(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115151612 A
(43)申请公布日 2022.10.04

(21)申请号 202180016922.X
(22)申请日 2021.06.02
(30)优先权数据
2020-096747 2020.06.03 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/020942 2021.06.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/246432 JA 2021.12.09
(71)申请人 花王株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 尾之上昭弘 吉村忠德
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 王永红
(51)Int.Cl.
C08L 101/06(2006.01)
C08K 5/42(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08L 73/00(2006.01)
C08L 77/06(2006.01)
C08L 81/00(2006.01)
C08L 101/02(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)

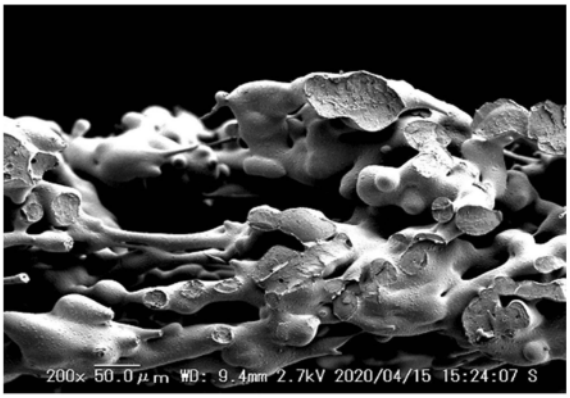
权利要求书3页 说明书23页 附图1页

(54)发明名称

水分散性树脂组合物

(57)摘要

本发明是一种水分散性树脂组合物，其含有在主链中具有将2个芳香环以硫醚基、磺酰基、酰亚胺基或酮基连接而成的结构M的树脂α和具有亲水性基团的树脂β，上述树脂α及上述树脂β形成均呈三维连续相的共连续结构。根据本发明，可以提供在维持高分子材料的耐热性的同时、能够仅利用水来除去的水分散性树脂组合物。



CN 115151612 A

1.一种水分散性树脂组合物,其含有:

在主链中具有将2个芳香环以硫醚基、磺酰基、酰亚胺基或酮基连接而成的结构M的树脂α、和

具有亲水性基团的树脂β,

所述树脂α及所述树脂β形成均呈三维连续相的共连续结构。

2.根据权利要求1所述的水分散性树脂组合物,其中,

所述树脂β的玻璃化转变温度为30℃以上且280℃以下。

3.根据权利要求1或2所述的水分散性树脂组合物,其还含有具有环氧基、碳二亚胺基、或酸酐基的水不溶性树脂γ。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的水分散性树脂组合物,其含有以下述通式(5)表示的有机盐化合物δ:

$(R\text{-}SO_3^-)_nQ^{n+}$　　(5)

所述通式(5)中,R表示任选具有取代基的碳数1～30的烃基,Q^{n+}表示阳离子,n表示1或2的数。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的水分散性树脂组合物,其具有150℃以上的玻璃化转变温度。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的水分散性树脂组合物,其中,

所述水分散性树脂组合物中含有的所述树脂β的所述亲水性基团的含量相对于所述树脂α的结构M的含量的mol比(所述结构M的含量/所述亲水性基团的含量)为40/60以上且99/1以下。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的水分散性树脂组合物,其中,

所述水分散性树脂组合物中含有的所述树脂β的含量相对于所述树脂α的含量的质量比(所述树脂β的含量/所述树脂α的含量)为25/75以上且90/10以下。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的水分散性树脂组合物,其中,

所述水分散性树脂组合物中的所述树脂α的含量为10质量%以上且80质量%以下。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的水分散性树脂组合物,其中,

所述树脂α中的所述结构M的含量为1mmol/g以上且10mmol/g以下。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的水分散性树脂组合物,其中,

所述树脂α的玻璃化转变温度为150℃以上且280℃以下。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的水分散性树脂组合物,其中,

所述树脂β中的所述亲水性基团的含量为0.5mmol/g以上且3mmol/g以下。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的水分散性树脂组合物,其中,

具有亲水性基团的树脂β为具备具有亲水性基团的芳香族二羧酸单体单元A及不具有亲水性基团的二羧酸单体单元B的树脂。

13.根据权利要求12所述的水分散性树脂组合物,其中,

所述树脂β中的所述芳香族二羧酸单体单元A与所述二羧酸单体单元B的mol比(所述芳香族二羧酸单体单元A/所述二羧酸单体单元B)为10/90以上且60/40以下。

14.根据权利要求12或13所述的水分散性树脂组合物,其中,

用于衍生所述芳香族二羧酸单体单元A的芳香族二羧酸A为选自含有阴离子性基团的

芳香族二羧酸、含有阳离子性基团的芳香族二羧酸以及含有中性基团的芳香族二羧酸中的1种或2种以上。

15.根据权利要求14所述的水分散性树脂组合物，其中，

所述芳香族二羧酸A为选自磺基苯二甲酸以及磺基萘二甲酸中的1种或2种以上。

16.根据权利要求12～15中任一项所述的水分散性树脂组合物，其中，

用于衍生所述二羧酸单体单元B的二羧酸B为选自不具有所述亲水性基团的芳香族二羧酸及不具有所述亲水性基团的脂肪族二羧酸中的1种或2种以上。

17.根据权利要求16所述的水分散性树脂组合物，其中，

所述二羧酸B为选自苯二甲酸、呋喃二甲酸、萘二甲酸、环己烷二甲酸以及金刚烷二甲酸中的1种或2种以上。

18.根据权利要求1～17中任一项所述的水分散性树脂组合物，其中，

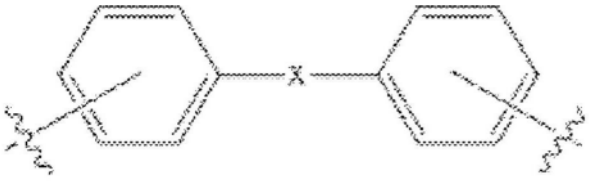
所述树脂β具备由具有2个与羧基反应的官能团的单体衍生的单体单元。

19.根据权利要求18所述的水分散性树脂组合物，其中，

所述由具有2个与羧基反应的官能团的单体衍生的单体单元为选自脂肪族二醇单体单元、芳香族二醇单体单元、脂肪族二胺单体单元以及脂肪族二胺单体单元中的1种或2种以上。

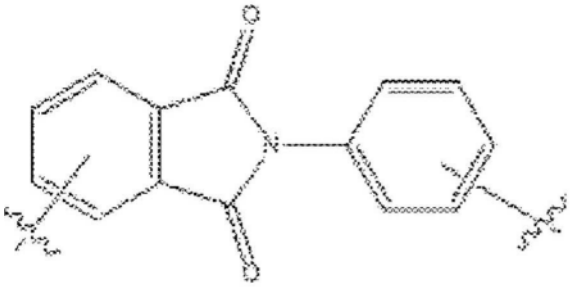
20.根据权利要求1～19中任一项所述的水分散性树脂组合物，其中，

所述结构M以下述通式(1)或下述通式(2)表示：



(1)

其中，通式(1)中，X表示SO_2、S、或C O，



(2)。

21.根据权利要求1～20中任一项所述的水分散性树脂组合物，其中，

所述树脂α在主链中具有与所述结构M不同的将2个芳香环连接而成的1种或2种以上的结构L。

22.根据权利要求21所述的水分散性树脂组合物，其中，

所述结构L为将2个芳香环以单键、醚基或烷基亚甲基连接而成的结构。

23.根据权利要求1～22中任一项所述的水分散性树脂组合物，其中，

所述树脂α为选自聚苯砜、聚砜、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚砜以及聚酰胺酰亚胺中的1种或2种以上。

24.根据权利要求1～23中任一项所述的水分散性树脂组合物，其中，

所述亲水性基团为磺酸盐基。

25.一种三维造形用可溶性材料,其包含权利要求1～24中任一项所述的树脂组合物。

26.一种支承材料,其在利用热熔融层叠方式的3D打印机制造三维物体时支承所述三维物体,所述支承材料包含权利要求1～25中任一项所述的树脂组合物。

27.在利用热熔融层叠方式的3D打印机制造三维物体时权利要求26所述的三维造形用可溶性材料作为支承材料的用途。

水分散性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水分散性树脂组合物。

背景技术

[0002] 在水溶性高分子中，难以兼顾水溶性和耐热性。为了提高高分子材料的耐热性，朝着为减小水的影响而抑制对水的亲和性的方向进行了设计。因此，对于此种高分子材料的除去而言，提出了基于向水中添加水以外的溶剂、水以外的成分的除去方法(例如日本特开2018-24243号公报及日本特开2017-114930号公报)。

发明内容

[0003] 本发明是一种水分散性树脂组合物，其含有在主链中具有将2个芳香环以硫醚基、磺酰基、酰亚胺基或酮基连接而成的结构M的树脂α和具有亲水性基团的树脂β，上述树脂α及上述树脂β形成均呈三维连续相的共连续结构。

附图说明

[0004] 图1是示出实施例的树脂组合物的形态的SEM照片。

具体实施方式

[0005] 聚酰胺树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚树脂等工程塑料、以及聚砜树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等超级工程塑料具有优异的耐热性及耐化学品性。因此，难以通过如上所述的基于向水中添加水以外的溶剂、水以外的成分的除去方法来除去。

[0006] 可以认为，如果是在维持耐热性等物性的同时、能够利用水来容易地除去的材料，则能够使水溶性树脂向需要高耐热的领域中广泛发展。

[0007] 本发明提供一种水分散性树脂组合物，其在维持耐热性的同时，能够仅利用水来容易地除去。

[0008] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究，结果发现，利用具有特定结构的高耐热树脂与具有特定结构的水溶液树脂的组合，可以解决上述课题，从而完成了本发明。

