



(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 202000800 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：108119820

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 06 日

(51) Int. Cl. :

*C09D4/02 (2006.01)**C09D11/30 (2014.01)**B29C64/112 (2017.01)**B33Y70/00 (2015.01)**B29K33/04 (2006.01)**B29K33/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2018/06/14 日本

2018-113291

(71) 申請人：日商捷恩智股份有限公司 (日本) JNC CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：杉原克幸 SUGIHARA, KATSUYUKI (JP)；伊丹節男 ITAMI, SETSUO (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 30 頁

(54) 名稱

聚合性組成物、噴墨用墨水、耐熱性可溶構件、帶支撐部的立體結構物、及立體造形物的製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種聚合性組成物，其可形成即使經過熱處理亦適當地維持在水系溶液中的溶解性的硬化物（耐熱性可溶構件）。一種聚合性組成物，其特徵在於含有：單官能型丙烯酸系化合物，包含選自由單官能型丙烯酸酯化合物及單官能型丙烯醯胺化合物所組成的群組中的一種或兩種以上的化合物；單官能型 N-乙基化合物；以及聚合起始劑，藉由電離放射線的照射而產生自由基。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】聚合性組成物、噴墨用墨水、耐熱性可溶構件、帶支撐部的立體結構物、及立體造形物的製造方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚合性組成物、包含所述聚合性組成物的噴墨用墨水、包含所述聚合性組成物的電離放射線硬化物的耐熱性可溶構件、包括所述耐熱性可溶構件作為支撐部的帶支撐部的立體結構物、及使用所述聚合性組成物的立體造形物的製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 近年來，作為立體結構物的製造方法，提出了被稱作積層造形法的光學立體造形法，其製成將對製品的三維電腦輔助設計（computer aided design，CAD）資料進行切片所得的薄板重疊般的元資料，並多次重覆對包含使用了自由基聚合性化合物或陽離子聚合性化合物的光硬化性樹脂組成物的薄膜照射光而使其硬化的步驟，藉此製造所期望的形狀的立體結構物。作為藉由所述光學立體造形法而製造立體結構物的裝置，於市場上出現了更廉價的裝置，從而期待不僅於例如樣機的製造等工業用途，而且於普通家庭中亦可利用般的用途的擴大。例如，藉由在此種積層造形法中使用特定的自由基聚合性化合物，可使造形物的尺寸精度、或生產性提昇（專利文獻 1）。

【0003】 此處，若使用光學立體造形法而最終製造的立體結構物（立體造形物）的形狀複雜，則有在藉由光學立體造形法而製作的結構體（本體部）的階段中會經歷難以承載自重的狀態的情況。在此種情況下，就維持本體部的形狀的觀點而言，有時會藉由光學立體造形法而與本體部一同製成承載本體部的支撐部。包含如此般獲得的本體部與支撐部的帶支撐部的立體結構物可藉由作為最終步驟而將支撐部自帶支撐部的立體結構物去除，來獲得光造形物。於此種製造方法中，作為可形成支撐部的組成物，例如在專利文獻 2 中揭示了一種於硬化後在水系溶解液中的溶解性良好的光硬化性液狀樹脂組成物。

【0004】 另一方面，為了將藉由包含光學立體造形法的製造方法而製造的立體造形物用作工作模型（working model），要求該立體造形物具有可耐受使用條件的充分的機械強度或耐熱性。出於該目的，有對藉由光學立體造形法而製成的結構體（本體部）進行加熱或光照射等後硬化（post cure）的情況（例如專利文獻 3），亦提出了以藉由加熱的後硬化即後烘烤（post bake）的實施為前提的感光性樹脂組成物（例如專利文獻 4）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2008-189782 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2010-155889 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2013-023574 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2013-194205 號公報

**【發明內容】**

**【0006】 [發明所欲解決之課題]**

即使在使用如專利文獻 4 所示的將後烘烤作為前提的組成物來形成本體部的情況下，有時亦需要藉由光學立體造形法來形成如專利文獻 2 所記載的支撐體。此時，若自藉由光學立體造形法而形成的帶支撐部的立體結構物在進行後烘烤之前將支撐部去除，則本體部有可能無法耐受自重而破損。因此，對於包括將後烘烤作為前提的組成物所形成的本體部的帶支撐部的立體結構物而言，在藉由光學立體造形法來形成的情況下，支撐部亦會受到後烘烤。該後烘烤有可能對支撐部的溶解性帶來影響，但針對該方面並未進行充分的研究。

**【0007】** 如此般，在進行了使對聚合性組成物照射電離放射線而獲得的電離放射線硬化物的溫度提高的處理（熱處理）的情況下，對於所述熱處理後的電離放射線硬化物，有時亦要求相對於水系的溶解液的適當的溶解性。該熱處理有並非以對電離放射線硬化物積極地進行加熱為目的而進行的情況。作為此種情況的具體例，可列舉如下情況：以對形成有電離放射線硬化物的基板的其他部分所設置的構件（焊料等）進行加熱為目的，對基板全體進行加熱。另外，作為另一例，可列舉如下情況：若對形成有電離放射線硬化物的基板進行藉由乾式製程的製膜，則所堆積的材料（金屬等）以高溫與電離放射線硬化物相接，因此電離放射線硬

化物的溫度提高。再者，於本說明書中，所謂「電離放射線」是指  $\gamma$  射線、X 射線、紫外線、可見光等電磁波，及電子、以及質子或離子等可藉由被照射至聚合起始劑或與聚合起始劑碰撞而產生自由基的能量源的總稱。

**【0008】** 本發明鑑於所述現狀，目的在於提供一種聚合性組成物，其可形成即使經過後烘烤般的熱處理亦適當地維持在水系溶液中的溶解性的硬化物（耐熱性可溶構件）。本發明的目的在於提供包含所述聚合性組成物的噴墨用墨水、包含所述聚合性組成物的硬化物的耐熱性可溶構件、包括包含所述耐熱性可溶構件的支撐部的帶支撐部的立體結構物、及使用所述聚合性組成物的立體造形物的製造方法。

