

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6823652号
(P6823652)

(45) 発行日 令和3年2月3日 (2021. 2. 3)

(24) 登録日 令和3年1月13日 (2021. 1. 13)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 64/40 (2017. 01)	B 2 9 C 64/40
B 3 3 Y 70/00 (2020. 01)	B 3 3 Y 70/00
B 3 3 Y 10/00 (2015. 01)	B 3 3 Y 10/00

請求項の数 15 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2018-517959 (P2018-517959)	(73) 特許権者	000000918
(86) (22) 出願日	平成28年5月17日 (2016. 5. 17)		花王株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/064561		東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1
(87) 国際公開番号	W02017/199324		〇号
(87) 国際公開日	平成29年11月23日 (2017. 11. 23)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成31年3月6日 (2019. 3. 6)		特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
		(72) 発明者	橋本 良一
			和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
			社研究所内
		(72) 発明者	檜原 栄二
			和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会
			社研究所内
		審査官	池田 安希子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元物体前駆体処理剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三次元物体と、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体から、前記サポート材を除去する為の三次元物体前駆体処理剤組成物であって、

前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、2級モノアミン化合物、3級モノアミン化合物、2級ジアミン化合物、及び3級ジアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の有機アミン化合物を含み、

アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩の合計含有量が前記有機アミン化合物より少なく、且つ0.5質量%以下である、三次元物体前駆体処理剤組成物。

10

【請求項 2】

前記2級モノアミン化合物が、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルヘキシルアミン、ジペンチルアミン、ピペリジン、モルホリン、及び2,6-ジメチルモルホリンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上である、請求項1に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

【請求項 3】

前記3級モノアミン化合物が、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチル

20

アミン、ジエチルメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシエチルピペラジン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、N - t e r t - ブチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、エチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、6 - ジメチルアミノ - 1 - ヘキサノール、5 - (ジメチルアミノ) - 2 - ペンタノール、5 - (ジメチルアミノ) - 1 - ペンタノール、3 - (ジエチルアミノ) - 1 - プロパノール、n - メチルモルホリン、n - エチルモルホリン、及び4 - (2 - ヒドロキシエチル)モルホリンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上である、請求項1又は2に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

【請求項4】

前記2級ジアミン化合物が、ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上である、請求項1～3いずれか1項に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

【請求項5】

前記3級ジアミン化合物が、テトラエチルヘキサンジアミン、テトラメチルヘキサンジアミン、テトラメチルプロパンジアミン、(2 - ジメチルアミノエチル)メチルエタノールアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スパルテイン、及びトリメチルアミノプロピルエタノールアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上である、請求項1～4いずれか1項に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

【請求項6】

前記有機アミン化合物が、分子中にアルコール性水酸基を有する、請求項1～5いずれか1項に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

【請求項7】

前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記有機アミン化合物の含有量が、0.5～20質量%である、請求項1～6いずれか1項に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

【請求項8】

前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、界面活性剤を含有する、請求項1～7いずれか1項に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

【請求項9】

前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記界面活性剤の含有量が、10質量%以下である請求項8に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

【請求項10】

三次元物体と、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する(メタ)アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体を得る造形工程、及び当該三次元物体前駆体を三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させ、前記サポート材を除去するサポート材除去工程を有する熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法であって、前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、請求項1～9いずれか1項に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物である、三次元物体の製造方法。

【請求項11】

前記親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸2 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、 α - ヒドロシアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種以上である、請求項10に記載の三次元物体の製造方法。

【請求項12】

前記疎水性モノマーが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸

10

20

30

40

50

2 - エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、スチレン、 α -メチレン- γ -バレロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上である、請求項 10 又は 11 に記載の三次元物体の製造方法。

【請求項 13】

10

前記三次元物体前駆体処理剤組成物の pH が 10 ~ 14 である、請求項 10 ~ 12 いずれか 1 項に記載の三次元物体の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 9 いずれか 1 項に記載の組成物の三次元物体前駆体処理剤としての使用。

【請求項 15】

親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する(メタ)アクリル酸系共重合体を含むサポート材を含む三次元物体前駆体を請求項 1 ~ 9 いずれか 1 項に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させ、前記サポート材を除去するサポート材除去方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、三次元物体前駆体処理剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

3Dプリンタは、ラピッドプロトタイピング(Rapid Prototyping)の一種で、3D CAD、3D CGなどの3Dデータを元に三次元物体を造形する立体プリンタである。3Dプリンタの方式としては、熱溶解積層方式(以下、FDM方式とも称する)、インクジェット紫外線硬化方式、光造形方式、レーザー焼結方式等が知られている。これらのうち、FDM方式は重合体フィラメントを加熱/溶融し押し出して積層させて三次元物体を得る造形方式であり、他の方式とは異なり材料の反応を用いない。そのためFDM方式の3Dプリンタは小型かつ低価格であり、後処理が少ない装置として近年普及が進んでいる。当該FDM方式で、より複雑な形状の三次元物体を造形するためには、三次元物体を構成する造形材、及び造形材の三次元構造を支持するためのサポート材を積層して三次元物体前駆体を得て、その後、三次元物体前駆体からサポート材を除去することで目的とする三次元物体を得ることができる。