[0009] 本发明是一种水分散性树脂组合物，其含有在主链中具有将2个芳香环以硫醚基、磺酰基、酰亚胺基或酮基连接而成的结构M的树脂α和具有亲水性基团的树脂β，上述树脂α及上述树脂β形成均呈三维连续相的共连续结构。

[0010] 根据本发明，可以提供在维持耐热性的同时、能够仅利用水来除去的水分散性树脂组合物。

[0011] 以下，对本发明的一个实施方式进行说明。

[0012] ＜水分散性树脂组合物＞

[0013] 本实施方式的水分散性树脂组合物含有在主链中具有将2个芳香环以硫醚基、磺酰基、酰亚胺基或酮基连接而成的结构M的树脂α和具有亲水性基团的树脂β，上述树脂α及

上述树脂β形成均呈三维连续相的共连续结构。根据本实施方式的水分散性树脂组合物，可以提供在维持耐热性的同时、能够仅利用水来除去的水分散性树脂组合物。对于本实施方式的水分散性树脂组合物能够兼顾耐热性和水分散性的理由，可以考虑如下。

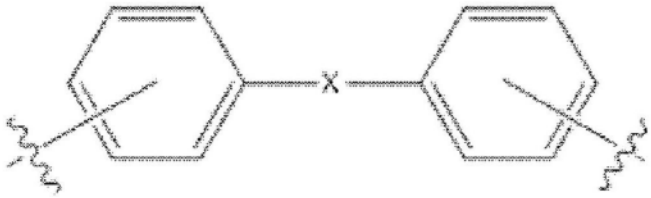
[0014] 上述树脂α中的芳香环主要对于赋予耐热性有效。此外，上述树脂α中的连接芳香环的硫醚基、磺酰基、酰亚胺基、酮基的极性高，易于与上述树脂β中的亲水基团发生分子间相互作用。由此，能够提高与上述树脂β中的亲水基团的静电相互作用。可以认为，通过上述树脂α与上述树脂β的相互作用变高，从而在上述水分散性树脂组合物中，上述树脂α及上述树脂β形成均呈三维连续相的共连续结构，由此能够不分离地兼顾耐热性和水分散性的功能。

[0015] 〔树脂α〕

[0016] 上述树脂α在主链中具有将2个芳香环以硫醚基、磺酰基、酰亚胺基或酮基连接而成的结构M。从确保水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发，上述结构M优选为将2个芳香环以酰亚胺基连接而成的结构。另外，从确保水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发，上述结构M优选为将2个芳香环以磺酰基连接而成的结构。

[0017] 从兼顾水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述结构M优选为以下述通式(1)或下述通式(2)表示的结构。

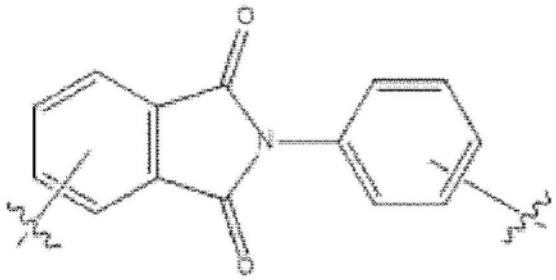
[0018] [化1]

[0019] 

(1)

[0020] (其中，通式(1)中，X表示SO_2、S或CO)

[0021] [化2]

[0022] 

(2)

[0023] 另外，从兼顾水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述树脂α可以具有1种或2种以上的结构M。

[0024] 从兼顾水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述树脂α中的上述结构M的含量优选为1mmol/g以上，更优选为2mmol/g以上，进一步优选为3mmol/g以上，从同样的观点出发，优选为10mmol/g以下，更优选为6mmol/g以下，进一步优选为5mmol/g以下。另外，从兼顾水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述树脂α中的上述结构M的含量优选为1～10mmol/g，更优选为2～6mmol/g，进一步优选为3～5mmol/g。

[0025] 从兼顾水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述树脂α优选在

主链中还具有与上述结构M不同的将2个芳香环连接而成的结构L。

[0026] 从兼顾水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述结构L为将2个芳香环优选以单键、醚基或烷基亚甲基、更优选以单键或醚基、进一步优选以醚基连接而成的结构。

[0027] 从兼顾水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述树脂α可以具有1种或2种以上的结构L。

[0028] 从确保水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发，上述树脂α的玻璃化转变温度优选为150℃以上，更优选为200℃以上，进一步优选为210℃以上，从确保水分散性树脂组合物的成形性的观点出发，优选为280℃以下，更优选为250℃以下，进一步优选为230℃以下。另外，从确保水分散性树脂组合物的耐热性及成形性的观点出发，上述树脂α的玻璃化转变温度优选为150～280℃，更优选为200～250℃，进一步优选为210～230℃。

[0029] 从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述树脂α优选为选自聚苯砜、聚砜、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚砜以及聚酰胺酰亚胺中的1种或2种以上，更优选为选自聚苯砜、聚砜、聚醚酰亚胺、聚醚砜中的1种或2种以上。另外，从确保上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发，上述树脂α进一步优选为聚醚砜，从确保上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发，上述树脂α进一步优选为聚醚酰亚胺。

[0030] 从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂α的含量优选为10质量％以上，更优选为15质量％以上，进一步优选为20质量％以上，从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发，优选为80质量％以下，更优选为75质量％以下，进一步优选为70质量％以下，更进一步优选为65质量％以下。另外，从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂α的含量优选为10～80质量％，更优选为15～75质量％，进一步优选为20～70质量％，更进一步优选为20～65质量％。

[0031] 上述树脂α的制造方法没有特别限定，可以应用以往公知的方法。

[0032] 〔树脂β〕

[0033] 上述树脂β具有除了构成与上述树脂β的生成有关的聚合的亲水性基团以外的亲水性基团(本说明书中也简称为亲水性基团。)。从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述树脂β优选具备具有亲水性基团的芳香族二羧酸单体单元A及不具有亲水性基团的二羧酸单体单元B。

[0034] [芳香族二羧酸单体单元A]

[0035] 本说明书中，将上述树脂β所具备的具有亲水性基团的芳香族二羧酸单体单元称作芳香族二羧酸单体单元A。另外，将用于衍生该芳香族二羧酸单体单元A的芳香族二羧酸称作芳香族二羧酸A。

[0036] 作为上述亲水性基团，从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，可以举出选自阴离子性基团、阳离子性基团以及中性基团中的1种或2种以上。它们当中，从同样的观点出发，优选选自阴离子性基团中的1种或2种以上，更优选磺酸盐基。

[0037] 从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，上述磺酸盐基优选为以-SO_3M(其中，M表示构成磺酸盐基的磺酸基的抗衡离子，从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，优选为选自金属离子及铵离子中的1种或2种以

上,更优选为选自金属离子中的1种或2种以上,进一步优选为选自碱金属离子及碱土金属离子中的1种或2种以上,更进一步优选为选自碱金属离子中的1种或2种以上,更进一步优选为选自钠离子及钾离子中的1种或2种,更进一步优选为钠离子。)表示的磺酸盐基。

[0038] 从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发,上述树脂β中的上述亲水性基团的含量优选为0.5mmol/g以上,更优选为0.6mmol/g以上,进一步优选为0.7mmol/g以上,从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发,优选为3mmol/g以下,更优选为2mmol/g以下,进一步优选为1.5mmol/g以下。

[0039] 从水分散性树脂组合物的耐热性提高的观点出发,上述树脂β的玻璃化转变温度优选为30℃以上,更优选为70℃以上,进一步优选为90℃以上,更进一步优选为100℃以上,从确保水分散性树脂组合物的成形性的观点出发,优选为280℃以下,更优选为200℃以下,进一步优选为170℃以下。

[0040] 从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发,上述芳香族二羧酸A优选为选自具有上述亲水性基团的芳香族二羧酸中的1种或2种以上,更优选为选自含有阴离子性基团的芳香族二羧酸、含有阳离子性基团的芳香族二羧酸以及含有中性基团的芳香族二羧酸中的1种或2种以上,进一步优选为选自含有磺酸盐基的芳香族二羧酸中的1种或2种以上。它们当中,从同样的观点出发,优选为选自磺基苯二甲酸以及磺基萘二甲酸中的1种或2种以上,更优选为选自磺基苯二甲酸中的1种或2种以上,进一步优选为选自磺基间苯二甲酸及磺基对苯二甲酸中的1种或2种以上,更进一步优选为5-磺基间苯二甲酸。

[0041] 从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发,上述树脂β的上述芳香族二羧酸单体单元A相对于全部单体单元的合计的比例优选为5mol%以上,更优选为7mol%以上,进一步优选为10mol%以上,从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发,优选为30mol%以下,更优选为25mol%以下,进一步优选为20mol%以下。

[0042] 从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发,上述树脂β中的上述芳香族二羧酸单体单元A相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例优选为10mol%以上,更优选为15mol%以上,进一步优选为20mol%以上,从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发,优选为50mol%以下,更优选为40mol%以下,进一步优选为35mol%以下。

[0043] [二羧酸单体单元B]

[0044] 上述树脂β具备不具有上述亲水性基团的二羧酸单体单元。本说明书中,将上述树脂β具备的不具有亲水性基团的二羧酸单体单元称作二羧酸单体单元B。另外,将用于衍生该二羧酸单体单元B的二羧酸称作二羧酸B。

[0045] 从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发,上述二羧酸B更优选为选自不具有上述亲水性基团的芳香族二羧酸及不具有上述亲水性基团的脂肪族二羧酸中的1种或2种以上。它们当中,从同样的观点出发,进一步优选为选自苯二甲酸、呋喃二甲酸、萘二甲酸、环己烷二甲酸以及金刚烷二甲酸中的1种或2种以上,更进一步优选为选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,5-呋喃二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-环己烷二甲酸以及1,3-金刚烷二甲酸中的1种或2种以上,更进一步优选为选自对苯二甲酸以及2,6-萘二甲酸中的1种或2种以上。