[解決課題之手段]

**【0009】** 為解決所述課題而提供的本發明如下所述。

[1]一種聚合性組成物，用以形成耐熱性可溶構件，所述聚合性組成物的特徵在於含有：單官能型丙烯酸系化合物，包含選自單官能型丙烯酸酯化合物及單官能型丙烯醯胺化合物所組成的群組中的一種或兩種以上的化合物；單官能型 N-乙基化合物；以及聚合起始劑，藉由電離放射線的照射而產生自由基。

[2]如所述[1]所述的聚合性組成物，其中所述單官能型 N-乙基化合物為單官能型 N-乙基醯胺化合物。

[3]如所述[2]所述的聚合性組成物，其中所述單官能型 N-乙基醯胺化合物包含選自 N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺、N-

乙烯基-ε-己內醯胺的一種或兩種以上的化合物。

[4]如所述[1]至所述[3]中任一項所述的聚合性組成物，其 60 °C 下的黏度為 15 mPa·s 以下。

[5]如所述[1]至所述[4]中任一項所述的聚合性組成物，其含有相對於所述聚合性組成物全體而為 30 質量%以下的揮發性溶劑。

[6]一種噴墨用墨水，包含如所述[1]至所述[5]中任一項所述的聚合性組成物。

[7]一種耐熱性可溶構件，包含如所述[1]至所述[5]中任一項所述的聚合性組成物的電離放射線硬化物，所述耐熱性可溶構件即使在大氣中以 150°C 加熱 2 小時後亦能夠溶解於水系溶解液中。

[8]如所述[7]所述的耐熱性可溶構件，其中所述水系溶解液為水-醇混合液。所述醇較佳為具有相對於水的混和性的醇，更佳為碳數為 4 以下的醇。

[9]如所述[7]或所述[8]所述的耐熱性可溶構件，其中所述水系溶解液的 pH 為 8 以下。

[10]一種帶支撐部的立體結構物，其特徵在於包括：本體部，提供立體造形物；以及支撐部，承載所述本體部，且所述支撐部包含如所述[7]至所述[9]中任一項所述的耐熱性可溶構件。

[11]一種立體造形物的製造方法，其特徵在於包括：造形步驟，使用用以形成本體部的第一液狀組成物及用以形成支撐部的第二液狀組成物，藉由積層造形法來形成處於所述本體部由所述

支撐部支撐的狀態的帶支撐部的立體結構物，所述本體部提供所述立體造形物，所述支撐部支撐所述本體部；以及去除步驟，利用水系溶解液將所述帶支撐部的立體結構物的所述支撐部溶解去除，獲得所述立體造形物，所述第二液狀組成物包含如所述[1]至所述[5]中任一項所述的聚合性組成物，所述支撐部包含如所述[7]至所述[9]中任一項所述的耐熱性可溶構件。

[12]如所述[11]所述的立體造形物的製造方法，其在所述造形步驟之後、所述去除步驟開始前更包括加熱步驟，所述加熱步驟對所述帶支撐部的立體結構物進行加熱而使所述本體部的物性變化。

#### [發明的效果]

**【0010】** 根據本發明，提供一種聚合性組成物，其可形成即使經過加熱步驟亦適當地維持在水系溶解液中的溶解性的硬化物（耐熱性可溶構件）。另外，根據本發明，提供包含所述聚合性組成物的噴墨用墨水、包含所述聚合性組成物的電離放射線硬化物的耐熱性可溶構件、包括包含所述耐熱性可溶構件的支撐部的帶支撐部的立體結構物、及立體造形物的製造方法。

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【實施方式】

**【0011】** 以下對本發明的實施形態的聚合性組成物、噴墨用墨水、耐熱性可溶構件、帶支撐部的立體結構物、及立體造形物的

製造方法進行說明。

【0012】 本發明的一實施形態的聚合性組成物用以形成耐熱性可溶構件，且含有：單官能型丙烯酸系化合物，選自由單官能型丙烯酸酯化合物及單官能型丙烯醯胺化合物所組成的群組中的一種或兩種以上的化合物；單官能型 N-乙基化合物；以及藉由電離放射線的照射而產生自由基的聚合起始劑。

【0013】 單官能型丙烯酸系化合物包含選自由單官能型丙烯酸酯化合物及單官能型丙烯醯胺化合物所組成的群組中的一種或兩種以上的化合物。單官能型丙烯酸酯化合物是具有(甲基)丙烯酸酯或基於(甲基)丙烯酸酯的部分結構且在分子內具有一個乙烯性雙鍵的化合物。再者，本說明書中，為表示「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」的一者或兩者，有時表述為「(甲基)丙烯酸」。與(甲基)丙烯酸相關的用語、例如「(甲基)丙烯酸酯」、「(甲基)丙烯醯氧」亦具有相同的含義。

【0014】 就確保對聚合性組成物照射電離放射線而成的電離放射線硬化物在水系溶解液中的溶解性的觀點而言，單官能型丙烯酸酯化合物較佳為具有羥基（-OH）。作為此種含羥基（-OH）的單官能型丙烯酸酯化合物的具體例，可列舉：2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯、N-羥基乙基(甲基)丙烯醯胺、及聚氧乙烯單丙烯酸酯。該些中，就比較不易揮發因此容易確保聚合性組成物的組成穩定性的觀點而言，較佳為 4-羥基丁

基丙烯酸酯及 1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯，就所獲得的電離放射線硬化物相對於水系溶解液的溶解容易度的觀點而言，尤佳為 4-羥基丁基丙烯酸酯。

