



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201833252 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：106141559

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 29 日

(51) Int. Cl.：

*C09D11/101 (2014.01)**C09D11/30 (2014.01)**B29C64/40 (2017.01)**B29C64/112 (2017.01)**B33Y10/00 (2015.01)**B33Y40/00 (2015.01)**C08L71/02 (2006.01)**C08F290/06 (2006.01)**C08K5/00 (2006.01)**C08L33/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2016/11/29 日本

2016-231142

(71) 申請人：日商麥克賽爾控股股份有限公司 (日本) MAXELL HOLDINGS, LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：太田浩史 OTA, HIROSHI (JP)；奧城圭介 OKUSHIRO, KEISUKE (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 39 頁

(54) 名稱

支撐材用組成物

(57) 摘要

本發明所關連的支撐材用組成物，係支持藉由噴墨光造形法形成造形物之模型材的支撐材所使用的支撐材用組成物，並且含有：含氧伸丁基的聚伸烷二醇、水溶性單官能乙烯性不飽和單體、與光聚合起始劑，前述含氧伸丁基的聚伸烷二醇的含量，相對於前述支撐材用組成物的總質量 100 質量份為 15 質量份以上 75 質量份以下。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

支撐材用組成物

【技術領域】

[0001] 本發明關於一種支持藉由噴墨光造形法產生的造形物的支撐材所使用的支撐材用組成物。

【先前技術】

[0002] 近年來有文獻提出許多使用3D列印製作造形物的方式。其中，使用利用3D列印的噴墨技術的噴墨光造形法已為所周知。噴墨光造形法，是對由噴墨頭排出的硬化性墨水照射紫外線等的光線，使其硬化、積層，而製作出造形物的方式。噴墨光造形法是排出硬化性墨水的微細液滴，形成積層面，因此能夠以高精密度得到平滑表面的造形物，適合於製作精密度需求的造形物。

[0003] 噴墨光造形法是由底面部形成立體的造形物，因此為了製作出難以直接造形的形狀，例如帽簷等形狀的立體造形物，形成造形物用的模型材用墨水、及製作時用來維持造形物的形狀的支撐材用墨水，是使用硬化性墨水。此支撐材用墨水硬化而成的支撐材(支撐材硬化物)最終會被除去，可得到由模型材用墨水形成的最終造形物。該支撐材的其中一個除去方法，可列舉以水將支撐材溶解除去的方法。例如專利文獻1提出了一種含有：水溶

性單官能乙烯性不飽和單體、含有氧伸丙基的環氧烷加成物、及光聚合起始劑的支撐材。

[0004] 專利文獻1所記載的支撐材，在含有一定量以上水溶性優異的含有氧伸丙基的環氧烷加成物的情況，水溶性單官能乙烯性不飽和單體，可對藉由紫外線聚合的聚合物賦予水溶解性，而能夠將支撐材以水除去。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻1] 日本特開2012-111226號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

[0006] 專利文獻1所記載的支撐材中所含的含有氧伸丙基的環氧烷加成物，例如聚丙二醇，其親水性高，因此愈提高支撐材中的含量，愈能夠容易以水除去支撐材。另一方面，含有氧伸丙基的環氧烷加成物，例如聚丙二醇的支撐材中的含量愈高，含有聚丙二醇(含有氧伸丙基的環氧烷加成物)的支撐材會大量吸收空氣中的水分，因此會有自立性降低，支撐材的支撐力降低的問題。此處，親水性意指與水的親和性大，容易溶於水，或容易分散於水中的特性。

[0007] 本發明提供一種實現兼具優異的水除去性與支撐力的支撐材的支撐材用組成物。

[用於解決課題的手段]

[0008] 本發明之支撐材用組成物為支持藉由噴墨光造形法形成造形物之模型材的支撐材所使用的支撐材用組成物，並且含有含氧伸丁基的聚伸烷二醇，前述含氧伸丁基的聚伸烷二醇的含量，相對於前述支撐材用組成物的總質量100質量份為15質量份以上75質量份以下。

[發明之效果]

[0009] 依據本發明，可提供一種實現兼具優異的水除去性與支撐力的支撐材的支撐材用組成物。

【實施方式】

[0010] 以下針對本發明之支撐材用組成物的實施形態作說明。

[0011] 本實施形態之支撐材用組成物可使用於支持藉由噴墨光造形法形成造形物之模型材的支撐材，並且含有含氧伸丁基的聚伸烷二醇，上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量份，為15質量份以上75質量份以下。本實施形態之支撐材用組成物，在製作立體造形物時，可使用作為支持形成立體造形物的模型材的支撐材。

[0012] 本實施形態之支撐材用組成物，由於以上述含量含有含氧伸丁基的聚伸烷二醇，因此可提供兼具優異

的水除去性與支撐力的支撐材。另外，本實施形態之支撐材用組成物，由於以上述含量含有含氧伸丁基的聚伸烷二醇，因此可提供低溫安定性優異的支撐材用組成物。上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇雖為水溶性，然而並不具有在形成支撐材時會降低支撐材的支撐力那樣的親水性。但是，由於上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇為水溶性，因此形成支撐材時，支撐材的水除去性優異。此處，水溶性意指可溶於水或可分散於水中的特性。另外，上述支撐材用組成物，在低溫時凝固(固化)也不會失去流動性，低溫安定性優異。

[0013] 較具體而言，本實施形態之支撐材用組成物含有：上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇、水溶性單官能乙烯性不飽和單體、及光聚合起始劑。藉此，可提供一種可實現兼具優異的水除去性與支撐力的支撐材，且低溫安定性優異的支撐材用組成物。

[0014] 如前述般，上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量份，為15質量份以上75質量份以下。若上述含量低於15質量份，則支撐材的親水性降低，因此支撐材的水除去性降低，若上述含量高於75質量份，則聚合性成分之水溶性單官能乙烯性不飽和單體的添加量降低，支撐材軟化，自立性降低，因此支撐材的支撐力降低。

[0015] 上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇以外的各成分的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量

份，上述水溶性單官能乙烯性不飽和單體的含量，係以19質量份以上80質量份以下為佳，上述光聚合起始劑的含量，係以2質量份以上20質量份以下為佳。

[0016] 本實施形態之支撐材用組成物，係以進一步含有表面調整劑為佳，上述表面調整劑的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量份，係以0.005質量份以上3.0質量份以下為佳。藉由含有上述表面調整劑來調整支撐材用組成物的表面張力，會有成為適合於噴墨所使用的支撐材用組成物的表面張力的效果。