[0046] 从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发,上述树脂β中的上述二羧酸单体单元B的物质的量相对于全部单体单元的物质的量的合计的比例优选为15mol%以上,更优选为25mol%以上,进一步优选为30mol%以上,从上述水分散性树脂组合物的水分散性

的观点出发，优选为45mol％以下，更优选为42mol％以下，进一步优选为40mol％以下。

[0047] 从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发，上述树脂β中的上述二羧酸单体单元B相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例优选为30mol％以上，更优选为50mol％以上，进一步优选为70mol％以上，从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发，优选为90mol％以下，更优选为85mol％以下，进一步优选为80mol％以下。

[0048] 从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发，上述树脂β中的上述芳香族二羧酸单体单元A与上述二羧酸单体单元B的mol比(上述芳香族二羧酸单体单元A/上述二羧酸单体单元B)优选为10/90以上，更优选为15/85以上，进一步优选为20/80以上，从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发，优选为60/40以下，更优选为40/60以下，进一步优选为30/70以下。

[0049] 〔单体单元C〕

[0050] 上述树脂β优选具备由具有2个与羧基反应的官能团的单体衍生的单体单元。本说明书中，将具有2个与羧基反应的官能团的单体称作单体C，将由该单体C衍生的单体单元称作单体单元C。

[0051] 作为上述单体单元C，可以例示出由选自二醇、二胺及烷醇胺中的1种或2种以上衍生的单体单元，优选由脂肪族二醇衍生的脂肪族二醇单体单元、由芳香族二醇衍生的芳香族二醇单体单元、由脂肪族二胺衍生的脂肪族二胺单体单元等，它们当中，优选上述脂肪族二醇单体单元。

[0052] 从对上述树脂组合物赋予在水中的分散性的观点以及维持上述树脂组合物的耐热性的观点出发，上述脂肪族二醇的碳数优选为2以上，从同样的观点出发，优选为31以下，更优选为25以下，进一步优选为20以下，更进一步优选为15以下。

[0053] 作为上述脂肪族二醇，可以举出选自链式二醇以及环式二醇中的1种或2种以上，从对上述树脂组合物赋予在水中的分散性的观点以及维持上述树脂组合物的耐热性的观点出发，优选链式二醇。

[0054] 从对上述树脂组合物赋予在水中的分散性的观点以及维持上述树脂组合物的耐热性的观点出发，上述链式二醇的碳数优选为2以上，从同样的观点出发，优选为6以下，更优选为4以下，进一步优选为3以下，更进一步优选为2。

[0055] 上述脂肪族二醇可以具有醚氧，在上述脂肪族二醇为链式二醇的情况下，从对上述树脂组合物赋予在水中的分散性的观点以及维持上述树脂组合物的耐热性的观点出发，醚氧的个数优选为1以下，在上述脂肪族二醇C为环式二醇的情况下，从同样的观点出发，醚氧的个数优选为2以下。

[0056] 从对上述树脂组合物赋予在水中的分散性的观点以及维持上述树脂组合物的耐热性的观点出发，上述链式二醇优选为选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇中的1种或2种以上，更优选为选自乙二醇、1,2-丙二醇以及1,3-丙二醇中的1种或2种以上，进一步优选为乙二醇。

[0057] 作为用于衍生上述脂肪族二胺单体单元的脂肪族二胺，从对上述树脂组合物赋予在水中的分散性的观点以及维持上述树脂组合物的耐热性的观点出发，优选链式二胺。

[0058] 从对上述树脂组合物赋予在水中的分散性的观点以及维持上述树脂组合物的耐热性的观点出发，上述链式二胺的碳数优选为2以上，更优选为3以上，进一步优选为4以上。

从同样的观点出发，优选为12以下，更优选为10以下，进一步优选为8以下。

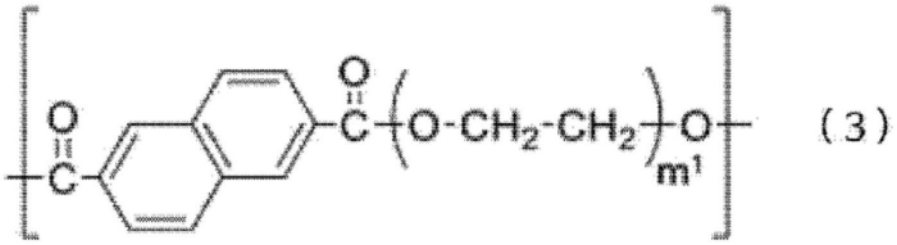
[0059] 从对上述树脂组合物赋予在水中的分散性的观点以及维持上述树脂组合物的耐热性的观点出发，上述链式二胺优选为选自烷基二胺中的1种或2种以上，更优选为六亚甲基二胺。

[0060] 〔其他单体单元〕

[0061] 上述树脂β可以在不损害本实施方式的效果的范围内，具有除了上述芳香族二羧酸单体单元A、上述二羧酸单体单元B以及上述单体单元C以外的其他单体单元。

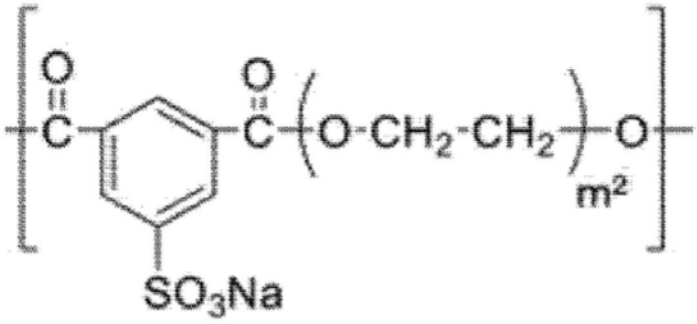
[0062] 上述树脂β优选为聚酯、聚酰胺或聚酯酰胺，更优选为聚酯或聚酰胺。作为上述树脂β的例子，可以例示出具有以下述通式(3)表示的单元及以下述通式(4)表示的单元的树脂。

[0063] [化3]

[0064] 

(3)

[0065] [化4]

[0066] 

(4)

[0067] 上述通式(3)及通式(4)中，m^1及m^2表示乙二醇单体单元的平均加成摩尔数，各自为1～3，优选为1，上述通式(3)及(4)为嵌段键合或无规键合，优选无规键合。

[0068] 从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发，上述树脂β的重均分子量优选为5000以上，更优选为10000以上，进一步优选为13000以上，从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发，优选为50000以下，更优选为40000以下，进一步优选为30000以下，更进一步优选为20000以下。需要说明的是，本说明书中重均分子量利用实施例中记载的方法来测定。

[0069] 从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂β的含量优选为25质量％以上，更优选为35质量％以上，进一步优选为40质量％以上，从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发，优选为90质量％以下，更优选为80质量％以下，进一步优选为70质量％以下。

[0070] 上述树脂β的制造方法没有特别限定，可以应用以往公知的方法。

[0071] 从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发，上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的含量相对于上述树脂α的含量的质量比(上述树脂β的含量/上述树脂α

的含量)优选为25/75以上,更优选为35/65以上,进一步优选为40/60以上。另外,从上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发,优选为90/10以下,更优选为80/20以下,进一步优选为75/25以下。另外,从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发,上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的含量相对于上述树脂α的含量的质量比优选为25/75～90/10,更优选为35/65～80/20,进一步优选为40/60～75/25。

[0072] 从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发,上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的亲水性基团的含量相对于上述树脂α的结构M的含量的mol比(结构M的含量/亲水性基团的含量)优选为40/60以上,更优选为45/55以上,进一步优选为50/50以上,从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发,优选为99/1以下,更优选为90/10以下,进一步优选为85/15以下。另外,从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发,上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的亲水性基团的含量相对于上述树脂α的结构M的含量的mol比(结构M的含量/亲水性基团的含量)优选为40/60～99/1,更优选为45/55～90/10,进一步优选为50/50～85/15。

[0073] 上述水分散性树脂组合物可以在不损害本实施方式的效果的范围内含有其他成分。作为该其他成分的例子,可以举出除了上述树脂α及上述树脂β以外的聚合物、苯甲酸聚亚烷基二醇二酯等增塑剂、碳酸钙、碳酸镁、玻璃球、石墨、炭黑、碳纤维、玻璃纤维、滑石、硅灰石、云母、氧化铝、二氧化硅、高岭土、晶须、碳化硅等填充材料、相容剂、弹性体等。作为除了上述树脂α及上述树脂β以外的聚合物,可以例示出下述水不溶性树脂γ。作为上述相容剂,可以例示出下述有机盐化合物δ。

[0074] 〔水不溶性树脂γ〕

[0075] 从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发,上述水分散性树脂组合物可以含有具有环氧基、碳二亚胺基、或酸酐基的水不溶性树脂γ。从同样的观点出发,上述水不溶性树脂γ优选具有环氧基。

[0076] 作为具有环氧基的水不溶性树脂γ,可以例示出Bondfast(注册商标)7B、Bondfast 2E、Bondfast 2C、Bondfast 7M、Bondfast CG5001(以上为住友化学公司制)、Lotader(注册商标)AX8840(Arkema公司制)、JONCRYL(注册商标)ADR4370S、JONCRYL ADR4368CS、JONCRYL ADR4368F、JONCRYL ADR4300S、JONCRYL ADR4468(以上为BASF公司制)、ARUFON(注册商标)UG4035、ARUFON UG4040、ARUFON UG4070(以上为东亚合成公司制)。作为具有碳二亚胺基的水不溶性树脂γ,可以例示出Carbodilite(注册商标)LA-1(NISSHINBO Chemical公司制)、StabaXol(注册商标)P(Rhein Chemie公司制)。作为具有酸酐基的水不溶性树脂γ,可以例示出UMEX(注册商标)1010(三洋化成社制)、Adomer(注册商标)(三井化学公司制)、Modiper(注册商标)A8200(日本油脂公司制)、OREVAC(注册商标)(Arkema公司制)、FG1901、FG1924(以上为Kraton Polymer公司)、Tuftec(注册商标)M1911、Tuftec M1913、Tuftec M1943(以上为Asahi KASEI Chemicals公司制)。