【0015】 作為單官能型丙烯醯胺化合物的具體例，可列舉：N-異丙基丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、及 N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺以及(甲基)丙烯醯基嗎啉。該些中，就比較不易揮發因此容易確保聚合性組成物的組成穩定性的觀點而言，較佳為(甲基)丙烯醯基嗎啉。

【0016】 單官能型 N-乙烯基化合物是具有乙烯性不飽和基鍵結於胺基的結構的化合物，胺基亦可構成羰基與醯胺鍵。在本說明書中，亦將此種鍵結有乙烯性不飽和基的胺基構成了醯胺鍵的單官能型化合物稱為「單官能型 N-乙烯基醯胺化合物」。單官能型 N-乙烯基醯胺化合物是單官能型 N-乙烯基化合物的較佳的一例。作為單官能型 N-乙烯基醯胺化合物的具體例，可列舉 N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基- $\epsilon$ -己內醯胺等，作為單官能型 N-乙烯基醯胺化合物以外的單官能型 N-乙烯基化合物的具體例，可列舉 1-乙烯基咪唑及 9-乙烯基咪唑。該些化合物中，就所獲得的電離放射線硬化物相對於水系溶解液的溶解容易度的觀點而言，較佳為 N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基- $\epsilon$ -己內醯胺及 1-乙烯基咪唑，就製品的運輸上的限制的觀點而言，尤佳為 N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺及 N-乙烯基- $\epsilon$ -己內醯胺。

【0017】 聚合起始劑只要可藉由電離放射線的照射而生成自由基，且可使所述單官能型丙烯酸系化合物及單官能型 N-乙基化合物的聚合反應開始，則種類並無限定。聚合起始劑的含量亦根據單官能型丙烯酸系化合物及單官能型 N-乙基化合物的種類及含量以及聚合起始劑的種類而適宜設定。若進行不作限定的例示，則相對於聚合性組成物的全體量，聚合起始劑的含量較佳為 0.1 重量份～10 重量份，更佳為 0.1 重量份～5 重量份，尤佳為 0.1 重量份～4 重量份。

【0018】 作為聚合起始劑的具體例，可列舉：二苯甲酮、米其勒酮 (Michler's ketone)、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、氧雜蒽酮、硫雜蒽酮、異丙基氧雜蒽酮、2,4-二乙基硫雜蒽酮、2-乙基蒽醌、苯乙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2-羥基-2-甲基-4'-異丙基苯丙酮、1-羥基環己基苯基酮、異丙基安息香醌、異丁基安息香醌、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、樟腦醌、苯並蒽酮、2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮、氧基-苯基-乙酸 2-(2-氧代-2-苯基-乙醯氧基-乙氧基)-乙基酯、氧基-苯基-乙酸 2-(2-羥基-乙氧基)-乙基酯、氧基-苯基-乙酸 2-(2-氧代-2-苯基-乙醯氧基-乙氧基)-乙基酯

與氧基-苯基-乙酸 2-(2-羥基-乙氧基)-乙基酯的混合物、苯基乙醛酸甲基酯、4-二甲基胺基苯甲酸乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸異戊酯、4,4'-二(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮、3,4,4'-三(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(第三己基過氧羰基)二苯甲酮、3,3'-二(甲氧羰基)-4,4'-二(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮、3,4'-二(甲氧羰基)-4,3'-二(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮、4,4'-二(甲氧羰基)-3,3'-二(第三丁基過氧羰基)二苯甲酮、2-(4'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(2',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(2'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、2-(4'-戊氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-均三嗪、4-[對-N,N-二(乙氧基羰基甲基)]-2,6-二(三氯甲基)-均三嗪、1,3-雙(三氯甲基)-5-(2'-氯苯基)-均三嗪、1,3-雙(三氯甲基)-5-(4'-甲氧基苯基)-均三嗪、2-(對-二甲基胺基苯乙烯基)苯並噁唑、2-(對-二甲基胺基苯乙烯基)苯並噻唑、2-巰基苯並噻唑、3,3'-羰基雙(7-二乙基胺基香豆素)、2-(鄰氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-聯咪唑、2,2'-雙(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙氧基羰基苯基)-1,2'-聯咪唑、2,2'-雙(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-聯咪唑、2,2'-雙(2,4-二溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-聯咪唑、2,2'-雙(2,4,6-三氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-聯咪唑、3-(2-甲基-2-二甲基胺基丙醯基)吡啶、3,6-雙(2-甲基-2-嗎啉基丙醯基)-9-正十二烷基吡啶、1-羥基環己基苯基酮、雙( $\eta^5$ -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)

鈦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦及 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦。該些化合物可單獨使用，混合使用兩種以上亦有效。其中，就相對於紫外發光二極體（ultraviolet-light emitting diode，UV-LED）光源的感度高、光硬化性的觀點而言，較佳為 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-1-丙酮、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-二苯基-氧化膦。

【0019】 就將電離放射線硬化物的形成步驟簡化的觀點而言，本實施形態的聚合性組成物亦可實質上不含有揮發性溶劑，但就對聚合性組成物的黏度進行調整的觀點等而言，亦可含有揮發性溶劑。揮發性溶劑在使用時可與其他組成物混合而構成聚合性組成物。在聚合性組成物含有揮發性溶劑的情況下，揮發性溶劑可在聚合性組成物未硬化的狀態下開始揮發，較佳為藉由在電離放射線的照射之前、中途、及/或之後適宜進行加熱而至少在形成了電離放射線硬化物的階段中揮發。若在聚合性組成物已以某程度硬化的狀態下仍過度殘留未揮發的溶劑，則最終的硬化物（電離放射線硬化物）具有多孔的結構，有機械強度降低的情況。因此，相對於聚合性組成物全體，揮發性溶劑的含量較佳為 30 質量%以下。

【0020】 作為揮發性溶劑的具體例，可列舉：二乙基醚、四氫呋喃、二苯基醚、二甲氧基苯、丙酮、甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、

