體石版術所製成之塑膠模型。典型上係將模型浸入陶瓷材料之液態混合物中，接著乾燥其塗層。然後將此塗有第一道陶瓷層之模型用石英或鋳砂處理，再乾燥。重覆此手續數次直到得

## 五、發明說明(10)

到數毫米厚之陶瓷殼。

在本發明另一實施例中，係將塑化模型置於適當之容器內，然後將陶瓷材料鑄造於容器內之模型的外周（容器鑄造術）。

本方法因此係關於熔模鑄造術中製造陶瓷殼之方法，其包括將陶瓷塗覆或圍繞於由立體石版術所製成之塑化模型，且使塗有陶瓷之塑化模型於溫度 $500^{\circ}\text{C}$ 以上燒出，直到塑化模型完全分解為止。

在本發明之一較佳實施例中，在燒出前，以真空處理該塗有陶瓷之塑化模型，因此減少加工時間。

因此本發明又尚關於一種熔模鑄造術中之陶瓷殼的製造方法，其包括將陶瓷塗佈於由立體石版術所製成之塑化模型，於周圍溫度至 $150^{\circ}\text{C}$ 及真空下烘焙該塗有陶瓷之塑化模型直到惰性稀釋劑完全蒸發為止，然後於溫度 $500^{\circ}\text{C}$ 以上燒灼該塗有陶瓷之塑化模型直到該塑化物完全分解為止。

藉由立體石版術從此新穎組成物所製成之產品顯著地具有良好操作性質，尤其燒出後之陶瓷殼具有優越之精確度。

以下實例說明本發明。

**實例1**

於 $40^{\circ}\text{C}$ 將40.4克雙酚A之二縮水甘油基二丙烯酸酯與20.7克雙酚A之乙氧基二丙烯酸酯( $M_w=424$ , SARTOMER

## 五、發明說明(11)

公司之SR-349產品)、10克三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、4克1-羥環己基苯基酮、0.1克氫醌單甲醚及16.6克雙(2-乙基己基)酞酸酯混合一起。產生之均勻液態混合物在30℃的黏度為1510mPa·s。

用可偏向He/Cd雷射照射該液體而得到雷射固化之聚合絲，其厚(粗)度為此混合物之光敏性的指標。強度20mJ/cm<sup>2</sup>時絲厚0.15mm，40mJ/cm<sup>2</sup>時絲厚0.29mm，80mJ/cm<sup>2</sup>時絲厚0.44mm，160mJ/cm<sup>2</sup>時絲厚0.52mm。抗張測試依DIN 53371，由此組成物製成之模製物且在強度40mJ/cm<sup>2</sup>固化者具有彈性模數(線強度)7.6N/cm<sup>2</sup>。

在用UV/VIS光(約30分鐘，Hg燈或螢光管)照射而使所謂之線模型完全固化後，彈性模數為1440N/mm<sup>2</sup>。伸長破壞率依DIN 35455測試為3.4%。

為測試本發明組成物之安定性可當作優良鑄造樹脂，由樹脂組成物製備以下模型。

模型由二不同心連鎖之環由6支柱連結一起所構成。模型高42mm外徑129mm。底部由一高6mm及寬13mm之圓中空補強物處理。此模型有1mm至2.5mm之不同的壁厚，且重77克。將此模型浸入市售之液態陶瓷混合物中半分鐘，然後於空氣中乾燥直到此塗有陶瓷之模型稍微潮濕。然後用石英砂處理該塗有陶瓷之模型及於空氣中乾燥之。重複此手續15分鐘。包於模型之陶瓷殼的厚度約6-8公分。

## 五、發明說明 (12)

將此塗有陶瓷之塑化模型於程式化之爐中加熱 8 小時從 100℃ 至 800℃，期間燒出之模型完全分解。冷卻至周圍溫度後，用放大鏡檢視陶瓷殼之裂化。用尺度 1-5 評估完整性之程度。等級為 1-3 之殼可用於隨後之鑄造程序中：