[0077] 从上述水分散性树脂组合物的水分散性的观点出发,上述水分散性树脂组合物中的上述水不溶性树脂γ的含量优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,从维持上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0078] 从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发,上述水分散性

树脂组合物中的上述树脂β与上述水不溶性树脂γ的质量比(树脂β的质量/水不溶性树脂γ的质量)优选为50/50以上,更优选为60/40以上,进一步优选为70/30以上,从同样的观点出发,优选为95/5以下,更优选为93/7以下,进一步优选为90/10以下。

[0079] 〔有机盐化合物δ〕

[0080] 从上述树脂α与上述树脂β的相容化的观点出发,上述水分散性树脂组合物可以含有以下述通式(5)表示的有机盐化合物。本说明书中将以下述通式(5)表示的有机盐化合物称作有机盐化合物δ。

[0081] $(R\text{-}SO_3^-)_nQ^{n+}$ (5)

[0082] (上述通式(5)中,R表示任选具有取代基的碳数1～30的烃基,n表示1或2的数,在n为1时,Q^{n+}表示1价阳离子,优选为碱金属离子、铵离子、或鏻离子,在n为2时,Q^{n+}表示2价阳离子,优选为碱土金属离子或过渡金属离子。)

[0083] 上述通式(5)中,从控制上述水分散性树脂组合物的制造时的分子量的观点、确保在中性水中的溶解性及耐吸湿性的观点出发,R表示任选具有取代基的碳数1～30的烃基。该烃基可以为脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基的任一者。从控制上述水分散性树脂组合物的制造时的分子量的观点、确保在中性水中的溶解性及耐吸湿性的观点出发,该烃基的碳数优选为6以上,更优选为10以上,进一步优选为12以上,且优选为30以下,更优选为25以下,进一步优选为20以下。从控制上述水分散性树脂组合物的制造时的分子量的观点、确保在中性水中的溶解性及耐吸湿性的观点出发,上述芳香族烃基优选为具有1个或2个以上的取代基的苯基,更优选为具有支链或直链的烷基或烯基的苯基,进一步优选为具有支链或直链的烷基的苯基。

[0084] 上述通式(5)中,从控制上述水分散性树脂组合物的制造时的分子量的观点、确保在中性水中的溶解性及耐吸湿性的观点出发,Q^{n+}优选为1价阳离子,更优选为碱金属离子、铵离子或鏻离子,进一步优选为锂离子或鏻离子,更进一步优选为鏻离子。在鏻离子中,从确保对上述水分散性树脂组合物的制造时要求的耐热性的观点出发,优选为四烷基鏻离子,更优选为四丁基鏻离子。

[0085] 上述通式(5)中,从控制上述水分散性树脂组合物的制造时的分子量的观点、确保在中性水中的溶解性的观点及确保耐吸湿性的观点出发,n优选为1。

[0086] 从上述树脂α与上述树脂β的相容化的观点出发,上述水分散性树脂组合物中的上述有机盐化合物δ的含量优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,从维持上述水分散性树脂组合物的耐热性的观点出发,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0087] 从上述树脂α与上述水不溶性树脂β的相容化的观点出发,上述有机盐化合物δ的烷基磺酸根离子($R\text{-}SO_3^-$)的物质的量(mol)与上述树脂β所具有的亲水性基团和磺酸盐基的物质的量(mol)的合计的比(上述有机盐化合物的烷基磺酸根离子的物质的量/上述水溶性树脂的亲水性基团的物质的量和磺酸盐基的物质的量的合计)优选为0.005以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上,从维持上述水分散性树脂组合物的耐热性以及抑制有机盐化合物的渗出的观点出发,优选为0.35以下,更优选为0.25以下,进一步优选为0.2以下。

[0088] 从确保使用时的耐热性的观点出发,上述水分散性树脂组合物优选具有150℃以

上的玻璃化转变温度，更优选具有170℃以上的玻璃化转变温度，进一步优选具有180℃以上的玻璃化转变温度。另外，从确保成形性的观点出发，就上述水分散性树脂组合物而言，优选为280℃以下，更优选为250℃以下，进一步优选为235℃以下。需要说明的是，本说明书中利用实施例中记载的方法来测定玻璃化转变温度。

[0089] 上述水分散性树脂组合物的制造方法没有特别限定，可以利用公知的方法制造。作为上述水分散性树脂组合物的制造方法的例子，可以举出将原料利用间歇式混炼机、双轴挤出机等混炼机进行混炼而制造的方法。

[0090] 上述水分散性树脂组合物可以作为基于热熔融层叠方式的三维物体的制造方法中的支承材料的材料使用，上述三维物体的制造方法具有获得包含三维物体及支承材料的三维物体前体的工序、以及使该三维物体前体接触中性水而除去支承材料的支承材料除去工序。另外，上述水分散性树脂组合物可以作为水溶性印刷层、印刷底漆层的材料使用。另外，上述水分散性树脂组合物可以作为水溶性涂覆层的材料使用。另外，上述水分散性树脂组合物可以作为水溶性粘接剂及水溶性粘合剂的材料使用。

[0091] 关于上述的实施方式，本发明进一步公开以下的组合物等。

[0092] ＜1＞一种水分散性树脂组合物，其含有：

[0093] 在主链中具有将2个芳香环以硫醚基、磺酰基、酰亚胺基或酮基连接而成的1种或2种以上的结构M的树脂α、和

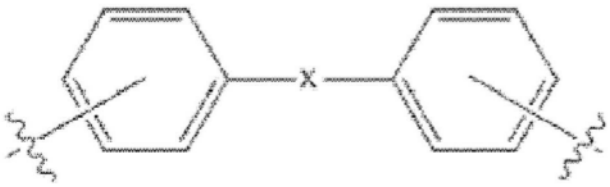
[0094] 具有亲水性基团的树脂β，

[0095] 上述树脂α及上述树脂β形成均呈三维连续相的共连续结构。

[0096] ＜2＞根据上述＜1＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述结构M为将2个芳香环优选以酰亚胺基连接而成的结构，优选为以磺酰基连接而成的结构。

[0097] ＜3＞根据上述＜1＞或＜2＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述结构M以下述通式(1)或下述通式(2)表示。

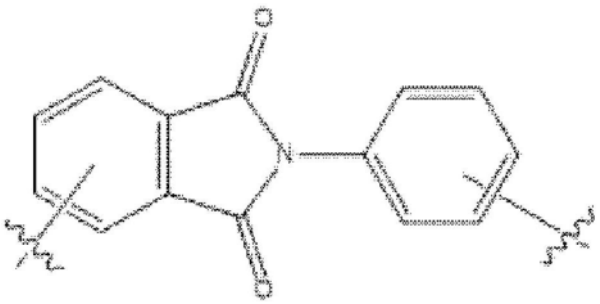
[0098] [化5]

[0099] 

(1)

[0100] (其中，通式(1)中，X表示SO_2、S或CO)

[0101] [化6]

[0102] 

(2)

[0103] ＜4＞根据上述＜1＞～＜3＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树

脂α具有1种或2种以上的结构M。

[0104] ＜5＞根据上述＜1＞～＜4＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α中的上述结构M的含量优选为1mmol/g以上，更优选为2mmol/g以上，进一步优选为3mmol/g以上。

[0105] ＜6＞根据上述＜1＞～＜5＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α中的上述结构M的含量优选为10mmol/g以下，更优选为6mmol/g以下，进一步优选为5mmol/g以下。

[0106] ＜7＞根据上述＜1＞～＜6＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α中的上述结构M的含量优选为1～10mmol/g，更优选为2～6mmol/g，进一步优选为3～5mmol/g。

[0107] ＜8＞根据上述＜1＞～＜7＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α在主链中还具有与上述结构M不同的将2个芳香环连接而成的结构L。

[0108] ＜9＞根据上述＜8＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述结构L为将2个芳香环优选以单键、醚基或烷基亚甲基、更优选以单键或醚基、进一步优选以醚基连接而成的结构。

[0109] ＜10＞根据上述＜8＞或＜9＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α具有1种或2种以上的结构L。

[0110] ＜11＞根据上述＜1＞～＜10＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α的玻璃化转变温度优选为150℃以上，更优选为200℃以上，进一步优选为210℃以上。

[0111] ＜12＞根据上述＜1＞～＜11＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α的玻璃化转变温度优选为280℃以下，更优选为250℃以下，进一步优选为230℃以下。

[0112] ＜13＞根据上述＜1＞～＜12＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α的玻璃化转变温度优选为150～280℃，更优选为200～250℃，进一步优选为210～230℃。

[0113] ＜14＞根据上述＜1＞～＜13＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂α优选为选自聚苯砜、聚砜、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚砜以及聚酰胺酰亚胺中的1种或2种以上，更优选为选自聚苯砜、聚砜、聚醚酰亚胺、聚醚砜中的1种或2种以上，进一步优选为聚醚砜，进一步优选为聚醚酰亚胺。

[0114] ＜15＞根据上述＜1＞～＜14＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂α的含量优选为10质量％以上，更优选为15质量％以上，进一步优选为20质量％以上。

[0115] ＜16＞根据上述＜1＞～＜15＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂α的含量优选为80质量％以下，更优选为75质量％以下，进一步优选为70质量％以下，进一步优选为65质量％以下。