[0017] 本實施形態之支撐材用組成物，係以進一步含有水溶性有機溶劑為佳，上述水溶性有機溶劑的含量，係以相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量份為30質量份以下為佳。藉由含有上述水溶性有機溶劑來調整支撐材用組成物的黏度，會有成為適合於噴墨所使用的支撐材用組成物的黏度的效果。

[0018] 本實施形態之支撐材用組成物，係以進一步含有保存安定化劑為佳。藉此，即使長期保存上述支撐材用組成物，也能夠抑制上述水溶性單官能乙烯性不飽和單體的聚合，將上述支撐材用組成物以噴墨列印排出時能夠防止噴頭阻塞。

[0019] 以下針對本實施形態之支撐材用組成物的各成分作說明。

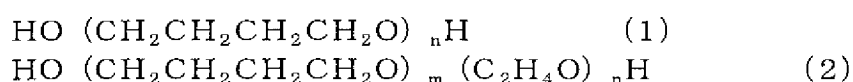
[0020]

<含氧伸丁基的聚伸烷二醇>

上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇，是用來對支撐材賦予適度親水性的水溶性樹脂，藉由添加此物質，可得到兼具水除去性與支撐力的支撐材。上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇只要含有氧伸丁基，則並不特別受其伸烷基部分的構造所限定，例如可為僅具有氧伸丁基(氧基四亞甲基)的聚丁二醇單體，還可為同時具有氧伸丁基與其他氧伸烷基的聚丁烯聚氧伸烷二醇(例如聚丁烯聚乙二醇)。但是，在將專利文獻1所記載的含有氧伸丙基的環氧烷加成物除外的情況，上述含氧伸丁基的聚伸烷二醇為同時具有氧伸丁基與氧伸丙基以外的氧伸烷基的聚丁烯聚氧伸烷二醇。

[0021] 上述聚丁二醇是由下述化學式(1)表示，上述聚丁烯聚乙二醇是由下述化學式(2)表示。

[0022]



[0023] 上述化學式(1)之中， n 係以5～400之整數為佳，5～250為較佳。上述化學式(2)之中， m 係以5～300之整數為佳， n 係以2～150之整數為佳。較理想的情況， m 為6～200、 n 為3～100。另外，化學式(1)及化學式(2)中的氧伸丁基可為直鏈或分支。

[0024]

<水溶性單官能乙烯性不飽和單體>

上述水溶性單官能乙烯性不飽和單體會聚合而成為支撐材的構成成分，發揮出支撐力。上述水溶性單官能乙烯

性不飽和單體雖為水溶性，然而可賦予支撐材硬度，提升支撐能力。

[0025] 上述水溶性單官能乙烯性不飽和單體，可使用例如碳數(C)5～15之含有羥基的(甲基)丙烯酸酯[例如(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯及(甲基)丙烯酸4-羥丁酯等]、數量平均分子量(Mn)200～1000之環氧烷加成物含有(甲基)丙烯酸酯[例如聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、單烷氧基(C1～4)聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、單烷氧基(C1～4)聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯及PEG-PPG嵌段聚合物的單(甲基)丙烯酸酯等]、C3～15之(甲基)丙烯醯胺衍生物[例如(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙基(甲基)丙烯醯胺、N-丙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N,N'-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N'-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥乙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥丙基(甲基)丙烯醯胺及N-羥丁基(甲基)丙烯醯胺等]、及(甲基)丙烯醯基嗎啉等。上述水溶性單官能乙烯性不飽和單體可單獨使用1種，或併用兩種以上。

[0026] 如前述般，上述水溶性單官能乙烯性不飽和單體的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量份，係以19質量份以上80質量份以下為佳。若上述含量低於19質量份，則會有支撐材的支撐力降低的傾向，若上述含量高於80質量份，則會有支撐材的水除去性降低的傾向。

[0027] 在本實施形態之支撐材用組成物之中，上述

含氧伸丁基的聚伸烷二醇與上述水溶性單官能乙烯性不飽和單體合適的含有質量比率為含氧伸丁基的聚伸烷二醇：水溶性單官能乙烯不飽和單體 = 3：16～15：4。

[0028]

<光聚合起始劑>

上述光聚合起始劑，可藉由能量射線使單體的聚合反應或交聯反應開始進行，本實施形態之支撐材用組成物藉由含有上述光聚合起始劑，可利用能量射線的照射使以噴墨光造形法排出的上述支撐材用組成物硬化。

[0029] 照射至上述光聚合起始劑的能量射線，可適當地由例如 200～400nm 的紫外線、遠紫外線、g 射線、h 射線、i 射線、KrF 準分子雷射光、ArF 準分子雷射光、電子束、X 光、分子束、LED 光線或離子束等選擇使用。尤其從低消耗電力的觀點看來，希望為 LED 光線。

[0030] 上述光聚合起始劑只要能夠以低能量使聚合開始進行，則不受特別限定，以使用含有選自醯基氧化膦化合物、 α -胺基烷基苯酮化合物、及噻噸酮化合物所構成的群中的至少 1 種的化合物的光聚合起始劑為佳。尤其以醯基氧化膦化合物與噻噸酮化合物的組合、 α -胺基烷基苯酮化合物與噻噸酮化合物的組合為佳。

[0031] 上述醯基氧化膦化合物，具體而言，可列舉例如 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲醯基二苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,6-二甲基苯甲醯

基二苯基氧化膦、4-甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、4-乙苯甲醯基二苯基氧化膦、4-異丙基苯甲醯基二苯基氧化膦、1-甲基環己醯基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯膦酸甲基酯、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯膦酸異丙基酯、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等。該等可單獨或將多種混合使用。市面上可取得的醯基氧化膦化合物，可列舉例如BASF公司製的"DAROCURE TPO"等。

[0032] 上述 α -胺基烷基苯酮化合物，具體而言，可列舉例如2-甲基-1[4-(甲基硫代)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁酮-1、2-甲基-1-[4-(甲氧基硫代)-苯基]-2-嗎啉基丙-2-酮等。該等可單獨或將多種混合使用。市面上可取得的 α -胺基烷基苯酮化合物，可列舉例如BASF公司製的"IRGACURE 369"、"IRGACURE 907"等。