1. 無裂化 - 成功之燒出
2. 非常微小的裂化 - 殼可輕易被修補
3. 中等裂化 - 殼可被修補
4. 嚴重裂化 - 部分殼有不可修補之碎化
5. 完全失敗 - 殼完全碎化

上述模型中二個係於 3D-系統供應之 SLA-250 機器中由 2 公斤樹脂組成物製得，隨後浸於液態陶瓷混合物中並用砂處理。重覆此手續數次俾得到 8mm 厚陶瓷殼。塗有陶瓷之塑化模型於程式化爐中加熱 8 小時從 100℃ 至 800℃，期燒出之模型完全分解。所得之陶瓷殼等級為 2。

實例 2-11

依實例 1 所述之手續，從表 2 所列之組成物製成塑化模型，再塗以陶瓷並於爐中燒灼。這些固化模型及陶瓷殼之性質示於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

表 2:

| 實例                                                                                                                      | 1                            | 2                            | 3                    | 4                            | 5                            | 6                            | 7                            | 8                            | 9                    | 10                           | 11                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| 液態組成物之黏度<br>在 35℃ [mPa·s]                                                                                               | 460                          | 700                          | 1720                 | 379                          | 969                          | 748                          | 407                          | 556                          | 818                  | 1040                         | 458<br>(30℃)         |
| 聚合物絲之厚度 [mm]<br>用 20 mJ/cm <sup>2</sup> 照射後<br>40 mJ/cm <sup>2</sup><br>80 mJ/cm <sup>2</sup><br>160 mJ/cm <sup>2</sup> | 0.15<br>0.29<br>0.44<br>0.52 | 0.15<br>0.29<br>0.43<br>0.57 | 0.31<br>0.42<br>0.52 | 0.19<br>0.30<br>0.42<br>0.55 | 0.17<br>0.32<br>0.42<br>0.56 | 0.22<br>0.36<br>0.50<br>0.65 | 0.17<br>0.27<br>0.39<br>0.51 | 0.24<br>0.34<br>0.47<br>0.57 | 0.27<br>0.41<br>0.52 | 0.22<br>0.33<br>0.46<br>0.56 | 0.23<br>0.34<br>0.47 |
| 彈性模數 [N/mm <sup>2</sup> ]<br>(於 40 mJ/cm <sup>2</sup> 照射後)                                                              | 7.6                          | 22.1                         |                      | 3.0                          | 18.0                         | 18.0                         | 25.0                         | 34.0                         | 1.8                  | 3.4                          | 2.3                  |
| 用 UV/VIS 光固化後之性質                                                                                                        |                              |                              |                      |                              |                              |                              |                              |                              |                      |                              |                      |
| 彈性模數 [N/mm <sup>2</sup> ]                                                                                               | 1440                         | 1860                         | 782                  | 1365                         | 1430                         | 1361                         | 1500                         | 1360                         | 450                  | 370                          | 1564                 |
| 伸長破壞 [%]                                                                                                                | 3.4                          | 2.9                          | 6.7                  | 5.7                          | 5.2                          | 5.0                          | 4.7                          | 6.8                          | 9.0                  | 12.0                         | 5.0                  |
| 燒過之陶瓷殼 * 品質                                                                                                             | 2                            | 3                            | 2                    | 1.5-2                        | 1.5                          | 1.5-2                        | 1                            | 2                            | 1.5                  | 2                            |                      |

- \* ) 1. 無裂化 - 成功之燒出  
2. 非常微小之裂化 - 殼可修補  
3. 中等裂化 - 殼可修補

## 五、發明說明 (13)



## 五、發明說明(15)

實例 12-33:

表 3 及表 5 所示之實例 12-33 的組成物係依實例 1 之手續製備及測試。實例 12-17 及 24-33 係用如實例 1 之 He/Cd 雷射光束照射，但是實例 18-23 用可偏向之 Ar-UV 雷射光束。測試結果如表 4 及 6。