[0116] ＜17＞根据上述＜1＞～＜16＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂α的含量优选为10～80质量％，更优选为15～75质量％，进一步优选为20～70质量％，为20～65质量％。

[0117] ＜18＞根据上述＜1＞～＜17＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述亲水性基团可以举出选自阴离子性基团、阳离子性基团以及中性基团中的1种或2种以上。

它们当中，从同样的观点出发，优选为选自阴离子性基团中的1种或2种以上，为磺酸盐基。

[0118] ＜19＞根据上述＜18＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述磺酸盐基以-SO_3M(其中，M表示形成磺酸盐基的磺酸基的抗衡离子，从兼顾上述水分散性树脂组合物的耐热性和水分散性的观点出发，优选为选自金属离子及铵离子中的1种或2种以上，更优选为选自金属离子中的1种或2种以上，进一步优选为选自碱金属离子及碱土金属离子中的1种或2种以上，更进一步优选为选自碱金属离子中的1种或2种以上，更进一步优选为选自钠离子及钾离子中的1种或2种以上，更进一步优选为钠离子。)表示。

[0119] ＜20＞根据上述＜1＞～＜19＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述亲水性基团的含量优选为0.5mmol/g以上，更优选为0.6mmol/g以上，进一步优选为0.7mmol/g以上。

[0120] ＜21＞根据上述＜1＞～＜20＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述亲水性基团的含量优选为3mmol/g以下，更优选为2mmol/g以下，进一步优选为1.5mmol/g以下。

[0121] ＜22＞根据上述＜1＞～＜21＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β的玻璃化转变温度优选为30℃以上，更优选为70℃以上。

[0122] ＜23＞根据上述＜1＞～＜22＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β的玻璃化转变温度优选为280℃以下，更优选为200℃以下，进一步优选为170℃以下。

[0123] ＜24＞根据上述＜1＞～＜23＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β具备具有亲水性基团的芳香族二羧酸单体单元A及不具有亲水性基团的二羧酸单体单元B。

[0124] ＜25＞根据上述＜24＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，用于衍生上述芳香族二羧酸单体单元A的芳香族二羧酸A优选为选自具有上述亲水性基团的芳香族二羧酸中的1种或2种以上，更优选为选自含有阴离子性基团的芳香族二羧酸、含有阳离子性基团的芳香族二羧酸以及含有中性基团的芳香族二羧酸中的1种或2种以上，进一步优选为选自含有磺酸盐基的芳香族二羧酸中的1种或2种以上，更进一步优选为选自磺基苯二甲酸以及磺基萘二甲酸中的1种或2种以上，更进一步优选为选自磺基苯二甲酸中的1种或2种以上，更进一步优选为选自磺基间苯二甲酸及磺基对苯二甲酸中的1种或2种以上，更进一步优选为5-磺基间苯二甲酸。

[0125] ＜26＞根据上述＜24＞或＜25＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β的上述芳香族二羧酸单体单元A相对于全部单体单元的合计的比例优选为5mol％以上，更优选为7mol％以上，进一步优选为10mol％以上。

[0126] ＜27＞根据上述＜24＞～＜26＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β的上述芳香族二羧酸单体单元A相对于全部单体单元的合计的比例优选为30mol％以下，更优选为25mol％以下，进一步优选为20mol％以下。

[0127] ＜28＞根据上述＜24＞～＜27＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述芳香族二羧酸单体单元A相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例优选为10mol％以上，更优选为15mol％以上，进一步优选为20mol％以上。

[0128] ＜29＞根据上述＜24＞～＜28＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述芳香族二羧酸单体单元A相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例优选

为50mol％以下，更优选为40mol％以下，进一步优选为35mol％以下。

[0129] ＜30＞根据上述＜24＞～＜29＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，用于衍生上述二羧酸单体单元B的二羧酸B优选为选自不具有上述亲水性基团的芳香族二羧酸及不具有上述亲水性基团的脂肪族二羧酸中的1种或2种以上，更优选为选自苯二甲酸、呋喃二甲酸、萘二甲酸、环己烷二甲酸以及金刚烷二甲酸中的1种或2种以上，进一步优选为选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,5-呋喃二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-环己烷二甲酸以及1,3-金刚烷二甲酸中的1种或2种以上，进一步优选为选自对苯二甲酸、2,5-呋喃二甲酸以及2,6-萘二甲酸中的1种或2种以上，更进一步优选为2,6-萘二甲酸。

[0130] ＜31＞根据上述＜24＞～＜30＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述二羧酸单体单元B的物质的量相对于全部单体单元的物质的量的合计的比例优选为15mol％以上，更优选为25mol％以上，进一步优选为30mol％以上。

[0131] ＜32＞根据上述＜24＞～＜31＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述二羧酸单体单元B的物质的量相对于全部单体单元的物质的量的合计的比例优选为45mol％以下，更优选为42mol％以下，进一步优选为40mol％以下。

[0132] ＜33＞根据上述＜24＞～＜32＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述二羧酸单体单元B相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例优选为30mol％以上，更优选为50mol％以上，进一步优选为70mol％以上。

[0133] ＜34＞根据上述＜24＞～＜33＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述二羧酸单体单元B相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例优选为90mol％以下，更优选为85mol％以下，进一步优选为80mol％以下。

[0134] ＜35＞根据上述＜24＞～＜34＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述芳香族二羧酸单体单元A与上述二羧酸单体单元B的mol比(上述芳香族二羧酸单体单元A/上述二羧酸单体单元B)优选为10/90以上，更优选为15/85以上，进一步优选为20/80以上。

[0135] ＜36＞根据上述＜24＞～＜35＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β中的上述芳香族二羧酸单体单元A与上述二羧酸单体单元B的mol比(上述芳香族二羧酸单体单元A/上述二羧酸单体单元B)优选为60/40以下，更优选为40/60以下，进一步优选为30/70以下。

[0136] ＜37＞根据上述＜1＞～＜36＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β具备由具有2个与羧基反应的官能团的单体衍生的单体单元C。

[0137] ＜38＞根据上述＜37＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述单体单元C优选为由选自二醇、二胺及烷醇胺中的1种或2种以上衍生的单体单元，更优选为由脂肪族二醇衍生的脂肪族二醇单体单元、由芳香族二醇衍生的芳香族二醇单体单元、或由脂肪族二胺衍生的脂肪族二胺单体单元，进一步优选为脂肪族二醇单体单元。

[0138] ＜39＞根据上述＜38＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，用于衍生上述脂肪族二醇单体单元的脂肪族二醇的碳数优选为2以上。

[0139] ＜40＞根据上述＜38＞或＜39＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，用于衍生上述脂肪族二醇单体单元的脂肪族二醇的碳数优选为31以下，更优选为25以下，进一步优选为20以下，更进一步优选为15以下。

[0140] ＜41＞根据上述＜39＞或＜40＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述脂肪族二醇具有醚氧。

[0141] ＜42＞根据上述＜39＞～＜41＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述脂肪族二醇优选为选自链式二醇以及环式二醇中的1种或2种以上，进一步优选为链式二醇。

[0142] ＜43＞根据上述＜42＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述链式二醇的碳数为2以上。

[0143] ＜44＞根据上述＜42＞或＜43＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述链式二醇的碳数优选为6以下，更优选为4以下，进一步优选为3以下，更进一步优选为2。

[0144] ＜45＞根据上述＜42＞～＜44＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述链式二醇的醚氧的个数为1以下。

[0145] ＜46＞根据上述＜42＞～＜45＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述环式二醇的醚氧的个数为2以下。

[0146] ＜47＞根据上述＜42＞～＜46＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述链式二醇为选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇中的1种或2种以上，更优选为选自乙二醇、1,2-丙二醇以及1,3-丙二醇中的1种或2种以上，进一步优选为乙二醇。

[0147] ＜48＞根据上述＜38＞～＜47＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述脂肪族二胺为链式二胺。

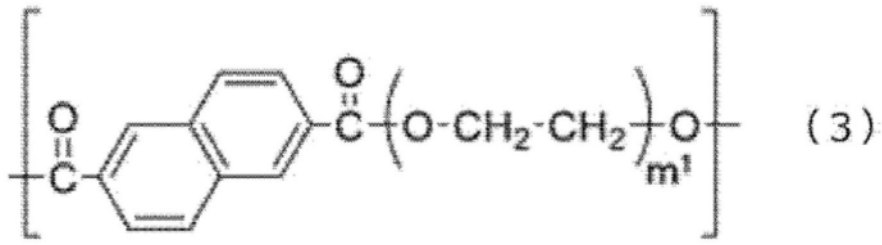
[0148] ＜49＞根据上述＜48＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述链式二胺的碳数优选为2以上，更优选为3以上，进一步优选为4以上。

[0149] ＜50＞根据上述＜48＞或＜49＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述链式二胺的碳数优选为12以下，更优选为10以下，进一步优选为8以下。

[0150] ＜51＞根据上述＜48＞～＜50＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述链式二胺优选为选自烷基二胺中的1种或2种以上，更优选为六亚甲基二胺。

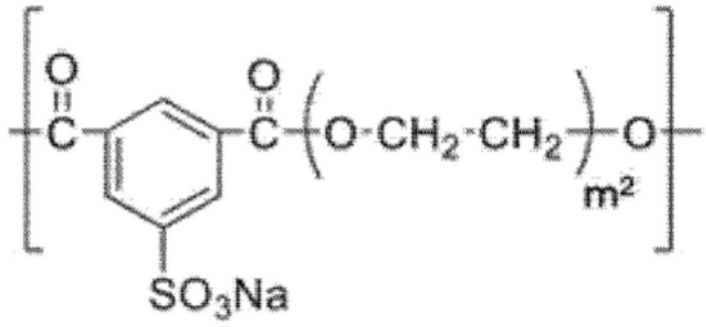
[0151] ＜52＞根据上述＜1＞～＜51＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β优选为聚酯、聚酰胺或聚酯酰胺，更优选为聚酯或聚酰胺，进一步优选为具有以下述通式(3)表示的单元以及以下述通式(4)表示的单元的树脂。