第三丁醇、苄基醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙腈、丙腈、  
苄腈、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、乙酸乙基酯、乙酸異丁基酯、  
乙酸丁基酯、丙酸丁基酯、乳酸乙基酯、氧基乙酸甲基酯、氧基  
乙酸乙基酯、氧基乙酸丁基酯、甲氧基乙酸甲基酯、甲氧基乙酸  
乙基酯、甲氧基乙酸丁基酯、乙氧基乙酸甲基酯、乙氧基乙酸乙  
基酯、3-氧基丙酸甲基酯、3-氧基丙酸乙基酯、3-甲氧基丙酸甲基  
酯、3-甲氧基丙酸乙基酯、3-乙氧基丙酸甲基酯、3-乙氧基丙酸乙  
基酯、2-氧基丙酸甲基酯、2-氧基丙酸乙基酯、2-氧基丙酸丙基酯、  
2-甲氧基丙酸甲基酯、2-甲氧基丙酸乙基酯、2-甲氧基丙酸丙基  
酯、2-乙氧基丙酸甲基酯、2-乙氧基丙酸乙基酯、2-氧基-2-甲基丙  
酸甲基酯、2-氧基-2-甲基丙酸乙基酯、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲基  
酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙基酯、丙酮酸甲基酯、丙酮酸乙基酯、  
丙酮酸丙基酯、乙醯乙酸甲基酯、乙醯乙酸乙基酯、2-氧代丁酸  
甲基酯、2-氧代丁酸乙基酯、2-羥基異丁酸甲基酯、二噁烷、乙二  
醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇、三乙二醇、  
丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇單異丙基醚、  
乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙  
二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、  
二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單丁基醚乙酸酯、乙二醇單  
丁基醚乙酸酯、環己酮、環戊酮、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇  
單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、  
二乙二醇單丁基醚、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇二甲基

醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚、四乙二醇二甲基醚、甲苯、二甲苯、苯甲醚、 $\gamma$ -丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮及二甲基咪唑啉酮等。該些化合物可單獨使用，混合使用兩種以上亦有效。

**【0021】** 本實施形態的聚合性組成物亦可包含所述成分以外的成分作為其他添加劑。作為其他添加劑的具體例，可列舉界面活性劑、聚合抑制劑、塑化劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、阻燃劑、阻燃助劑、填充劑、顏料、染料等，但在不脫離本發明的主旨的範圍內，只要可與其他成分均勻地混合，且可適當地硬化，則並無特別限定。作為具體例，可列舉包含氧化矽粒子等透光性粒子的填充劑。此種填充劑可在不妨礙聚合性組成物的硬化的情況下提高電離放射線硬化物的機械強度。

**【0022】** 本實施形態的聚合性組成物在使用時藉由塗佈、滴加等而被供給至基材上，藉此，聚合性組成物在基材上具有膜狀的形狀或者既定的圖案。就提高如此般向基材上供給聚合性組成物的容易度的觀點而言，有本實施形態的聚合性組成物的 25°C 下的黏度較佳為 100 mPa·s 以下的情況。尤其在利用噴墨列印機來進行聚合性組成物向基材上的供給的情況下，較佳為滿足所述黏度範圍。進而，包含本實施形態的聚合性組成物的噴墨用墨水的噴出溫度（例如 60°C）下的黏度較佳為 15 mPa·s 以下，尤佳為 10 mPa·s 以下。

**【0023】** 本實施形態的聚合性組成物藉由照射電離放射線而硬

化並成為電離放射線硬化物。所述電離放射線硬化物即使在大氣中以 150°C 加熱 2 小時後亦可溶於水系溶解液中。水系溶解液為含有水的溶解液，可由水構成，但較佳為與極性溶媒的混合溶媒，更佳為醇之類的質子性極性溶媒與水的混合液。就提高混合液的均勻性的觀點等而言，醇較佳為在水中的溶解度高，即具有相對於水的混和性。水系溶解液中的水的含量根據水系溶解液所含有的水以外的成分的種類、或電離放射線硬化物的組成而適宜設定。在水系溶解液包含水與醇的混合液即水-醇混合液的情況下，當水-醇混合液所含的醇包含乙醇或異丙醇之類的碳數 4 以下的物質時，醇的含量有時較佳為 25 體積%以上、90 體積%以下，有時更佳為 50 體積%以上、85 體積%以下，有時尤佳為 70 體積%以上、80 體積%以下。

**【0024】** 水系溶解液亦可含有醇以外的有機溶媒。作為此種有機溶媒，例示 N-甲基吡咯啉酮、丙酮、乙腈、二甲基亞砷等非質子性的有機溶媒。就降低環境負荷的觀點而言，關於水系溶解液中的醇以外的有機溶媒的含量，較佳為以水系溶解液全體的 20 體積%以下而含有。

**【0025】** 水系溶解液有較佳為無鹼、即非鹼的情況。在為了使水系溶解液成為鹼性而水系溶解液含有氫氧化鈉等無機鹼性物質或氫氧化四甲基銨等有機鹼性物質的情況下，水系溶解液的處理性有時亦降低。再者，一般的鹼系溶解液的 pH 為 9 以上，因此在本說明書中，所謂無鹼水系溶解液是指 pH 小於 9。就更確實地為無

鹼的觀點而言，水系溶解液的 pH 較佳為 8 以下，更佳為 7.5 以下。

【0026】 本實施形態的電離放射線硬化物即使被加熱，亦不易發生形狀變化。若列舉具體例，則在本實施形態的電離放射線硬化物具有形成於玻璃基板上的厚度  $13\ \mu\text{m}\sim 18\ \mu\text{m}$  的膜形狀的情況下，即使在大氣中以  $150^\circ\text{C}$  加熱 2 小時，由（熱處理後的厚度）/（熱處理前的厚度）定義的殘膜率亦為 80% 以上，在較佳的一例中為 85% 以上，在更佳的一例中為 90% 以上。因此，即使在包含電離放射線硬化物的可溶性構件受到加熱的情況下，可溶性構件的形狀亦不易變化。