30

【0003】

三次元物体前駆体からサポート材を除去する手法として、サポート材に(メタ)アクリル酸系共重合体を用い、三次元物体前駆体をアルカリを含有する三次元物体前駆体処理剤に浸漬することによりサポート材を除去する手法が挙げられる(例えば、特表2008-507619号公報及び特開2014-83744号公報)。当該手法は(メタ)アクリル酸系共重合体中のカルボン酸がアルカリにより中和され、アルカリ水溶液に溶解することを利用している。当該手法に用いられるサポート材に含有される(メタ)アクリル酸系共重合体は、3Dプリンタによる加熱/溶融押出と積層性の観点から疎水基と、前記三次元物体前駆体処理剤への溶解性の観点から親水基とをそれぞれ有する。

40

【発明の概要】

【0004】

本発明の三次元物体前駆体処理剤組成物は、三次元物体と、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する(メタ)アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体から、前記サポート材を除去する為の三次元物体前駆体処理剤組

50

成物であって、前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、2級モノアミン化合物、3級モノアミン化合物、2級ジアミン化合物、及び3級ジアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の有機アミン化合物を含み、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩の合計含有量が前記有機アミン化合物より少なく、且つ2.5質量%未満である。

【0005】

本発明の三次元物体の製造方法は、三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る造形工程、及び当該三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させ、前記サポート材を除去するサポート材除去工程を有する熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法である。

【図面の簡単な説明】

10

【0006】

【図1】実施例で用いた評価サンプルの形状を示す概略図

【発明の詳細な説明】

【0007】

従来の三次元物体前駆体処理剤は、親水基と疎水基とを有する(メタ)アクリル酸系共重合体を含むサポート材の除去に時間がかかる。当該課題に対し、前記三次元物体前駆体処理剤中のアルカリの濃度を上げたり、三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤に浸漬する際に温度を上げたりして反応性を上げることが考えられる。

【0008】

しかし、前記三次元物体前駆体処理剤中のアルカリの濃度を上げたり、三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤に浸漬する際に温度を上げたりして反応性を上げるとかえって前記サポート材が膨潤し、当該サポート材を速やかに除去することができなくなることが判明した。

20

【0009】

本発明は、従来よりも速やかに前記(メタ)アクリル酸系共重合体を含むサポート材を除去することができる三次元物体前駆体処理剤組成物、及び当該三次元物体前駆体処理剤組成物を用いた熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法を提供する。

【0010】

本発明の三次元物体前駆体処理剤組成物は、三次元物体と、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する(メタ)アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体から、前記サポート材を除去する為の三次元物体前駆体処理剤組成物であって、前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、2級モノアミン化合物、3級モノアミン化合物、2級ジアミン化合物、及び3級ジアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の有機アミン化合物を含み、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩の合計含有量が前記有機アミン化合物より少なく、且つ2.5質量%未満である。

30

【0011】

本発明の三次元物体の製造方法は、三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る造形工程、及び当該三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させ、前記サポート材を除去するサポート材除去工程を有する熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法である。

40

【0012】

本発明によれば、従来よりも速やかに前記(メタ)アクリル酸系共重合体を含むサポート材を除去することができる三次元物体前駆体処理剤組成物、及び当該三次元物体前駆体処理剤組成物を用いた熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法を提供することができる。

【0013】

以下、本発明の一実施形態について説明する。

【0014】

<三次元物体前駆体処理剤組成物>

本実施形態の三次元物体前駆体処理剤組成物は、三次元物体と、親水性モノマー及び疎

50

水性モノマーをモノマー単位として有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体から、前記サポート材を除去する為の三次元物体前駆体処理剤組成物であって、前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、2級モノアミン化合物、3級モノアミン化合物、2級ジアミン化合物、及び3級ジアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の有機アミン化合物を含み、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩の合計含有量が前記有機アミン化合物より少なく、且つ2.5質量%未満である。

【0015】

前述のように、前記三次元物体前駆体処理剤中のアルカリの濃度を上げたり、三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤に浸漬する際に温度を上げたりして反応性を上げるとかえって前記サポート材が膨潤し、当該サポート材を速やかに除去することができなくなる。これまでは、サポート材に含有されている親水基と疎水基とを有する（メタ）アクリル酸系共重合体が、従来の三次元物体前駆体処理剤組成物に含まれているアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩が前記サポート材除去の最も優れた有効成分として考えられていた。しかし、そのアルカリ金属塩が水を抱え込んで膨潤することが原因でかえって除去を阻害することが判明した。本実施形態の三次元物体前駆体処理剤組成物では、2級モノアミン化合物、3級モノアミン化合物、2級ジアミン化合物、及び3級ジアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の有機アミン化合物を含むとともに、前記サポート材除去の最も基本的な有効成分として考えられていたアルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩の含有量を一定量以下にすることによって（メタ）アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制し、従来よりも速やかに前記（メタ）アクリル酸系共重合体を含むサポート材を除去することができる。