[0152] [化7]

[0153] 

(3)

[0154] [化8]

[0155] 

(4)

[0156] 上述通式(3)及通式(4)中，m^1及m^2表示乙二醇单体单元的平均加成摩尔数，各自为1～3，优选为1，上述通式(3)及(4)为嵌段键合或无规键合，优选为无规键合。

[0157] ＜53＞根据上述＜1＞～＜52＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β的重均分子量优选为5000以上，更优选为10000以上，进一步优选为13000以上。

[0158] ＜54＞根据上述＜1＞～＜53＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述树脂β的重均分子量优选为50000以下，更优选为40000以下，进一步优选为30000以下，进一步优选为20000以下。

[0159] ＜55＞根据上述＜1＞～＜54＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂β的含量优选为25质量％以上，更优选为35质量％以上，进一步优选为40质量％以上。

[0160] ＜56＞根据上述＜1＞～＜55＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂β的含量优选为90质量％以下，更优选为80质量％以下，进一步优选为70质量％以下。

[0161] ＜57＞根据上述＜1＞～＜56＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的含量相对于上述树脂α的含量的质量比(上述树脂β的含量/上述树脂α的含量)优选为25/75以上，更优选为35/65以上，进一步优选为40/60以上。

[0162] ＜58＞根据上述＜1＞～＜57＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的含量相对于上述树脂α的含量的质量比(上述树脂β的含量/上述树脂α的含量)优选为90/10以下，更优选为80/20以下，进一步优选为75/25以下。

[0163] ＜59＞根据上述＜1＞～＜58＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的含量相对于上述树脂α的含量的质量比(上述树脂β的含量/上述树脂α的含量)为25/75～90/10，更优选为35/65～80/20，进一步优选为40/60～75/25。

[0164] ＜60＞根据上述＜1＞～＜59＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的亲水性基团的含量相对于上述树脂α的结构M的含量的mol比(结构M的含量/亲水性基团的含量)优选为40/60以上，更优选为45/55以上，进一步优选为50/50以上。

[0165] ＜61＞根据上述＜1＞～＜60＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的亲水性基团的含量相对于上述树脂α的结构M的含量的mol比(结构M的含量/亲水性基团的含量)优选为99/1以下，更优选为90/10以下，进

一步优选为85/15以下。

[0166] ＜62＞根据上述＜1＞～＜61＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中含有的上述树脂β的亲水性基团的含量相对于上述树脂α的结构M的含量的mol比(结构M的含量/亲水性基团的含量)优选为40/60～99/1，更优选为45/55～90/10，进一步优选为50/50～85/15。

[0167] ＜63＞根据上述＜1＞～＜62＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物含有优选具有环氧基、碳二亚胺基、或酸酐基、更优选具有环氧基的水不溶性树脂γ。

[0168] ＜64＞根据上述＜63＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述水不溶性树脂γ的含量优选为1质量％以上，更优选为3质量％以上，进一步优选为5质量％以上。

[0169] ＜65＞根据上述＜63＞或＜64＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述水不溶性树脂γ的含量优选为40质量％以下，更优选为30质量％以下，进一步优选为20质量％以下。

[0170] ＜66＞根据上述＜63＞～＜65＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂β与上述水不溶性树脂γ的质量比(树脂β的质量/水不溶性树脂γ的质量)优选为50/50以上，更优选为60/40以上，进一步优选为70/30以上。

[0171] ＜67＞根据上述＜63＞～＜66＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物中的上述树脂β与上述水不溶性树脂γ的质量比(树脂β的质量/水不溶性树脂γ的质量)优选为95/5以下，更优选为93/7以下，进一步优选为90/10以下。

[0172] ＜68＞根据上述＜1＞～＜67＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述水分散性树脂组合物含有以下述通式(5)表示的有机盐化合物δ。

[0173] $(R\text{-}SO_3^-)_nQ^{n+}$ (5)

[0174] (上述通式(5)中，R表示任选具有取代基的碳数1～30的烃基，n表示1或2的数，在n为1时，Q^{n+}表示1价阳离子，优选为碱金属离子、铵离子、或鏻离子，在n为2时，Q^{n+}表示2价阳离子，优选为碱土金属离子或过渡金属离子。)

[0175] ＜69＞根据上述＜68＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述通式(5)中，R为脂肪族烃基、脂环式烃基、或芳香族烃基。

[0176] ＜70＞根据上述＜68＞或＜69＞中记载的水分散性树脂组合物，其中，上述通式(5)中的作为R的烃基的碳数优选为6以上，更优选为10以上，进一步优选为12以上。

[0177] ＜71＞根据上述＜68＞～＜70＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述通式(5)中的作为R的烃基的碳数优选为30以下，更优选为25以下，进一步优选为20以下。

[0178] ＜72＞根据上述＜68＞～＜71＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述通式(5)中的作为R的上述芳香族烃基优选为具有1或2个以上的取代基的苯基，更优选为具有支链或直链的烷基或烯基的苯基，进一步优选为具有支链或直链的烷基的苯基。

[0179] ＜73＞根据上述＜68＞～＜72＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上述通式(5)中，Q^{n+}优选为1价阳离子，更优选为碱金属离子、铵离子、或鏻离子，进一步优选为四烷基鏻离子，更进一步优选为四丁基鏻离子。

[0180] ＜74＞根据上述＜68＞～＜73＞中任一项记载的水分散性树脂组合物，其中，上

述通式(5)中,n为1。

[0181] ＜75＞根据上述＜68＞～＜74＞中任一项记载的水分散性树脂组合物,其中,上述水分散性树脂组合物中的上述有机盐化合物δ的含量优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上。

[0182] ＜76＞根据上述＜68＞～＜75＞中任一项记载的水分散性树脂组合物,其中,上述水分散性树脂组合物中的上述有机盐化合物δ的含量优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0183] ＜77＞根据上述＜68＞～＜76＞中任一项记载的水分散性树脂组合物,其中,上述有机盐化合物δ的烷基磺酸根离子($R\text{-}SO_3^-$)的物质的量(mol)与上述树脂β所具有的亲水性基团和磺酸盐基的物质的量(mol)的合计的比(上述有机盐化合物δ的烷基磺酸根离子的物质的量/上述水溶性树脂的亲水性基团的物质的量和磺酸盐基的物质的量的合计)优选为0.005以上,更优选为0.01以上,进一步优选为0.02以上。

[0184] ＜78＞根据上述＜68＞～＜77＞中任一项记载的水分散性树脂组合物,其中,上述有机盐化合物δ的烷基磺酸根离子($R\text{-}SO_3^-$)的物质的量(mol)与上述树脂β所具有的亲水性基团和磺酸盐基的物质的量(mol)的合计的比(上述有机盐化合物的烷基磺酸根离子的物质的量/上述水溶性树脂的亲水性基团的物质的量和磺酸盐基的物质的量的合计)优选为0.35以下,更优选为0.25以下,进一步优选为0.2以下。

[0185] ＜79＞一种三维造形用可溶性材料,其包含上述＜1＞～＜78＞中任一项记载的水分散性树脂组合物。

[0186] ＜80＞一种支承材料,其在利用热熔融层叠方式的3D打印机制造三维物体时支承该三维物体,所述支承材料包含上述＜1＞～＜79＞中任一项记载的水分散性树脂组合物。

[0187] ＜81＞在利用热熔融层叠方式的3D打印机制造三维物体时上述＜79＞中记载的三维造形用可溶性材料作为支承材料的用途。

[0188] 实施例

[0189] 压力以绝对压力表示。所谓“常压”表示101.3kPa。

[0190] ＜树脂组合物的制备方法＞

[0191] 〔树脂组合物1的制备〕

[0192] 向2L不锈钢制可分离烧瓶(附带K字管、搅拌机、氮气导入管)中加入2,6-萘二甲酸二甲酯(东京化成工业公司制、一级)97.7g、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠(和光纯药工业公司制)40.6g、乙二醇(和光纯药工业公司制、特级)76.7g、四丁醇钛(东京化成工业公司制、一级)82mg、乙酸钠(和光纯药工业公司制、特级)506mg,在常压、氮气气氛下,一边搅拌一边利用覆套式加热器以1小时将加热器的表面的温度从140℃升高至260℃,在该温度搅拌6小时30分钟而进行酯交换反应。其后,添加十二烷基苯磺酸四丁基鏻盐(竹本油脂公司制、商品名ELECUT S-418)6.89g,搅拌15分钟。其后,以30分钟将加热器的表面的温度从260升高至290℃,同时从常压减压至2kPa,在该状态下进行1个半小时反应。之后,一边在800Pa搅拌30分钟一边进行反应后,将加热器的表面的温度从290℃升温至295℃。一边在400Pa搅拌2小时,一边进行反应,之后一边慢慢地增加减压度至100Pa一边搅拌而进行反应,得到含有树脂β1的树脂组合物1。将根据原料的添加量算出的树脂组合物1中含有的树脂β1及有机盐化合物δ的含量及树脂组合物1的玻璃化转变温度表示于表1中。此时,对于乙二醇,将过剩

量蒸馏除去至反应体系外，假定二醇单元与二羧酸单元以等量进行了反应。将树脂组合物1中含有的树脂β1的单体单元A相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例和单体单元B相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例、及重均分子量、以及亲水基团的含量表示于表2中。此时，单体单元A的比例利用后述的基于NMR的分析算出，单体单元B的比例根据加入量算出。