【0027】 以下，對使用本實施形態的聚合性組成物製造立體造形物的方法進行說明。對本實施形態的聚合性組成物照射電離放射線而獲得的電離放射線硬化物如上所述，即使在以  $150^\circ\text{C}$  左右加熱 2 小時的情況下，亦可適當地維持相對於水系溶解液的溶解性，因此可用作耐熱性可溶構件。因此，當進行使用聚合性組成物來形成立體的結構物的立體造形時，作為對處於製造過程的結構物進行承載的支撐部，較佳為包含本實施形態的電離放射線硬化物的耐熱性可溶構件。

【0028】 具體而言，立體結構物的製造方法包括以下的造形步驟以及去除步驟，視需要更包括加熱步驟。

【0029】 首先，在造形步驟中，使用用以形成本體部的第一液狀組成物及用以形成支撐部的第二液狀組成物，藉由積層造形法來形成處於本體部由支撐部支撐的狀態的帶支撐部的立體結構物，

所述本體部提供藉由立體造形而最終獲得的立體造形物，所述支撐部承載所述本體部。

【0030】 第一液狀組成物含有：在積層造形法中通常使用的具有多個乙烯性不飽和鍵的多官能型聚合性物質、以及相對於用於硬化的電離放射線（例如來自 LED 燈的光）而具有適當的感度的聚合起始劑。第一液狀組成物視需要可含有填充劑（可列舉氧化矽或二氧化鈦等無機粒子作為具體例），亦可含有塗料或顏料等而經著色。第二液狀組成物包含前文所述的本實施形態的聚合性組成物。

【0031】 就製造製程的簡化的觀點而言，較佳為第一液狀組成物的圖案及第二液狀組成物的圖案均藉由噴墨列印機而形成。藉由對第一液狀組成物的圖案及第二液狀組成物的圖案照射電離放射線，第一液狀組成物的圖案成為形成本體部的硬化物，第二液狀組成物的圖案成為形成支撐部的硬化物（耐熱性可溶構件）。

【0032】 在如此般藉由積層造形法而獲得包含本體部及對該本體部進行承載的支撐部的帶支撐部的立體結構物後，進行對帶支撐部的立體結構物進行加熱而使本體部的物性變化的加熱步驟。作為該情況下的物性的具體例，具體而言可列舉彎曲剛性等機械特性。如上所述，用以形成本體部的第一液狀組成物具有聚合性物質，因此，藉由對利用電離放射線的照射而獲得的硬化物進行加熱，可進一步推進聚合的程度，從而提高所述機械特性。如此般藉由加熱而本體部的機械特性提昇，結果本體部的剛性可提高

至無需藉由支撐部的支撐的程度。藉由利用例如批量處理來進行此種本體部的後硬化，可縮短積層造形法所需的作業時間，從而亦有立體造形物的生產性提高的情況。

**【0033】** 最後，進行去除步驟，所述去除步驟利用水系溶解液將帶支撐部的立體結構物的支撐部溶解去除，獲得基於本體部的立體造形物。在去除步驟中，使所述水系溶解液與帶支撐部的立體結構物接觸（具體而言，使帶支撐部的立體結構物浸漬於裝入有水系溶解液的容器中；或者對帶支撐部的立體結構物噴附水系溶解液即可），藉此僅支撐部選擇性地溶解，獲得基於本體部的立體結構物來作為立體造形物。

**【0034】** 參照所述實施形態對本發明進行了說明，但本發明並不限定於所述實施形態，可出於改良的目的或在本發明的思想範圍內進行改良或變更。例如，在本體部包括具有開口的中空部的情況下，若以填充所述中空部的至少一部分的方式配置本發明的聚合性組成物的電離放射線硬化物（耐熱性可溶構件）而用來防護構成中空部的壁部的破損，則該耐熱性可溶構件為本發明的一實施形態的支撐部。

**【0035】** 或者，亦可將本實施形態的耐熱性可溶構件用作保護材或暫時固定材。例如，藉由在擔心因與其他構件的碰撞而產生裂紋、缺口等缺損部的構件的表面設置本實施形態的耐熱性可溶構件作為保護材，可保護所述構件不發生缺損。另外，作為另一例，對具有擔心當賦予外力時容易移位而與構件中的其他部位發生碰

撞的部位（作為具體例，可列舉舌狀體或隔板）的構件，使用本實施形態的耐熱性可溶構件對該部位進行暫時固定，以抑制該部位的移位，藉此，該構件即使被置於運輸等的賦予了外力的狀態下，亦不易發生破損。如此般經保護・暫時固定的構件若不再需要保護或暫時固定，則可藉由將本實施形態的耐熱性可溶構件溶解去除而適當地發揮原本的功能。

[實施例]

【0036】 以下，藉由實施例等對本發明進一步進行具體說明，但本發明的範圍並不限定於該些實施例等。

【0037】 （實施例 1）

製備含有作為單官能型丙烯酸系化合物的一種即單官能型丙烯酸醯胺化合物的丙烯酸基嗎啉（acryloylmorpholine，ACMO）7.06 質量份、作為單官能型 N-乙烯基化合物的 N-乙烯基甲醯胺（N-vinyl formamide，NVF）3.55 質量份、作為聚合起始劑的豔佳固（IRGACURE）379EG（巴斯夫（BASF）公司製造，以下簡稱為「IRG379」）1.27 質量份、以及作為界面活性劑的畢克（BYK）342（日本畢克化學（BYK Chemie Japan）公司製造）0.0053 質量份的樹脂組成物。在樹脂組成物中，單官能型丙烯酸系化合物與單官能型 N-乙烯基化合物為等莫耳（莫耳比為 1：1）。在以下的其他實施例及比較例中，以樹脂組成物所含有的具有乙烯性不飽和鍵的兩種化合物各自的化合物的乙烯性不飽和鍵的數量彼此相等的方式（以官能基數計而成為等莫耳的方式），設定樹脂組成物