[0033] 上述噻噸酮化合物，具體而言，可列舉例如噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、4-異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二氯噻噸酮、1-氯-4-丙氧基噻噸酮等。該等可單獨或將多種混合使用。市面上可取得的噻噸酮化合物，可列舉例如日本化藥公司製的"MKAYACURE DETX-S"、Double Bond Chemical公司製的"Chivacure ITX"等。

[0034] 如前述般，上述光聚合起始劑的含量，相對

於上述支撐材用組成物的總質量100質量份，係以2質量份以上20質量份以下為佳。若上述含量低於2質量份，則會有支撐材的硬化性降低的傾向，若上述含量高於20質量份，則會有上述支撐材用組成物的低溫安定性降低的傾向。亦即，若上述支撐材用組成物在低溫下溶解度下降，則會有光聚合起始劑無法溶解而析出的傾向。

[0035] 本實施形態之支撐材用組成物，亦可含有表面調整劑、水溶性有機溶劑、保存安定化劑等的添加劑作為其他成分。

[0036]

<表面調整劑>

上述表面調整劑，可列舉聚矽氧化合物、氟化合物等。該等之中，以聚矽氧化合物為佳。藉由含有上述表面調整劑來調整支撐材用組成物的表面張力，會有成為適合於噴墨所使用的支撐材用組成物的表面張力的效果。

[0037] 上述聚矽氧化合物的具體的商品，可列舉例如 Byk Chemie 公司製的 BYK-300、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-315、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-344、BYK-370、BYK-375、BYK-377、BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-UV3570；Evonik Japan 公司製的 TEGO-Rad2100、TEGO-Rad2200N、TEGO-Rad2250、TEGO-Rad2300、TEGO-Rad2500、TEGO-Rad2600、TEGO-Rad2700；共榮社化學公司製的 Glanol

100、Glanol 115、Glanol 400、Glanol 410、Glanol 435、Glanol 440、Glanol 450、B-1484、Polyflow ATF-2、KL-600、UCR-L72、UCR-L93等。該等可單獨或將多種混合使用。

[0038] 如前述般，上述表面調整劑的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量份，係以0.005質量份以上3.0質量份以下為佳。若上述含量低於0.005質量份，則會有無法發揮表面調整劑的效果的傾向，若上述含量高於3.0質量份，則會有在上述支撐材用組成物之中產生未溶解物或引起起泡的傾向。

[0039]

<水溶性有機溶劑>

上述水溶性有機溶劑，可列舉例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、3,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、2,5-己二醇、己二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、環丁砜、1,4-環己烷二甲醇、2,2-硫代二乙醇、3-吡啶基甲醇、丙二醇單甲醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇正丙醚、二丙二醇正丙醚、三丙二醇正丙醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丁醚、三丙二醇正丁醚、丙二醇第三

丁醚、二丙二醇第三丁醚、丙二醇苯醚、乙二醇甲醚、二乙二醇甲醚、三乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、二乙二醇乙醚、三乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇正丁醚、二乙二醇正丁醚、三乙二醇正丁醚、乙二醇正己醚、二乙二醇正己醚、乙二醇苯醚等。

[0040] 藉由含有上述水溶性有機溶劑來調整支撐材用組成物的黏度，會有成為適合於噴墨所使用的支撐材用組成物的黏度的效果。

[0041] 如前述般，上述水溶性有機溶劑的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量份，係以30質量份以下為佳。若上述含量高於30質量份，則水溶性有機溶劑會由支撐材分離滲出，會有支撐能力降低的傾向。

[0042]

<保存安定化劑>

上述保存安定化劑，可列舉例如受阻胺系化合物(HALS)、酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。具體而言，可列舉氫醌、甲氧基醌、苯并醌、對甲氧基酚、氫醌單甲醚、氫醌單丁醚、TEMPO、TEMPOL、Cupferron A1、第三丁基兒茶酚、五倍子酚等。這些保存安定化劑可單獨或將多種組合使用。

[0043] 上述保存安定化劑之中，以HALS、甲氧基醌及氫醌為佳。尤其以使用HALS與甲氧基醌的組合，HALS與氫醌的組合為佳。

[0044] 上述保存安定化劑的含量，通常是以相對於

上述支撐材用組成物的總質量100質量份為0.005質量份以上1質量份以下來使用。較佳為0.05質量份以上0.5質量份以下。

[0045] 本實施形態之支撐材用組成物可與任意模型材用組成物一起使用。以下針對可與上述實施形態的支撐材用組成物一起使用的模型材用組成物的實施形態作具體說明。

[0046] 本實施形態之模型材用組成物，含有：單官能乙烯性不飽和單體(a)、二官能以上的多官能乙烯性不飽和單體(b)、寡聚物(c)、光聚合起始劑(d)、及表面調整劑(e)。

[0047] 本實施形態之模型材用組成物中，特別合適的組成為相對於上述模型材用組成物的總質量100質量份，含有19～49質量份的單官能乙烯性不飽和單體(a)、15～50質量份的二官能以上的多官能乙烯性不飽和單體(b)、10～45質量份的寡聚物(c)、3～15質量份的光聚合起始劑(d)、及0.005～3.0質量份的表面調整劑(e)。

[0048]

<單官能乙烯性不飽和單體(a)>

單官能乙烯性不飽和單體(a)，是藉由照光聚合而使模型材用組成物硬化的成分。上述(a)成分的含量，相對於上述模型材用組成物的總質量100質量份，定為19～49質量份。若上述(a)成分的含量未滿19質量份，則使模型材用組成物光硬化所得到的模型材硬化收縮變得顯著。其結果，

模型材的尺寸精密度惡化。另一方面，若上述(a)成分的含量超過49質量份，則使模型材用組成物光硬化所得到的模型材硬化性不足。其結果，模型材的尺寸精密度惡化。上述(a)成分的含量，係以25質量份以上為佳，47質量份以下為佳。