用 UV/VIS 光 (約 30 分鐘，Hg 燈或螢光燈) 照射所製得之液態組成物而於二玻璃板間固化。之後，將固化之樹脂板切成長 70-150mm 寬 20-33mm 厚 2mm 之樣品。如例 1，將這些樣品塗以二層液態陶瓷混合物，用錯砂 (100 網目) 砂化。然後使用熔融之砂石 (50 網目) 砂化，再塗 5 層陶瓷。樹脂樣品乾後，陶瓷層約 5-6mm 厚。將此塗過之樣品於程式化爐中加熱 13 小時 900℃，然後保持於此溫度 1 小時，期間陶瓷殼得到其最後強度。此塑化樣品在燒出之期間中完全分解。冷卻至周圍溫度後，用放大鏡檢視陶瓷殼。結果如表 4 及 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

表 3: 實例 12-23 之組成物 (以克計)

[illegible]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本)

裝.....訂.....線.....

A 6  
B 6

206284 發明說明 (17)

表 4:

| 實例                                                                                                                  | 12                           | 13                           | 14                           | 15                           | 16                           | 17                           | 18                           | 19                           | 20                           | 21                           | 22                           | 23                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 液態組成物之黏度<br>在 35℃ [mPa·s]                                                                                           | 670                          | 683                          | 738                          | 798                          | 895                          | 965                          | 765                          | 770                          | 770                          | 770                          | 795                          | 760                          |
| 聚合物絲之厚度 [mm]<br>用 20mJ/cm <sup>2</sup> 照射後<br>40mJ/cm <sup>2</sup><br>80mJ/cm <sup>2</sup><br>160mJ/cm <sup>2</sup> | 0.12<br>0.24<br>0.34<br>0.44 | 0.13<br>0.25<br>0.36<br>0.47 | 0.13<br>0.24<br>0.35<br>0.46 | 0.15<br>0.26<br>0.36<br>0.47 | 0.13<br>0.25<br>0.35<br>0.46 | 0.13<br>0.24<br>0.35<br>0.46 | 0.29<br>0.42<br>0.65<br>0.79 | 0.26<br>0.36<br>0.51<br>0.60 | 0.24<br>0.32<br>0.43<br>0.52 | 0.24<br>0.46<br>0.73<br>1.05 | 0.15<br>0.22<br>0.32<br>0.45 | 0.18<br>0.26<br>0.36<br>0.45 |
| 彈性模數 [N/mm <sup>2</sup> ]<br>用 40mJ/cm <sup>2</sup> 照射後<br>80mJ/cm <sup>2</sup> 照射後                                 | 7.5<br>72.6                  | 5.9<br>56.2                  | 6.7<br>61.7                  | 10.2<br>64.5                 | 8.0<br>57.6                  | 9.0<br>90.1                  | 5.5<br>44.8                  | 7.5<br>46.2                  | 11.4<br>53.4                 | 4.8                          | 4.7<br>28.1                  | 3.6<br>19.7                  |
| UV/VIS 光固化後性質<br>彈性模數 [N/mm <sup>2</sup> ]<br>伸長破壞 [%]<br>燒過之陶瓷殼的品質                                                 | 1430<br>3.8<br>1             | 1328<br>5.7<br>1             | 1369<br>7.7<br>1             | 1436<br>6.5<br>1             | 1450<br>6.1<br>1             | 1523<br>5.6<br>1             | 1310<br>7.5<br>1             | 1440<br>6.6<br>1             | 1490<br>4.4<br>1             | 880<br>7.0<br>1              | 1200<br>5.7<br>1             | 1200<br>4.9<br>1             |

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



A6  
B6

206284

## 五、發明說明(19)

表 6:

| 實例                                                                      | 24              | 25               | 26              | 27               | 28               | 29               | 30               | 31               | 32 | 33   |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----|------|
| 液態組成物之黏度<br>在 35℃ [mPa · s]                                             | 351             | 127              | 409             | 414              | 91               | 326              | 180              | 533              | 84 | 372  |
| 聚合物絲之厚度 [mm]<br>用 20 mJ/cm <sup>2</sup> 照射後                             |                 |                  |                 |                  |                  |                  |                  |                  |    |      |
| 40 mJ/cm <sup>2</sup>                                                   | 0.23            | 0.30             | 0.12            | 0.15             | 0.23             | 0.19             | 0.15             | 0.27             |    | 0.25 |
| 80 mJ/cm <sup>2</sup>                                                   | 0.34            | 0.40             | 0.24            | 0.24             | 0.34             | 0.23             | 0.22             | 0.31             |    | 0.37 |
| 160 mJ/cm <sup>2</sup>                                                  | 0.43            | 0.29             | 0.34            | 0.33             | 0.42             | 0.31             | 0.32             | 0.44             |    | 0.53 |
| 320 mJ/cm <sup>2</sup>                                                  |                 |                  | 0.44            | 0.43             | 0.44             | 0.44             | 0.44             | 0.44             |    |      |
| 彈性模數 [N/mm <sup>2</sup> ]<br>用 40 mJ/cm <sup>2</sup> 照射後                | 3.4             | 3.0              | 4.3             | 4.6              | 4.0              | 10.1             | 6.4              | 5.4              |    |      |
| 用 80 mJ/cm <sup>2</sup> 照射後                                             | 18.1            | 32.3             | 21.9            | 34.5             | 37.7             | 95.8             | 43.8             | 40.6             |    |      |
| 用 UV/VIS 光固化後性質<br>彈性模數 [N/mm <sup>2</sup> ]<br>彈性長破壞 [%]<br>伸燒過之陶瓷殼的品質 | 453<br>7.8<br>1 | 1081<br>3.3<br>1 | 837<br>9.0<br>1 | 1996<br>3.7<br>1 | 3675<br>3.2<br>1 | 2130<br>3.6<br>1 | 2173<br>4.3<br>1 | 2112<br>3.8<br>1 | 1  | 1    |

四、中文發明摘要(發明之名稱：

## 光敏組成物

液態光敏組成物，包括：基於全部組成之

- (a) 10-50 重量% 的環氧二(甲基)丙烯酸酯及/或胺甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯，
- (b) 15-45 重量% 的一或超過一六雙官能(甲基)丙烯酸酯，分子量為150至450，
- (c) 0-20 重量% 的三官能(甲基)丙烯酸酯，
- (d) 0-10 重量% 的N-乙烯吡咯啉酮或N-乙烯己內醯胺，
- (e) 0-10 重量% 的單官能(甲基)丙烯酸酯，
- (f) 15-30 重量% 的一或超過一之惰性稀釋劑，選自包括： $C_2 - C_{12}$  烷醇、 $C_4 - C_{12}$  烷二醇、 $C_4 - C_{12}$  二烷酮、聚烷二醇、二-式三萜烯、 $\beta$ -羥基羧酸之羥基烷酯、己內醯胺、氯石蠟及二酞酸酯、二己二酸酯或檸檬酸酯，可得自使酞酸、己二酸或檸檬酸與 $C_1 - C_{12}$  烷醇反應，及
- (g) 3-7 重量% 的光引發劑，

可以經由光化照射而聚合，且尤其適合經由立體石版術而製成物件。此物件可被用為模型而製造陶瓷殼用於熔模鑄造技藝。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

瑞士

1991年  
10月3日

2922/91-4

## 四、英文發明摘要(發明之名稱: Photosensitive Compositions )

Liquid photosensitive compositions comprising, based on the entire composition

- (a) 10-50 % by weight of an epoxy di(meth)acrylate and/or a urethane di(meth)acrylate,
- (b) 15-45 % by weight of one or more than one bifunctional (meth)acrylate having a molecular weight in the range from 150 to 450,
- (c) 0-20 % by weight of a trifunctional (meth)acrylate,
- (d) 0-10 % by weight of N-vinylpyrrolidone or N-vinylcaprolactam,
- (e) 0-10 % by weight of a monofunctional (meth)acrylate,
- (f) 15-30 % of one or more than one inert diluent selected from the group consisting of C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>alkohols, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>alkanediols, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>dialkylketones, polyalkylene glycols, di- or triterpenes, hydroxyalkyl esters of β-hydroxycarboxylic acids, caprolactams, chloro-paraffins and dipthalates, diadipates or citrates, obtainable by reacting phthalic acid, adipic acid or citric acid with C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkohols, and
- (g) 3-7 % by weight of a photoinitiator,

can be polymerised by actinic radiation and are particularly suitable for producing three dimensional objects by stereolithography. These objects may be used as models for producing ceramic shells for the investment casting technique.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