中的各化合物的含量。在樹脂組成物中，聚合起始劑為相當於單官能型丙烯酸系化合物與單官能型 N-乙烯基化合物的合計質量份的 12% 的量，界面活性劑為相當於單官能型丙烯酸系化合物與單官能型 N-乙烯基化合物的合計質量份的 500 ppm 的量。在以下的其他實施例及比較例中，聚合起始劑的含量及界面活性劑的含量亦分別以滿足所述合計質量份的關係的方式設定。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 10.4 mPa·s，在 30°C 下為 8.8 mPa·s。因此，實施例 1 的樹脂組成物若為 30°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

#### 【0038】（實施例 2）

製備含有作為單官能型丙烯酸系化合物的一種即單官能型丙烯醯胺化合物的丙烯醯基嗎啉（ACMO）7.06 質量份、作為單官能型 N-乙烯基化合物的 N-乙烯基-ε-己內醯胺（N-vinyl caprolactam, NVC）6.96 質量份、作為聚合起始劑的 IRG379 1.68 質量份、以及作為界面活性劑的畢克（BYK）342 0.0070 質量份的樹脂組成物。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 10.8 mPa·s，在 30°C 下為 9.0 mPa·s。因此，實施例 2 的樹脂組成物若為 30°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

#### 【0039】（實施例 3）

製備含有作為單官能型丙烯酸系化合物的一種即單官能型丙烯醯胺化合物的丙烯醯基嗎啉（ACMO）7.06 質量份、作為單官能型 N-乙烯基化合物的 N-乙烯基乙醯胺（N-vinyl acetamide，

NVAc) 4.26 質量份、作為聚合起始劑的 IRG379 1.36 質量份、以及作為界面活性劑的畢克 (BYK) 342 0.0057 質量份的樹脂組成物。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 6.8 mPa·s。因此，實施例 3 的樹脂組成物若為 25°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

**【0040】** (實施例 4)

製備含有作為單官能型丙烯酸系化合物的一種即單官能型丙烯酸醯胺化合物的丙烯酸基嗎啉 (ACMO) 7.06 質量份、作為單官能型 N-乙基化合物的 N-乙基咪唑 (N-vinyl imidazole, NVIM) 4.71 質量份、作為聚合起始劑的 IRG379 1.41 質量份、以及作為界面活性劑的畢克 (BYK) 342 0.0059 質量份的樹脂組成物。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 7.5 mPa·s。因此，實施例 4 的樹脂組成物若為 25°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

**【0041】** (實施例 5)

製備含有作為單官能型丙烯酸系化合物的 4-羥基丁基丙烯酸酯 (4-hydroxybutyl acrylate, 4HBA) 7.21 質量份、作為單官能型 N-乙基化合物的 N-乙基甲醯胺 (NVF) 3.55 質量份、作為聚合起始劑的 IRG379 1.29 質量份、以及作為界面活性劑的畢克 (BYK) 342 0.0054 質量份的樹脂組成物。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 9.0 mPa·s。因此，實施例 5 的樹脂組成物若為 25°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

**【0042】** (實施例 6)

製備含有作為單官能型丙烯酸系化合物的一種即單官能型丙

烯醯胺化合物的二乙基丙烯醯胺（二乙烯基乙醯乙醯胺（diethyl acetoacetamide，DEAA））6.36 質量份、作為單官能型 N-乙烯基化合物的 N-乙烯基甲醯胺（NVF）3.55 質量份、作為聚合起始劑的 IRG379 1.19 質量份、以及作為界面活性劑的畢克（BYK）342 0.0050 質量份的樹脂組成物。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 3.7 mPa·s。因此，實施例 6 的樹脂組成物若為 25°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

**【0043】**（比較例 1）

製備含有作為單官能型丙烯酸系化合物的一種即單官能型丙烯醯胺化合物的丙烯醯基嗎啉（ACMO）7.06 質量份、作為單官能型丙烯酸系化合物的 4-羥基丁基丙烯酸酯（4HBA）7.21 質量份、作為聚合起始劑的 IRG379 1.71 質量份、以及作為界面活性劑的畢克（BYK）342 0.0071 質量份的樹脂組成物。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 12.8 mPa·s，在 40°C 下為 7.9 mPa·s。因此，比較例 1 的樹脂組成物若為 40°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

**【0044】**（比較例 2）

製備含有作為單官能型丙烯酸系化合物的一種即單官能型丙烯醯胺化合物的丙烯醯基嗎啉（ACMO）7.06 質量份、作為二官能型丙烯酸系化合物的聚乙二醇#400 二丙烯酸酯（9EG-A）6.53 質量份、作為聚合起始劑的 IRG379 1.21 質量份、以及作為界面活性劑的畢克（BYK）342 0.0071 質量份的樹脂組成物。以官能基

的數量變得相等的方式將樹脂組成物中的單官能型丙烯酸系化合物與二官能型丙烯酸系化合物的莫耳比設為 1 : 0.5。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 52.8 mPa·s，在 60°C 下為 14.9 mPa·s。因此，比較例 2 的樹脂組成物若為 60°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

#### 【0045】（比較例 3）

製備含有作為二官能型丙烯酸系化合物的聚乙二醇#400 二丙烯酸酯（9EG-A）6.53 質量份、作為單官能型 N-乙烯基化合物的 N-乙烯基甲醯胺（NVF）1.78 質量份、作為聚合起始劑的 IRG379 1.00 質量份、以及作為界面活性劑的畢克（BYK）342 0.0042 質量份的樹脂組成物。以官能基的數量變得相等的方式將樹脂組成物中的二官能型丙烯酸系化合物與單官能型 N-乙烯基化合物的莫耳比設為 0.5 : 1。所獲得的樹脂組成物的 25°C 下的黏度為 52.8 mPa·s，在 60°C 下為 14.6 mPa·s。因此，比較例 3 的樹脂組成物若為 60°C 以上，則作為噴墨用的墨水而尤佳。