[0049] 上述(a)成分是具有藉由能量射線硬化的特性而且在分子內具有1個乙烯性雙鍵的聚合性單體。上述(a)成分，可列舉例如碳數4～30的直鏈或分支的烷基的(甲基)丙烯酸酯[例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯等]、碳數6～20之含脂環的(甲基)丙烯酸酯[例如(甲基)丙烯酸環己基酯、(甲基)丙烯酸4-t-環己基酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊基酯等]、碳數5～20之含雜環的(甲基)丙烯酸酯[例如(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲基酯、4-(甲基)丙烯酸醯氧基甲基-2-甲基-2-乙基-1,3-二噁戊烷、4-(甲基)丙烯酸醯氧基甲基-2-環己基-1,3-二噁戊烷、(甲基)丙烯酸金剛烷酯等]、丙烯酸醯基嗎啉等。該等可單獨使用，或併用兩種以上。在上述(a)成分含有兩種以上的情況，上述含量定為各(a)成分的含量的合計。

[0050] 該等之中，從提升模型材用組成物的硬化性的觀點看來，以(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙基酯、及(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲基酯為佳。此

外，從藉由使模型材用組成物具有可承受光硬化時的溫度(50~90℃)的耐熱性來提升模型材的尺寸精密度的觀點看來，以(甲基)丙烯酸異冰片酯為較佳。

[0051]

<二官能以上的多官能乙烯性不飽和單體(b)>

二官能以上的多官能乙烯性不飽和單體(b)，是藉由照光發生聚合使模型材用組成物硬化的成分。上述(b)成分的含量，相對於模型材用組成物的總質量100質量份，定為15~50質量份。若上述(b)成分的含量未滿15質量份，則使模型材用組成物光硬化所得到的模型材發生硬化性不足。其結果，模型材的尺寸精密度惡化。另一方面，若上述(b)成分的含量超過50質量份，則使模型材用組成物光硬化所得到的模型材的硬化收縮變大。其結果，模型材的尺寸精密度惡化。上述(b)成分的含量，係以20質量份以上為佳，45質量份以下為佳。

[0052] 上述(b)成分是具有藉由能量射線硬化的特性而且在分子內具有2個以上乙烯性雙鍵的聚合性單體。上述(b)成分，可列舉例如碳數10~25之直鏈或分支之伸烷二醇二(甲基)丙烯酸酯或伸烷二醇三(甲基)丙烯酸酯[例如三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等]、碳數10~30之含脂環的二(甲基)丙烯酸酯

[例如，二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯等]等。該等可單獨使用，或併用兩種以上。在上述(b)成分含有兩種以上的情況，上述含量定為各(b)成分的含量的合計。

[0053] 該等之中，從提升模型材用組成物的硬化性的觀點看來，以三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯為佳。此外，從藉由使模型材用組成物具有可承受光硬化時的溫度(50～90℃)的耐熱性來提升模型材的尺寸精密度的觀點看來，以1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯，或季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯為較佳。

[0054]

<寡聚物(c)>

寡聚物(c)，是藉由照光發生聚合，使模型材用組成物硬化，且藉由該硬化來提高所得到的模型材的破裂強度的成分。上述(c)成分的含量，相對於模型材用組成物的總質量100質量份，定為10～45質量份。若上述(c)成分的含量未滿10質量份，則使模型材用組成物光硬化所得到的模型材硬化收縮變得稍顯著。其結果，會有模型材的尺寸精密度惡化的可能性。另外，使模型材用組成物光硬化所得到的模型材的破裂強度不良。另一方面，若上述(c)成分的含量超過45質量份，則模型材用組成物的黏度變高。因此，在使模型材用組成物由噴墨頭排出時，射出特性惡化，會有發生飛行彎曲的可能性。其結果，會有使模型材用組成物光硬化所得到的模型材的尺寸精密度惡化的可能性。上

述(c)成分的含量宜為15質量份以上，30質量份以下。

[0055] 上述(c)成分，可列舉例如胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、環氧(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯寡聚物等。該等之中，從提升模型材用組成物的硬化性的觀點看來，以選自胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、環氧(甲基)丙烯酸酯寡聚物、及聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物的1種以上為佳。此外，從藉由使模型材用組成物具有可承受光硬化時的溫度(50～90℃)的耐熱性來提升模型材的尺寸精密度的觀點看來，以胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物為較佳。該等可單獨使用，或併用兩種以上。在上述(c)成分含有兩種以上的情況，上述含量定為各(c)成分的含量合計。

[0056] 在本說明書中，「寡聚物」的重量平均分子量為800～10000。此處，重量平均分子量意指藉由GPC (Gel Permeation Chromatography)測得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

[0057]

<光聚合起始劑(d)>

光聚合起始劑(d)只要是照射波長在紫外線、近紫外線或可見光區的光線會促進自由基反應的化合物，則不受特別限定。上述(d)成分，可列舉例如碳數14～18之安息香化合物[例如安息香、安息香甲醚、安息香乙基醚、安息香丙基醚、安息香異丁醚等]、碳數8～18之苯乙酮化合物[例如苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧

基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、2-羥基-2-甲基-苯基丙-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-羥基環己基苯酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮等]、碳數14~19的蒽醌化合物[例如2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、2-氯蒽醌、2-戊基蒽醌等]、碳數13~17之噻噸酮化合物[例如2,4-二乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮等]、碳數16~17之縮酮化合物[例如苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等]、碳數13~21之二苯酮化合物[例如二苯酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫醚、4,4'-雙甲基胺基二苯酮等]、碳數22~28之醯基氧化膦化合物[例如2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯氧化膦]、這些化合物的混合物等。該等可單獨使用，或可併用兩種以上。該等之中，使模型材用組成物光硬化所得到的模型材不易黃變，所謂的耐光性的觀點看來，係以2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦為佳。另外，可取得的醯基氧化膦化合物，可列舉例如BASF公司製的"DAROCURE TPO"等。

[0058] 上述(d)成分的含量，相對於模型材用組成物的總質量100質量份為3~15質量份。若上述(d)成分的含量在上述範圍，則模型材用組成物的硬化性良好，模型材的尺寸精密度提升。上述(d)成分的含量，係以5質量份以上為佳，13質量份以下為佳。在上述(d)成分含有兩種以上的情況，上述含量定為各(d)成分的含量的合計。

[0059]

<表面調整劑(e)>

表面調整劑(e)是為了將模型材用組成物的表面張力調整在適當的範圍而含有。藉由將模型材用組成物的表面張力調整在適當的範圍，可抑制模型材用組成物與支撐材用組成物在界面混合(所謂的滲出現象)。其結果，使用模型材用組成物與支撐材用組成物，可得到尺寸精密度良好的光造形品。為了得到此效果，上述(e)成分的含量，相對於模型材用組成物的總質量100質量份，定為0.005～3.0質量份。