[0193] 〔树脂组合物8的制备〕

[0194] 向与树脂组合物1的制备的情况同样的装置中，以与树脂组合物1的制备的情况同样的质量比加入2,6-萘二甲酸二甲酯(东京化成工业公司制、一级)、5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠(和光纯药工业公司制)、乙二醇(和光纯药工业公司制、特级)、四丁醇钛(东京化成工业公司制、一级)以及乙酸钠(和光纯药工业公司制、特级)。接下来，在常压、氮气气氛下，一边搅拌一边利用覆套式加热器以1小时将加热器的表面的温度从140℃升高至260℃，在该温度搅拌6小时30分钟而进行酯交换反应。其后，以30分钟将加热器的表面的温度从260升高至290℃，同时从常压减压至3kPa，在该状态下进行1个半小时反应。之后，在2000Pa一边搅拌45分钟一边进行反应后，将加热器的表面的温度从290℃升高至295℃，然后一边增加减压度至500Pa一边搅拌2小时而进行反应，得到含有树脂β2的树脂组合物8。此时，对于乙二醇，将过剩量蒸馏除去至反应体系外，假定二醇单元与二羧酸单元以等量进行了反应。将树脂组合物8的玻璃化转变温度表示于表1中。将树脂组合物8中含有的树脂β2的单体单元A相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例和单体单元B相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例、及重均分子量、以及亲水基团的含量表示于表2中。此时，单体单元A的比例利用后述的基于NMR的分析算出，单体单元B的比例根据加入量算出。

[0195] 〔树脂组合物11的制备〕

[0196] 向具备搅拌叶片的内容量500mL的玻璃制反应器中，加入N-甲基吡咯烷酮(东京化成工业公司制)100g。接下来向反应器内加入对苯二甲酸(东京化成工业公司制)3.62g、5-磺基间苯二甲酸单钠(东京化成工业公司制)2.19g、六亚甲基二胺(东京化成工业公司制)3.48g、4-甲基吗啉(东京化成工业公司制)6.06g，以70rpm搅拌2小时。其后降温至5℃，加入氯化4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉(东京化成工业公司制)20.7g，维持5℃并在大气中继续搅拌6小时。反应后恢复到室温，注入DMF/甲醇混合溶液(质量比2/1)，进行静置，由此使树脂沉淀。滤出树脂，在150℃、减压下(1kPa以下)干燥12小时以上，得到含有树脂β3的树脂组合物11。将树脂组合物11的玻璃化转变温度表示于表1中。将树脂组合物11中含有的树脂β2的单体单元A相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例和单体单元B相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例、及重均分子量、以及亲水基团的含量表示于表2中。

[0197] [表1]

[0198]

	含量（质量%）				玻璃化转变温度(℃)
	树脂β1	树脂β2	树脂β3	有机盐化合物δ	
树脂组合物1	95.2	—	—	4.8	108
树脂组合物8	—	100	—	—	107
树脂组合物11	—	—	100	—	168

[0199] [表2]

[0200]

	各单元相对于全部二羧酸单体单元的合计的比例[mol%]		亲水基团的含量[mmol/g]	重均分子量
	A	B		
树脂β1	25	75	1.0	19500
树脂β2	25	75	1.0	17300
树脂β3	27	73	1.0	14200

[0201] 〔树脂α〕

[0202] 将树脂α中的单体单元的分子量、单体单元中的结构M的含量以及树脂α中的结构M的含量表示于表3中。树脂α中的结构M的含量使用以下所示的式子算出。

[0203] 树脂α中的结构M的含量(mmol/g)＝1000×单体单元中的结构M的含量÷树脂α中的单体单元的分子量

[0204] 〔树脂组合物2～7、9及10的制备〕

[0205] 将表4所示的原料使用熔融混炼机(东洋精机制作所公司制:Labo Plastmill 4C150)在290℃、90r/min、10分钟的条件下进行熔融混炼,得到作为褐色混合物的树脂组合物2～7、9及10。

[0206] 表3及表4中的树脂α、水不溶性树脂γ分别如下所述。

[0207] 聚醚砜:Stratasys公司制、ULTEM1010用支承材料

[0208] 聚苯砜:Stratasys公司制、PPSF

[0209] 聚醚酰亚胺:Stratasys公司制、ULTEM1010模型材料

[0210] 乙烯-乙酸乙烯酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物:住友化学公司制、Bondfast 7B

[0211] 〔树脂组合物12的制备〕

[0212] 制备表5所示的原料的5质量%的1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(富士胶片和光纯药公司制)溶液,以表5所示的质量份配合,得到含有树脂α和树脂β3的1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇溶液。将这些溶液灌入铝杯,在50℃、1kPa以下的条件下减压干燥12小时以上,得到树脂组合物12。

[0213] 表5中的树脂α如下所示。

[0214] 聚醚砜:Solvay公司制、Veradel 3300PREM

[0215] ＜分析方法＞

[0216] 〔树脂中的由5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠衍生的单体单元(以下称作单体单元A)的物质的量相对于全部单体单元的物质的量的合计的比例〕

[0217] 将试样溶解于氘代氯仿、氘代三氟乙酸的混合溶剂中,利用使用了Agilent公司制NMR、MR400的质子NMR测定,算出物质的量A及物质的量B,上述物质的量A是用源自由5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠衍生的单体单元(单体单元A)中的苯环的峰的积分值A除以单体单元A中的与苯环对应的质子的数量而得,上述物质的量B是用源自由2,6-萘二甲酸二甲酯衍生的单体单元(以下称作单体单元B)中的萘环的峰的积分值B除以单体单元B中的与萘环对应的质子的数量而得。用物质的量A除以物质的量A与物质的量B之和的2倍量,将所求出的值用百分率表示,即(100×物质的量A/(2×(物质的量A+物质的量B))),将该值设为水溶性聚酯树脂中的单体单元A的物质的量相对于全部单体单元的物质的量的合计的比例。

[0218] 〔重均分子量(Mw)〕

[0219] (树脂组合物1及8)

[0220] 利用下述条件，使用凝胶渗透色谱(GPC)法使用标准聚苯乙烯制作标准曲线，求出树脂组合物中的树脂β1或树脂β2的重均分子量(Mw)。

[0221] •装置:HLC-8320GPC(Tosoh公司制、检测器一体型)

[0222] •色谱柱:α-M×2根(Tosoh公司制、7.8mmI.D.×30cm)

[0223] •洗脱液:60mmol/L磷酸+50mmol/L溴化锂二甲基甲酰胺溶液

[0224] •流量:1.0mL/min

[0225] •柱温:40℃

[0226] •检测器:RI检测器

[0227] •标准物质:聚苯乙烯

[0228] (树脂组合物11)

[0229] 除了下述记载的条件以外，在与树脂组合物1及8的情况同样的条件下，使用标准聚甲基丙烯酸甲酯制作标准曲线，求出树脂组合物中的树脂β3的重均分子量(Mw)。

[0230] •色谱柱:TSK-Gel Super AWM-H(Tosoh公司制)

[0231] •洗脱液:HFIP/0.5mM三氟乙酸钠

[0232] •流量:0.2mL/min

[0233] •标准物质:聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)

[0234] 〔玻璃化转变温度〕

[0235] 在铝盘中精确称量5～10mg的样品并封入，使用DSC装置(Seiko Instruments公司制DSC7020)，以10℃/min从30℃升温至300℃后，将冷却速度设定为150℃/min，冷却至30℃。根据再次以10℃/min升温至300℃所得的DSC曲线，求出玻璃化转变温度(℃)。需要说明的是，在升温时，出现放热量成为一定的基线，其后，因玻璃化转变而出现拐点。将上述基线向高温侧延长，将所得的直线与上述拐点处的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度。将结果表示于表4～6中。

[0236] ＜评价方法＞

[0237] 〔树脂组合物水分散试验〕

[0238] 将上述树脂组合物2～7、9及10使用毛细管流变仪(东洋精机制作所公司制Capilograph 1D)在料筒温度210～250℃熔融，以挤出速度10mm/min从直径2mm、长度10mm的毛细管中挤出，用镊子夹住前端，一边用手轻轻地牵拉，一边加工为直径约1.8mm的丝。将上述树脂组合物2～7、9及10的丝切出5～10cm，将切出的丝投入500mL烧杯内的80℃的去离子水500g中，一边使用磁力搅拌器以300rpm搅拌，一边将该树脂组合物分散于水中，由此测量出直至丝断开为止所花费的时间(水分散时间)。将结果表示于表4中。另外，比较例1～3由于为丝状(直径约1.8mm)，因此不进行加工地测定出上述水分散时间。需要说明的是，表4中，所谓“不能分散”，是指丝在经过60分钟后也没有断开。

[0239] 〔膜的制备〕

[0240] (实施例9)

[0241] 将表5所示的原料用1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(富士胶片和光纯药公司制)溶解，制备出各自的浓度为5质量％的溶液。将树脂α的溶液0.3g和树脂β3的溶液0.7g加入玻璃瓶而制成混合溶液。将该混合溶液使用滴管向载玻片上滴加2滴，在50℃、减压下(1kPa以下)干燥2小时，制备出具有25μm的厚度的膜。需要说明的是，使用千分尺测定溶液滴加前的载

玻片的厚度以及上述膜与载玻片的厚度的合计，根据差值算出上述膜的厚度。

[0242] (比较例4)

[0243] 除了将上述表5所示的树脂α的溶液使用滴管向载玻片上滴加2滴以外，进行与实施例9同样的操作，制备出具有25μm的厚度的膜。

[0244] 〔膜的外观评价〕

[0245] 通过目视评价了各膜的外观。将结果表示于表5中。

[0246] 〔水分散性评价〕

[0247] 向500mL的烧杯中投入去离子水500mL，在热板上升温到95℃，维持上述温度直至本评价结束后。向烧杯中投入上述成膜后的载玻片，将在载玻片上成膜的样品浸渍于上述升温后的去离子水中并保持。通过目视观察直至载玻片上的膜被从载玻片除去为止的时间。将结果表示于表5中。需要说明的是，表5中，所谓“不溶”，表示将上述载玻片浸渍于去离子水中后、即使经过120分钟后也可以观察到膜的存在的状态。