#### 【0046】（評價例 1）光硬化性的評價

將實施例 1～實施例 6 及比較例 1～比較例 3 的樹脂組成物分別藉由旋塗而在玻璃基板上塗佈 10 秒鐘，獲得塗膜。

使所獲得的樹脂組成物的塗膜在以下的條件下硬化而獲得電離放射線硬化物。

UV 照射裝置：明日技研（Asumi Giken）公司製造的「ASM1503 NM-UV-LED」

燈波長：365 nm

曝光量：500 mJ/cm<sup>2</sup>、1000 mJ/cm<sup>2</sup>、1500 mJ/cm<sup>2</sup>、2000 mJ/cm<sup>2</sup>

照度：700 mW/cm<sup>2</sup>

UV 光的測定中使用了測定 UVA (315 nm~400 nm) 的 UV 監測器 (歐普斯太 (Opsytec) 公司製造的「UV-Pad」)。

對實施例 1~實施例 6 及比較例 1~比較例 3 的樹脂組成物實施塗佈及曝光，在玻璃基板上形成電離放射線硬化物的膜。其後，對硬化膜表面進行指觸來查明完全成為非黏性狀態時的曝光量。將結果示於表 1。

【0047】 [表 1]

	塗佈條件 轉速 (rpm)	非黏性曝光量 mJ/cm <sup>2</sup>
實施例 1	500	500
實施例 2	500	1000
實施例 3	300	500
實施例 4	400	500
實施例 5	400	1500
實施例 6	200	500
比較例 1	600	>2000
比較例 2	900	500
比較例 3	900	500

【0048】 如表 1 所示，在實施例 1 至實施例 6 以及比較例 2 及比較例 3 中，非黏性曝光量為 1500 mJ/cm<sup>2</sup> 以下，其中尤其是實施例 1、實施例 3、實施例 4 及實施例 6 以及比較例 2 及比較例 3 為 500 mJ/cm<sup>2</sup> 而尤其良好。相對於此，在比較例 1 中，即使將曝光量設

為 2000 mJ/cm<sup>2</sup> 而仍未達成非黏性狀態，樹脂組成物的硬化未完成。

**【0049】**（評價例 2）熱處理後的殘膜率的評價

對實施例 1 至實施例 6 以及比較例 2 及比較例 3 的樹脂組成物分別利用與評價例 1 相同的條件進行塗佈並使其硬化，獲得電離放射線硬化物的膜。作為光硬化條件，在曝光量為評價例 1 中所確認的非黏性曝光量下進行曝光。其後，相對於所獲得的電離放射線硬化物的膜，利用以下條件進一步進行熱處理。再者，比較例 1 中，即使將曝光量設為 2000 mJ/cm<sup>2</sup> 而仍未達成非黏性狀態，因此並不作為評價對象，且未進行追加的熱處理。

潔淨烘箱：大和科學(Yamato Scientific)公司製造的「DT610」

溫度：150°C

加熱時間：2 小時

在熱處理前後測定電離放射線硬化物的膜厚（單位：μm），並算出由（熱處理後的厚度）/（熱處理前的厚度）定義的殘膜率（單位：%）。將熱處理前後的膜厚及殘膜率示於表 2。

**【0050】** [表 2]

	塗佈條件	膜厚（μm）		殘膜率 （%）
	轉速（rpm）	熱處理前	熱處理後	
實施例 1	500	15.8	14.3	91%
實施例 2	500	14.8	12.5	84%
實施例 3	300	17.8	15.9	89%
實施例 4	400	13.2	11.6	88%
實施例 5	400	13.2	11.9	90%

實施例 6	200	13.8	12.2	88%
比較例 1	600	-	-	-
比較例 2	900	14.5	13.8	95%
比較例 3	900	14.6	13.6	93%

【0051】 如表 2 所示，在實施例 1 至實施例 6 以及比較例 2 及比較例 3 中，殘膜率為 80%以上，其中尤其是實施例 1 及實施例 5 以及比較例 2 及比較例 3 的殘膜率為 90%以上而尤其良好。

【0052】 （評價例 3）溶解性的評價

對實施例 1 至實施例 6 以及比較例 2 及比較例 3 的樹脂組成物分別利用與評價例 2 相同的條件進行塗佈並使其硬化，獲得電離放射線硬化物。另外，其後，相對於所獲得的電離放射線硬化物，利用與評價例 2 相同的條件進行熱處理。再者，比較例 1 中即使將曝光量設為 2000 mJ/cm<sup>2</sup> 而仍未達成非黏性狀態，因此並不作為評價對象，且未進行溶解性的評價。

繼而，準備水與乙醇（EtOH）的混合液（混合比：水/EtOH=25/75）作為溶解液，使熱處理後的電離放射線硬化物浸漬於 25℃ 的溶解液中來觀察電離放射線硬化物的溶解狀態。評價基準如下。

A：在 5 分鐘以內溶解

B：在經過 5 分鐘後至 15 分鐘的期間內溶解

C：經過 15 分鐘後仍未溶解

【0053】 [表 3]

	溶解性
實施例 1	A
實施例 2	A
實施例 3	A
實施例 4	A
實施例 5	A
實施例 6	A
比較例 1	-
比較例 2	C
比較例 3	C

【0054】 在實施例 1 至實施例 6 的電離放射線硬化物中，熱處理後的電離放射線硬化物在 5 分鐘以內溶解而良好。相對於此，在比較例 2 及比較例 3 的電離放射線硬化物中，熱處理後的電離放射線硬化物即使在浸漬後經過 15 分鐘仍未溶解。