[0060] 上述(e)成分，可列舉例如聚矽氧系化合物等。聚矽氧系化合物，可列舉例如具有聚二甲基矽氧烷構造的聚矽氧系化合物等。具體而言，可列舉聚醚變性聚二甲基矽氧烷、聚酯變性聚二甲基矽氧烷、聚芳烷基變性聚二甲基矽氧烷等。具體的商品而言，可使用例如 Byk Chemie 公司製的 BYK-300、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-315、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-344、BYK-370、BYK-375、BYK-377、BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-UV3570；Evonik Japan 公司製的 TEGO-Rad2100、TEGO-Rad2200N、TEGO-Rad2250、TEGO-Rad2300、TEGO-Rad2500、TEGO-Rad2600、TEGO-Rad2700；共榮社化學公司製的 Glanol 100、Glanol 115、Glanol 400、Glanol 410、Glanol 435、

Glanol 440、Glanol 450、B-1484、Polyflow ATF-2、KL-600、UCR-L72、UCR-L93等。該等可單獨使用，或併用兩種以上。在上述(e)成分含有兩種以上的情況，上述含量定為各(e)成分的含量的合計。

[0061]

<保存安定化劑(f)>

本實施形態之模型材用組成物，以進一步含有保存安定化劑(f)為佳。保存安定化劑(f)可提高模型材用組成物的保存安定性。另外還可防止聚合性化合物因為熱能而聚合所導致的噴頭阻塞。為了得到這些效果，上述(f)成分的含量，相對於模型材用組成物的總質量100質量份，係以0.05～3.0質量份為佳。

[0062] 上述(f)成分，可列舉例如受阻胺系化合物(HALS)、酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。具體而言，可列舉氫醌、甲氧基醌、苯并醌、對甲氧基酚、氫醌單甲醚、氫醌單丁醚、TEMPO、4-羥基-TEMPO、TEMPOL、Cupferron A1、IRGASTAB UV-10、IRGASTAB UV-22、FIRSTCURE ST-1(ALBEMARLE公司製)、第三丁基兒茶酚、五倍子酚、BASF公司製的TINUVIN 111FDL、TINUVIN 144、TINUVIN 292、TINUVIN XP40、TINUVIN XP60、TINUVIN 400等。該等可單獨使用，或併用兩種以上。在上述(f)成分含有兩種以上的情況，上述含量定為各(f)成分的含量的合計。

[0063]

<經過胺變性的反應性寡聚物(g)>

本實施形態之模型材用組成物，可進一步含有經過胺變性的反應性寡聚物(g)。經過胺變性的反應性寡聚物(g)，是在分子內具有至少一個以上的胺基(三級胺骨架)的反應性寡聚物。這種反應性寡聚物(g)，可列舉例如胺變性聚醚(甲基)丙烯酸酯、胺變性聚酯(甲基)丙烯酸酯、胺變性環氧(甲基)丙烯酸酯、胺變性胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯等的胺變性寡聚物。該等可單獨或將兩種以上組合使用。

[0064] 所使用的經過胺變性的反應性寡聚物(g)的重量平均分子量，宜為500以上，較佳為600以上，從模型材的硬化收縮減低的觀點看來為理想的。另外，經過胺變性的反應性寡聚物(g)的重量平均分子量，宜為2000以下，較佳為1500以下，從模型材用組成物的低黏度化的觀點看來為理想的。此處，重量平均分子量是藉由GPC(溶劑：四氫呋喃)測定寡聚物單體所得到的聚苯乙烯換算的分子量。

[0065] 經過胺變性的反應性寡聚物(g)的含量，相對於模型材用組成物的總質量宜為3質量%以上，較佳為5質量%以上，從模型材用組成物的硬化性的觀點看來為理想的。另外，經過胺變性的反應性寡聚物(g)的含量，相對於模型材用組成物的總質量，宜為30質量%以下，較佳為20質量%以下，從不增加模型材用組成物或造形物的吸濕性的觀點看來為理想的。

[0066] 在上述模型材用組成物中，依照必要可含有其他添加劑。其他添加劑，可列舉例如抗氧化劑、著色劑、紫外線吸收劑、光安定劑、聚合禁止劑、鏈轉移劑、填充劑等。

[0067] 本實施形態之模型材用組成物的製造方法並未受到特別限定，可藉由例如使用混合攪拌裝置等將上述(a)～(e)成分、及依照必要將上述(f)成分、上述(g)成分、其他添加劑均勻混合來製造。

[0068] 以這樣的方式製造出的本實施形態之模型材用組成物，從改善噴墨頭排出時排出性的觀點看來，在25℃下的黏度，係以70mPa·s以下為佳。模型材用組成物的黏度的測定，可依據日本工業規格(JIS)Z8803，使用R100型黏度計來進行。

[實施例]

[0069] 以下藉由實施例詳細說明本發明。但是，本發明並不受以下的實施例限定。另外，在沒有特別指摘的情況，在下述內容之中，「份」意指「質量份」。

[0070] 表1中揭示了下述實施例及比較例之中，支撐材用組成物所使用的成分。

[0071]

【表 1】

成分	名稱	內容/商品名・規格
含氧伸丁基的 聚伸烷二醇 (A) (水溶性樹脂)	PTMG	聚丁烯聚乙二醇/日油公司製 商品名：POLYCERIN DC1100 (分子量：1000)
水溶性樹脂 (B)	PEG	聚乙二醇/三洋化成公司製，商品名：PEG-1500 (分子量：1500)
	PPG	聚丙二醇/三洋化成公司製，商品名：SANNIX PP-1000 (分子量：1000)
水溶性單官能乙烯性 不飽和單體 (C)	ACMO	丙烯鹽基嗎琳/DKSH 公司製，商品名：ACMO (乙烯性雙鍵/1 分子：1 個)
	HEAA	羥乙基丙烯酸鹽/KJ Chemical 公司製，商品名：HEAA (乙烯性雙鍵/1 分子：1 個)
光聚合起始劑 (D) (鹽基氧化膦系)	DAROCURE TPO	2,4,6-三甲基苯甲鹽基二苯基氧化膦/BASF 公司製 商品名：DAROCURE TPO
表面調整劑 (E) (聚矽氧系)	TEGO-Rad 2100	具有聚二甲基矽氧烷構造的矽丙烯酸酯/Evonik Japan 公司製 商品名：TEGO-Rad2100
水溶性有機溶劑 (F)	MDG	二乙二醇單甲醚/日本乳化劑公司製，商品名：MDG
保存安定化劑 (G)	H-TEMPO	4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基 Evonik Japan 公司製，商品名：4-HYDROXY-TEMPO