[0248] [表3]

[0249]

	单体单元的分子量	单体单元中的结构M	单体单元中的结构M的含量(个)	树脂α中的结构M的含量(mmol/g)
聚醚砜	224	磺酰基	1	4.5
聚苯砜	384	磺酰基	1	2.6
聚醚酰亚胺	568	亚胺基	2	3.5

[0250] [表4]

[0251]

树脂组合物		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3
		树脂组合物2	树脂组合物3	树脂组合物4	树脂组合物5	树脂组合物6	树脂组合物7	树脂组合物9	树脂组合物10			
树脂α	聚醚砜	50.0	30.0	—	—	—	—	20.0	30.0	100	—	—
	聚苯砜	—	—	50.0	30.0	—	40.0	—	—	—	100	—
	聚醚酰亚胺	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	100
树脂β	树脂β1	47.6	66.6	47.6	66.6	66.6	47.6	57.1	—	—	—	—
	树脂β2							—	70.0			
水不溶性树脂γ	乙烯-乙酸乙烯酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物	—	—	—	—	—	10	20.0	—	—	—	—
有机盐化合物δ	十二烷基苯磺酸四丁基鏻盐	2.4	3.4	2.4	3.4	3.4	2.4	2.9	—	—	—	—
结构M的含量/亲水性基团的含量（mol比）		82/18	67/33	73/27	54/46	61/39	69/31	61/39	66/34	—	—	—
玻璃化转变温度(℃)		220	223, 115	205	205, 115	194, 110	199	219, 115	223, 122	227	216	212
丝水分散时间		18分钟	8分钟	25分钟	10分钟	3分钟	20分钟	3分钟	12分钟	不能分散	不能分散	不能分散

※表4中的原料使用量表示质量比。
※表4中的实施例2、4、5、7及8检测出2个玻璃化转变温度。

[0252] [表5]

[0253]

		实施例9	比较例4
树脂组合物		树脂组合物12	
树脂α	聚醚砜	30.0	100
树脂组合物11		70.0	—
结构M的含量/亲水性基团的含量（mol比）		66/34	—
玻璃化转变温度(℃)		218，171	227
膜的外观		白浊	无色透明
水分散性 95℃(微细分散时间/目视)		30分钟	不溶

[0254] ※表5中的原料使用量表示质量比。

[0255] ※表5中的实施例9检测出2个玻璃化转变温度。

[0256] 〔形态观察〕

[0257] 对于树脂组合物3，使用压制机(东洋精机制作所公司制Labopress P2-30T)对样品在290℃、0.5MPa进行2分钟压制，接下来在290℃、20MPa进行2分钟压制。其后进行急冷，由此制成厚度0.4mm的片。使该片在液氮中弯曲断裂。将片在80℃的水浸渍30秒，使断裂面的树脂β溶出。其后，使样品在60℃、减压下(1kPa以下)干燥2小时。干燥后，利用SEM(KEYENCE制VE-8800)观察样品的断裂面。将树脂组合物3的SEM的照片表示于图1中。

[0258] 根据图1，可知源自树脂α和树脂β的结构相互成为连续相。

[0259] 〔树脂组合物的使用双轴混炼机的制造〕

[0260] 将表6所示的原料使用同向咬合型双轴混炼机(日本制钢所公司制、TEX28V(螺杆直径28mm、L/D＝42))在喷出量20kg/h、转速250rpm、270℃的条件下进行熔融混炼，得到树脂组合物13及树脂组合物14。表6中的树脂α、水不溶性树脂γ各自如下所述。

[0261] 聚醚砜:Solvay公司制、Veradel 3300 PREM

[0262] 乙烯-乙酸乙烯酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物:住友化学公司制、Bondfast 7B

[0263] 乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物:住友化学公司制、Bondfast CG5001

[0264] 乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物:住友化学公司制、Bondfast 7M

[0265] 改性苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物:BASF公司制、JONCRYL ADR4468

[0266] 〈评价方法〉

[0267] 〔树脂组合物水分散试验〕

[0268] 将树脂组合物13及树脂组合物14使用毛细管流变仪(东洋精机制作所公司制Capilograph 1D)在料筒温度210～250℃熔融，以挤出速度10mm/min从直径2mm、长度10mm的毛细管中挤出，用镊子夹住前端，一边用手轻轻地牵拉，一边加工为直径约1.8mm的丝。将上述树脂组合物13及树脂组合物14的丝切出5～10cm，将切出的丝投入500mL烧杯内的80℃的去离子水500g中，一边使用磁力搅拌器以300rpm搅拌，一边将该树脂组合物分散于水中，由此测量出直至丝断开为止所花费的时间(水分散时间)。将结果表示于表6中。

[0269] [表6]

[0270]

树脂组合物		实施例10 树脂组合物13	实施例11 树脂组合物14
树脂α	聚醚砜	16.0	22.2
树脂β	树脂β1	57.1	63.6
水不溶性树脂γ	乙烯-乙酸乙烯酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物	8.0	10.0
	乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物	8.0	—
	乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物	8.0	—
	改性苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物	—	1.0
有机盐化合物δ	十二烷基苯磺酸四丁基鏻盐	2.9	3.2
结构M的含量/亲水性基团的含量（mol比）		56/44	61/39
玻璃化转变温度(℃)		219	217
丝水分散时间		5分钟	3分钟

[0271] ※表6中的原料使用量表示质量比。

[0272] 〔实施例12〕

[0273] 将上述树脂组合物13的丝供给至INTAMSYS公司制热熔融层叠法式3D打印机FUNMAT PRO410,从具有300℃的温度的热喷嘴中挤出,结果确认,可以不阻塞喷嘴地喷出,熔融物也立即固化。

[0274] 〔实施例13〕

[0275] 将上述树脂组合物14的丝供给至INTAMSYS公司制热熔融层叠法式3D打印机FUNMAT PRO410,从具有300℃的温度的热喷嘴中挤出,结果确认,可以不阻塞喷嘴地喷出,熔融物也立即固化。

[0276] 根据表6及实施例12、13可知,本发明中得到的树脂组合物具有耐热性和水溶解性,并且能够通过热熔融来成形。

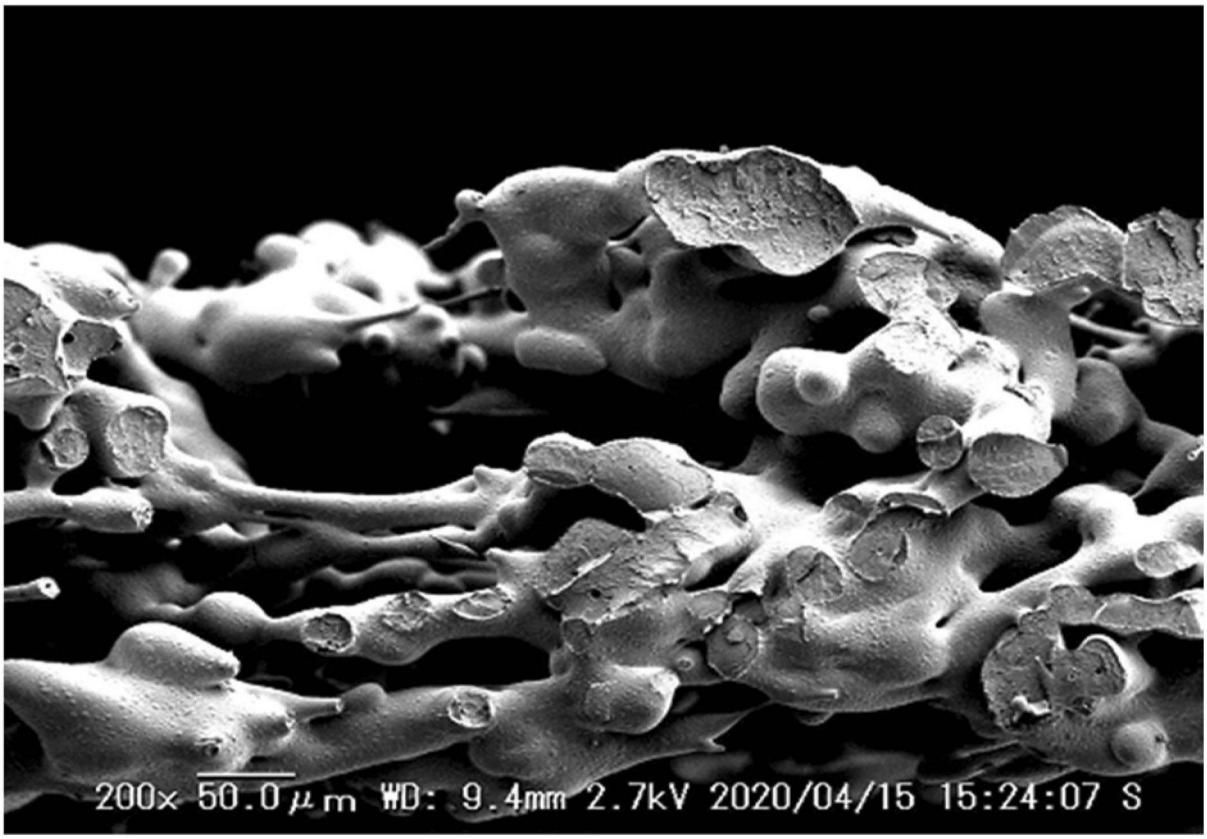


图1