【符號說明】

無



202000800

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】聚合性組成物、噴墨用墨水、耐熱性可溶構件、帶支撐部的立體結構物、及立體造形物的製造方法

### 【中文】

本發明提供一種聚合性組成物，其可形成即使經過熱處理亦適當地維持在水系溶解液中的溶解性的硬化物（耐熱性可溶構件）。一種聚合性組成物，其特徵在於含有：單官能型丙烯酸系化合物，包含選自由單官能型丙烯酸酯化合物及單官能型丙烯醯胺化合物所組成的群組中的一種或兩種以上的化合物；單官能型 N-乙基化合物；以及聚合起始劑，藉由電離放射線的照射而產生自由基。

【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】一種聚合性組成物，其特徵在於，用以形成耐熱性可溶構件，且含有：

單官能型丙烯酸系化合物，包含選自由單官能型丙烯酸酯化合物及單官能型丙烯醯胺化合物所組成的群組中的一種或兩種以上的化合物；

單官能型 N-乙烯基化合物；以及

聚合起始劑，藉由電離放射線的照射而產生自由基。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的聚合性組成物，其中所述單官能型 N-乙烯基化合物為單官能型 N-乙烯基醯胺化合物。

【第3項】如申請專利範圍第 2 項所述的聚合性組成物，其中所述單官能型 N-乙烯基醯胺化合物包含選自 N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基- $\epsilon$ -己內醯胺的一種或兩種以上的化合物。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的聚合性組成物，其 60°C 下的黏度為 15 mPa·s 以下。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的聚合性組成物，其含有相對於所述聚合性組成物全體而為 30 質量%以下的揮發性溶劑。

【第6項】一種噴墨用墨水，包含如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的聚合性組成物。

【第7項】一種耐熱性可溶構件，包含如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的聚合性組成物的電離放射線硬化物，所述耐熱

性可溶構件即使在大氣中以 150°C 加熱 2 小時後亦能夠溶解於水系溶解液中。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述的耐熱性可溶構件，其中所述水系溶解液為水-醇混合液。

【第9項】 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所述的耐熱性可溶構件，其中所述水系溶解液的 pH 為 8 以下。

【第10項】 一種帶支撐部的立體結構物，其特徵在於，包括：

本體部，提供立體造形物；以及支撐部，承載所述本體部，且

所述支撐部包含如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項的所述耐熱性可溶構件。

【第11項】 一種立體造形物的製造方法，其特徵在於，包括：

造形步驟，使用用以形成本體部的第一液狀組成物及用以形成支撐部的第二液狀組成物，藉由積層造形法來形成處於所述本體部由所述支撐部支撐的狀態的帶支撐部的立體結構物，所述本體部提供所述立體造形物，所述支撐部承載所述本體部；以及

去除步驟，利用水系溶解液將所述帶支撐部的立體結構物的所述支撐部溶解去除，獲得所述立體造形物，

所述第二液狀組成物包含如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的聚合性組成物，所述支撐部包含如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項所述的耐熱性可溶構件。

【第12項】 如申請專利範圍第 11 項所述的立體造形物的製造方

法，其在所述造形步驟之後、所述去除步驟開始前更包括加熱步驟，所述加熱步驟對所述帶支撐部的立體結構物進行加熱而使所述本體部的物性變化。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種聚合性組成物，其特徵在於，用以形成耐熱性可溶構件，且含有：

單官能型丙烯酸系化合物，包含選自由單官能型丙烯酸酯化合物及單官能型丙烯醯胺化合物所組成的群組中的一種或兩種以上的化合物；

單官能型 N-乙烯基化合物；以及

聚合起始劑，藉由電離放射線的照射而產生自由基。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的聚合性組成物，其中所述單官能型 N-乙烯基化合物為單官能型 N-乙烯基醯胺化合物。

【第3項】如申請專利範圍第 2 項所述的聚合性組成物，其中所述單官能型 N-乙烯基醯胺化合物包含選自 N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基- $\epsilon$ -己內醯胺的一種或兩種以上的化合物。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的聚合性組成物，其 60°C 下的黏度為 15 mPa·s 以下。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的聚合性組成物，其含有相對於所述聚合性組成物全體而為 30 質量%以下的揮發性溶劑。

【第6項】一種噴墨用墨水，包含如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的聚合性組成物。

【第7項】一種耐熱性可溶構件，包含如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的聚合性組成物的電離放射線硬化物，所述耐熱

性可溶構件即使在大氣中以 150°C 加熱 2 小時後亦能夠溶解於水系溶解液中。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述的耐熱性可溶構件，其中所述水系溶解液為水-醇混合液。

【第9項】 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項所述的耐熱性可溶構件，其中所述水系溶解液的 pH 為 8 以下。

【第10項】 一種帶支撐部的立體結構物，其特徵在於，包括：

本體部，提供立體造形物；以及支撐部，承載所述本體部，且

所述支撐部包含如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項的所述耐熱性可溶構件。

【第11項】 一種立體造形物的製造方法，其特徵在於，包括：

造形步驟，使用用以形成本體部的第一液狀組成物及用以形成支撐部的第二液狀組成物，藉由積層造形法來形成處於所述本體部由所述支撐部支撐的狀態的帶支撐部的立體結構物，所述本體部提供所述立體造形物，所述支撐部承載所述本體部；以及

去除步驟，利用水系溶解液將所述帶支撐部的立體結構物的所述支撐部溶解去除，獲得所述立體造形物，

所述第二液狀組成物包含如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的聚合性組成物，所述支撐部包含如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項所述的耐熱性可溶構件。

【第12項】 如申請專利範圍第 11 項所述的立體造形物的製造方

法，其在所述造形步驟之後、所述去除步驟開始前更包括加熱步驟，所述加熱步驟對所述帶支撐部的立體結構物進行加熱而使所述本體部的物性變化。