[0072]

(實施例 1～10 及比較例 1～8)

首先，依照如以下的方式調製實施例 1～10 及比較例 1～8 的支撐材用組成物。亦即，將表 2～3 所示的成分 (A)～(G) 以表 2～3 所示的摻合量 (單位：質量份) 秤取至塑膠瓶，並將該等混合，調製出各支撐材用組成物。

[0073]

【表2】

成分	名稱	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
含有氧伸丁基的 聚伸烷二醇 (A) (水溶性樹脂)	PTMG	15	35	50	75	25	50	40	50	35	35
水溶性樹脂 (B)	PEG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PPG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水溶性單官能乙 烯性不飽和單體 (C)	ACMO	79.8	59.8	44.8	19.8	39.8	47.8	39.8	—	59.9	60.0
	HEAA	—	—	—	—	—	—	—	44.8	—	—
光聚合起始劑 (D) (醯基氧化膦系)	DAROCURE TPO	5	5	5	5	5	2	20	5	5	5
表面調整劑 (E) (聚矽氧系)	TEGO—Rad 2100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—
水溶性有機溶劑 (F)	MDG	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
保存安定化劑 (G)	H—TEMPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0074]

【表3】

成分	名稱	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
含有氧伸丁基的 聚伸烷二醇 (A) (水溶性樹脂)	PTMG	—	—	—	—	—	—	10	85
水溶性樹脂 (B)	PEG	15	50	75	—	—	—	—	—
	PPG	—	—	—	15	50	75	—	—
水溶性單官能乙 烯性不飽和單體 (C)	ACMO	79.8	44.8	19.8	79.8	44.8	19.8	84.8	9.8
	HEAA	—	—	—	—	—	—	—	—
光聚合起始劑 (D) (醯基氧化膦系)	DAROCURE TPO	5	5	5	5	5	5	5	5
表面調整劑 (E) (聚矽氧系)	TEGO—Rad 2100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水溶性有機溶劑 (F)	MDG	—	—	—	—	—	—	—	—
保存安定化劑 (G)	H—TEMPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0075] 接下來，對於上述實施例1～10及比較例1～8的支撐材用組成物，藉由以下揭示的方法，評估支撐材用組成物的低溫安定性、支撐材用組成物硬化而成的支撐材硬化物在高溫高濕條件下的安定性(支撐力)及水除去性。

[0076]

<支撐材用組成物的低溫安定性>

針對低溫下的支撐材用組成物的安定性進行評估。在熔點低的材料(例如PEG等)的情況，在低溫下，因為低於熔點而成為結凍的狀態，而不會維持液體狀態。另外，在低溫下，也會有溶解度降低，光聚合起始劑變得無法完全溶解而析出的傾向。具體而言，將各支撐材用組成物裝入玻璃瓶，將該裝有支撐材用組成物的玻璃瓶在溫度設定於10℃的恆溫槽中保管24小時。然後，以目視確認保管後的支撐材用組成物的狀態，依照下述基準評估支撐材用組成物的低溫安定性。

支撐材用組成物維持液體狀的情況：低溫安定性為優良(○)

支撐材用組成物一部分凝固(固化)的情況：低溫安定性為良(△)

支撐材用組成物凝固(固化)的情況：低溫安定性為不良(×)

[0077]

<支撐材硬化物的支撐力>

在玻璃板上，以縱30mm、橫30mm、厚5mm的額緣狀

矽橡膠形成框，使各支撐材用組成物流進該框之中，藉由金屬鹵素燈，以累計光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外線，製作出支撐材硬化物。接下來，將上述硬化物裝入玻璃製淺皿，將裝有該硬化物的淺皿在溫度 40°C 、相對濕度 90% 的恆溫槽中放置 2 小時。然後，以目視確認放置後的上述硬化物的狀態，依照下述基準評估支撐材硬化物的支撐力。

硬化物的表面沒有出現液體狀物質，也沒有觀察到硬化物軟化的情況：支撐力為優良(○)

硬化物的表面稍微出現液體狀物質，觀察到硬化物些許軟化的情況：支撐力為良(△)

硬化物的表面出現液體狀物質，觀察到硬化物軟化的情況：支撐力為不良(x)

[0078]

<支撐材硬化物的水除去性>

與上述支撐材硬化物的支撐力的評估的情況同樣地製作出支撐材硬化物。接下來，將上述硬化物加入裝有 50mL 離子交換水的燒杯，將水溫維持在 25°C ，同時以超音波洗淨機處理，測定上述硬化物溶解的時間，依照依照下述基準評估支撐材硬化物的水除去性。

硬化物完全溶解需要 30 分鐘的情況：水除去性為優良(○)

硬化物完全溶解需要 1 小時的情況：水除去性為良(△)

硬化物完全溶解需要 2 小時的情況：水除去性為不良

(x)

[0079] 將以上的結果揭示於表4～5。

[0080]

【表4】

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
低溫安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
支撐力	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○
水除去性	△	△	○	○	○	○	○	○	△	△

[0081]

【表5】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
低溫安定性	△	×	×	○	○	○	○	○
支撐力	○	○	○	△	×	×	○	×
水除去性	△	○	○	△	○	○	×	○

[0082] 由表4～5可知，實施例1～10的支撐材用組成物，全部的評估項目皆可得到令人滿意的結果。另一方面，水溶性樹脂使用聚乙二醇的比較例1～3，雖然全部的支撐力皆優異，然而比較例2及3的低溫安定性不良，水溶性樹脂使用聚丙二醇的比較例4～6，雖然全部的低溫安定性皆優異，然而比較例5及6的支撐力不良。另外，PTMG的含量低於15質量份的比較例7，水除去性不良，PTMG的含量超過75質量份的比較例8，支撐力不良。另外，比較例5及6使用較多親水性高的PPG，因此支撐材硬化物的表面出現液體狀物質，而且還觀察到支撐材硬化物的軟化，被認為支撐能力降低。