附註：本案已向 國(地區) 申請專利，申請日期： 業號：

## 六、申請專利範圍

第 81107739 號「光敏組成物」專利案（82 年 3 月修正）

1. 一種液態光敏組成物，包括：基於全部組成之

- (a) 10 ~ 50 重量 % 的雙酚 A 之二縮水甘油基二丙烯酸酯及 / 或胺甲酸酯二（甲基）丙烯酸酯，
- (b) 15 ~ 45 重量 % 的乙氧基雙酚 A 之二（甲基）丙烯酸酯，新戊基二醇及 / 或丁二醇，
- (c) 0 ~ 20 重量 % 的三羥基丙烷三（甲基）丙烯酸酯，
- (d) 0 ~ 10 重量 % 的 N-乙烯吡咯啉酮或 N-乙烯己內醯胺，
- (e) 0 ~ 10 重量 % 的單官能（甲基）丙烯酸酯，
- (f) 15-30 重量 % 的一或超過一之惰性稀釋劑，選自包括： $C_2 - C_{12}$  烷醇、 $C_4 - C_{12}$  烷二醇、 $C_4 - C_{12}$  二烷酮、聚烷二醇、二-或三萜烯、 $\beta$ -羥基羧酸之羥基酯、己內醯胺、氯石蠟及二酞酸酯、二己二酸酯或檸檬酸酯，可得自使酞酸、己二酸或檸檬酸與  $C_1 - C_{12}$  烷醇反應，及
- (g) 3-7 重量 % 的光引發劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其包括基於全部組成物之 20-45 重量 % 的成分 (a)，20-45 重量 % 的成分 (b) 及 5-20 重量 % 的成分 (c)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成分 (e) 係苯氧乙基（甲基）丙烯酸酯。

## 六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中成分(f)係惰性稀釋劑選自第三丁醇、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 、第三丁基乙酮、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、 $\alpha$ -苾烯、樟腦、羦、薄荷腦、己內醯胺、2,2-二甲基-3-羥丙基 2,2-二甲基-3-羥丙酸酯、二甲基己酸酯、二乙基酞酸酯、雙(2-甲氧乙基)酞酸酯、及雙(2-乙基己基)酞酸酯。
5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中成分(f)係惰性稀釋劑選自二乙、三乙或四乙二醇、二丙、三丙或四丙二醇、二丁二醇、己內醯胺、氯石蠟、2,2-二甲基-3-羥丙基 2,2-二甲基-3-羥基丙酸酯，及二酞酸酯或檸檬酸酯可得自使酞酸或檸檬酸與 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ 醇反應者。
6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中成分(g)係選自二苯乙二酮二甲基縮酮、1-(4-甲硫苯基)-2-甲基-2-嗎咻丁-1-酮、2-異丙硫酮或1-羥環己基戊基酮。
7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中成分(g)係1-羥基環己基苯基酮。
8. 一種藉由石版術從申請專利範圍第1項之組成物而製成立體物件的方法，其中用UV/VIS光源依預定圖樣照射一層該組成物之全部表面，因此在照射區域之層以所要之厚度固化，然後新穎組成物之新層形成於該固化層上，同樣地以預定圖樣照射全部表面，且因此由數固化層(其由重覆塗佈與照射而互相黏在一起)而形成立體物件。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中一雷射光束，較佳電腦控制雷射光束被用為照射光源。

206284

A7  
B7  
C7  
D7

#### 六、申請專利範圍

10. 一種製造熔模鑄造術用之陶瓷殼的方法，包括將如申請專利範圍第8項之立體石版術所製成的塑化模型塗佈上陶瓷，於真空及溫度範圍從周圍溫度至150 °C時烘焙該塗有陶瓷之塑化模型直到惰性稀釋劑完全蒸發為止，然後於溫度500 °C以上燒灼該塗有陶瓷之塑化模型直到該塑化物完全分解為止。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線