[0083] 接下來，將以上述方式製作出的支撐材用組成物與如下述方式製作出的模型材用組成物組合，形成由支撐材與模型材所構成的硬化物，並且評估支撐材與模型材的密著性、支撐材之水除去性、及支撐材用組成物與模型材用組成物的滲出現象。

[0084] 首先，依照表7及表8所示的摻合量(單位：質量份)秤取表6所示的成分(a)～(g)，並將該等混合，調製出模型材用組成物M1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8、M9及M10。

[0085]

【表 6】

成分	名稱	內容/商品名・規格
單官能乙烯性 不飽和單體 (a)	IBOA	丙烯酸異冰片酯/Arkema 公司製，商品名：Sartomer-SR506D (乙烯性雙鍵/1 分子：1 個)
	PEA	苯氧基乙基丙烯酸酯/Arkema 公司製，商品名：Sartomer-SR339 (乙烯性雙鍵/1 分子：1 個)
	ACMO	丙烯酸鹽基嗎啉/DKSH 公司製，商品名：ACMO (乙烯性雙鍵/1 分子：1 個)
二官能以上的 多官能乙烯性 不飽和單體 (b)	HDDA	1,6-己二醇二丙烯酸酯/Arkema 公司製，商品名：Sartomer-SR238 (乙烯性雙鍵/1 分子：2 個)
	TPGDA	三丙二醇二丙烯酸酯/Arkema 公司製，商品名：Sartomer-SR306 (乙烯性雙鍵/1 分子：2 個)
	PE-3A	季戊四醇三丙烯酸酯/共榮社化學公司製 商品名：Light Acrylate PE-3A (乙烯性雙鍵/1 分子：3 個)
寡聚物 (c)	CN991	胺甲酸乙酯丙烯酸酯寡聚物/Arkema 公司製，商品名：CN991 (乙烯性雙鍵/1 分子：2 個)
	CN2203	聚酯丙烯酸酯寡聚物/Arkema 公司製，商品名：CN2203 (乙烯性雙鍵/1 分子：2 個)
光聚合起始劑 (d)	DAROCURE TPO	2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷/BASF 公司製 商品名：DAROCURE TPO
表面調整劑 (e)	TEGO-Rad 2100	具有聚二甲基矽氧烷構造的矽丙烯酸酯/Evonik Japan 公司製 商品名：TEGO-Rad2100
保存安定化劑 (f)	H-TEMPO	4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基 Evonik Japan 公司製，商品名：4-HYDROXY-TEMPO
經過胺變性的 反應性寡聚物 (g)	GC1100Z	經過胺變性的反應性寡聚物/Qualipoly Chemical Corp.製 商品名：GC1100Z

[0086]

【表 7】

成分	名稱	M1	M2	M3	M4	M5
單官能乙烯性 不飽和單體 (a)	I BOA	46. 6	46. 6	—	46. 6	41. 6
	PEA	—	—	46. 6	—	—
	ACMO	—	—	—	—	—
二官能以上的 多官能乙烯性 不飽和單體 (b)	HDDA	20	20	20	20	—
	TPGDA	—	—	—	—	20
	PE-3A	—	—	—	15	—
寡聚物 (c)	CN991	25	—	25	10	20
	CN2203	—	25	—	—	—
光聚合起始劑 (d)	DAROCURE TPO	8	8	8	8	8
表面調整劑 (e)	TEGO-Ra d 2100	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
保存安定化劑 (f)	H-TEMPO	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
經過胺變性的 反應性寡聚物 (g)	GC1100Z	—	—	—	—	10

[0087]

【表 8】

成分	名稱	M6	M7	M8	M9	M10
單官能乙烯性 不飽和單體 (a)	I BOA	26. 6	9. 6	19. 6	59. 7	56. 2
	PEA	—	—	—	—	—
	ACMO	15	—	—	—	—
二官能以上的 多官能乙烯性 不飽和單體 (b)	HDDA	20	47	60	20	20
	TPGDA	—	—	—	—	—
	PE-3A	—	—	—	—	—
寡聚物 (c)	CN991	25	35	12	12	12
	CN2203	—	—	—	—	—
光聚合起始劑 (d)	DAROCURE TPO	8	8	8	8	8
表面調整劑 (e)	TEGO-Ra d 2100	0. 1	0. 1	0. 1	0. 004	3. 5
保存安定化劑 (f)	H-TEMPO	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
經過胺變性的 反應性寡聚物 (g)	GC1100Z	5	—	—	—	—

[0088] 接下來，如表 9 及表 10 所示般，將以上述方式製作出的模型材用組成物與先前在實施例 2～6 及比較例 7 所製作出的支撐材用組成物組合，以下述方式製作出由模型材與支撐材所構成的光造形硬化物。

[0089] 首先，在玻璃板(AS ONE公司製，商品名"GLASS PLATE"、縱200mm、橫200mm、厚5mm)的上面四邊配置厚度1mm的間隔件，區隔出10cm×10cm的正方形。在此正方形內注入各支撐材用組成物之後，使用紫外線LED(日亞化學工業公司製，"NCCU001E")作為照射手段，以總照射光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外線，使其硬化，而得到支撐材。

[0090] 接下來，在上述支撐材的周圍四邊配置厚度1mm的間隔件，區隔出10cm×10cm的正方形。在此正方形內注入各模型材用組成物之後，使用紫外線LED(日亞化學工業公司製，"NCCU001E")作為照射手段，以總照射光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射紫外線，使其硬化，而得到模型材。

[0091] 接下來，使用由上述製作出的模型材與支撐材所構成的光造形硬化物，評估支撐材與模型材的密著性及支撐材的水除去性。

[0092]

<密著性>

將所製作出的光造形硬化物在30℃恆溫槽中放置12小時之後，以目視確認模型材與支撐材的密著性的狀況，依照下述基準評估支撐材與模型材的密著性。

模型材與支撐材密著的情況：密著性為優良(○)

模型材與支撐材密著，然而以指甲刮劃模型材與支撐材的界面，則發生剝離的情況：密著性為良好(△)

在模型材與支撐材的界面發生剝離，因為模型材的硬

化收縮，模型材翹曲剝離的情況：密著性為不良(x)

[0093]

<水除去性>

將上述光造形硬化物加入裝有50mL離子交換水的燒杯，將水溫維持在25℃，同時以超音波洗淨機處理，測定上述硬化物溶解的時間，依照下述基準評估支撐材的水除去性。

硬化物完全溶解需要30分鐘的情況：水除去性為優良(○)

硬化物完全溶解需要1小時的情況：水除去性為良(△)

硬化物完全溶解需要2小時的情況：水除去性為不良(x)

[0094] 接下來，將上述模型材用組成物與先前實施例2～6及比較例7所製作出的支撐材用組成物組合，評估滲出現象。

[0095]

<滲出現象>

首先，在由聚對苯二甲酸乙二酯所構成的薄膜(東洋紡公司製，"A4300"、縱100mm、橫150mm、厚188μm)上，使用微量滴管滴入表9及表10所示的組合的模型材用組成物及支撐材用組成物各0.02mL。此時，設定模型材用組成物及支撐材用組成物的滴入位置，以使各液滴的中心部彼此的距離成為10mm，且各液滴獨立滴入。然後，各

液滴徐緩潤濕擴展，約10秒鐘後各液滴結合。此時，由上方以目視觀察各液滴的界面的狀態，依照下述基準評估滲出現象。

由模型材用組成物所構成的層與由支撐材用組成物所構成的層的界面，俯視時呈直線狀，並未發生滲出現象的情況；滲出現象評估為優良(○)

由模型材用組成物所構成的層與由支撐材用組成物所構成的層的界面，因為模型材用組成物往支撐材用組成物側移動而發生滲出現象的情況(M→S)；滲出現象評估為不良(x)

由模型材用組成物所構成的層與由支撐材用組成物所構成的層的界面，因為支撐材用組成物往模型材用組成物側移動而發生滲出現象的情況(S→M)；滲出現象評估為不良(x)

[0096] 將以上的結果揭示於表9及表10。

[0097]

【表9】

光造形硬化物	1	2	3	4	5	6
模型材用組成物	M1	M2	M3	M4	M5	M6
支撐材用組成物	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例2	實施例6
密著性	○	○	○	○	○	○
水除去性	○	○	○	○	○	○
滲出現象	○	○	○	○	○	○

[0098]

【表10】

光造形硬化物	7	8	9	10	11
模型材用組成物	M7	M8	M9	M10	M1
支撐材用組成物	實施例2	實施例2	實施例2	實施例2	比較例7
密著性	×	×	○	○	○
水除去性	○	○	○	○	×
滲出現象	○	○	×	×	○

[0099]

<密著性>

由表9及表10的結果可知，光造形品1～6、9～11，模型材與支撐材密著。另一方面，模型材用組成物的(a)成分的含量低於19質量份的光造形品7、及模型材用組成物的(b)成分的含量高於50質量份的光造形品8，在模型材與支撐材的界面發生剝離。像這樣，若模型材與支撐材的密著性差，則光造形品的尺寸精密度惡化。

[0100]

<水除去性>

由表9及表10的結果可知，使用本發明所關連的實施形態之支撐材用組成物的光造形品1～10的情況，水除去性皆優異。另一方面，使用比較例7的支撐材用組成物的光造形品11的情況，水除去性不良。

[0101]

<滲出現象>

由表9及表10的結果可知，光造形品1～8、11的情

況，由模型材用組成物所構成的層與由支撐材用組成物所構成的層的界面為直線狀，並未發生滲出現象。另一方面，模型材用組成物的(e)成分的含量低於0.005質量份的光造形品9、及模型材用組成物的(e)成分的含量高於3.0質量份的光造形品10的情況，發生了滲出現象。

[產業上的可利用性]

[0102] 本發明可提供可實現兼具優異的水除去性與支撐力的支撐材，且低溫安定性優異的支撐材用組成物，可廣泛適用於噴墨光造形法所使用的支撐材用墨水。



201833252

【發明摘要】

【中文發明名稱】

支撐材用組成物

【中文】

本發明所關連的支撐材用組成物，係支持藉由噴墨光造形法形成造形物之模型材的支撐材所使用的支撐材用組成物，並且含有：含氧伸丁基的聚伸烷二醇、水溶性單官能乙烯性不飽和單體、與光聚合起始劑，前述含氧伸丁基的聚伸烷二醇的含量，相對於前述支撐材用組成物的總質量100質量份為15質量份以上75質量份以下。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種支撐材用組成物，其係支持藉由噴墨光造形法形成造形物之模型材的支撐材所使用的支撐材用組成物，並且

含有含氧伸丁基的聚伸烷二醇，

前述含氧伸丁基的聚伸烷二醇的含量為相對於前述支撐材用組成物的總質量100質量份為15質量份以上75質量份以下。

【第2項】

如請求項1之支撐材用組成物，其中含有前述含氧伸丁基的聚伸烷二醇、水溶性單官能乙烯性不飽和單體、與光聚合起始劑。

【第3項】

如請求項2之支撐材用組成物，其中相對於前述支撐材用組成物的總質量100質量份，前述水溶性單官能乙烯性不飽和單體的含量為19質量份以上80質量份以下，前述光聚合起始劑的含量為2質量份以上20質量份以下。

【第4項】

如請求項2或3之支撐材用組成物，其中進一步含有表面調整劑，

前述表面調整劑的含量為相對於前述支撐材用組成物的總質量100質量份為0.005質量份以上3.0質量份以下。

【第5項】

如請求項2～4中任一項之支撐材用組成物，其中進一步含有水溶性有機溶劑，

前述水溶性有機溶劑的含量為相對於前述支撐材用組成物的總質量100質量份為30質量份以下。

【第6項】

如請求項2～5中任一項之支撐材用組成物，其中進一步含有保存安定化劑。

【第7項】

一種光造形用墨水組，其係含有如請求項1～6中任一項之支撐材用組成物、與模型材用組成物。

【第8項】

如請求項7之光造形用墨水組，其中前述模型材用組成物含有單官能乙烯性不飽和單體、二官能以上的多官能乙烯性不飽和單體、寡聚物、光聚合起始劑、與表面調整劑。

【第9項】

如請求項7或8之光造形用墨水組，其中相對於前述模型材用組成物的總質量100質量份，含有19～49質量份之單官能乙烯性不飽和單體、15～50質量份之二官能以上的多官能乙烯性不飽和單體、10～45質量份之寡聚物、3～15質量份的光聚合起始劑、與0.005～3.0質量份的表面調整劑。