【0016】

〔有機アミン化合物〕

前記有機アミン化合物は、2級モノアミン化合物、3級モノアミン化合物、2級ジアミン化合物、及び3級ジアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上である。

【0017】

なお、前記ジアミン化合物が有する2つのアミノ基は、少なくともその一方が2級又は3級であれば良い。つまり、例えば前記ジアミン化合物が分子内に1級アミンを有していても構わない。ただし、1級アミンの存在割合は（メタ）アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制する観点から少ない方が好ましい。

【0018】

前記2級モノアミン化合物としては、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルヘキシルアミン、ジペンチルアミン、ピペリジン、モルホリン、及び2,6-ジメチルモルホリン等が例示できる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去を発現する観点からメチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ブチルエタノールアミン、及びジイソプロピルアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。

【0019】

前記3級モノアミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシエチルピペラジン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、N-tert-ブチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール（商品名KL-26；花王株式会社製）、エチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール（商品名KL-25；花王株式会社製）、5-（ジメチルアミノ）-2-ペンタノール、5-（ジメチルアミノ）-1-ペンタノール、3-（ジエチルアミノ）-1-プロパノール、N

- メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、及び4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン等が例示できる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去を発現する観点から、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、N-tert-ブチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、エチルジエタノールアミン、及び6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノールからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましく、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノールがより好ましい。

【0020】

前記2級ジアミン化合物としては、ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン等が例示できる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去を発現する観点から、ヒドロキシエチルピペラジンが好ましい。

10

【0021】

前記3級ジアミン化合物としては、テトラエチルヘキサレンジアミン、テトラメチルヘキサレンジアミン(商品名KL-1;花王株式会社製)、テトラメチルプロパンジアミン(商品名KL-2;花王株式会社製)、(2-ジメチルアミノエチル)メチルエタノールアミン(商品名KL-28;花王株式会社製)、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スパルテイン、及びトリメチルアミノプロピルエタノールアミン等が例示できる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去を発現する観点から、テトラメチルヘキサレンジアミン、テトラメチルプロパンジアミン、及び(2-ジメチルアミノエチル)メチルエタノールアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。

20

【0022】

前記有機アミン化合物の中でも、(メタ)アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去を発現する観点から、2級モノアミン化合物、及び3級モノアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。

【0023】

前記有機アミン化合物の中でも、(メタ)アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制して、且つ洗浄液中への速やかな分散を付与しサポート材の良好な除去を発現する観点から、アルコール性水酸基を有するアミン化合物が好ましい。

【0024】

30

前記有機アミン化合物の中でも、(メタ)アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制して、且つ洗浄液中への速やかな分散を付与しサポート材の良好な除去を発現する観点から、前記アミン化合物中の炭化水素部の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましい。

【0025】

前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記有機アミン化合物の含有量は、(メタ)アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去を発現する観点から、0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましい。前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記有機アミン化合物の含有量は、(メタ)アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去を発現する観点から、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記有機アミン化合物の含有量は、0.5~20質量%が好ましく、1.0~15質量%がより好ましく、1.0~10質量%が更に好ましい。

40

【0026】

〔アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩〕

前記アルカリ金属水酸化物は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム等が例示できる。

【0027】

前記アルカリ金属炭酸塩は、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウム等が例示できる。

50

【0028】

前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記アルカリ金属水酸化物及び前記アルカリ金属炭酸塩の合計含有量は、三次元物体前駆体からサポート材を速やかに除去し、膨潤を抑制する観点から、前記有機アミン化合物より少ないことが求められ、前記アルカリ金属水酸化物及び前記アルカリ金属炭酸塩の合計含有量と前記有機アミン化合物の含有量の比率（前記有機アミン化合物の含有量／前記アルカリ金属水酸化物及び前記アルカリ金属炭酸塩の合計含有量）は、好ましくは0.33未満であり、より好ましくは0.25未満であり、より好ましくは0.20未満であり、好ましくは0以上であり、より好ましくは0.01以上である。

【0029】

10

前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記アルカリ金属水酸化物及び前記アルカリ金属炭酸塩の合計含有量は、三次元物体前駆体からサポート材を速やかに除去し、繰り返し使用によるpH低下を抑制してサポート材の良好な除去性を長時間持続させる観点から、2.5質量%未満であり、好ましくは2.0質量%未満であり、より好ましくは1.0質量%未満であり、更に好ましくは0.5質量%未満であり、好ましくは0質量%以上であり、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.25質量%以上である。

【0030】

〔界面活性剤〕

前記三次元物体前駆体処理剤組成物は、界面活性剤を含有することもできる。前記三次元物体前駆体処理剤組成物が界面活性剤を含有すると、三次元物体の隙間にあるサポート材を速やかに除去することができ、更に、（メタ）アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去性を長時間持続させることができる。

20

【0031】

前記界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤、及びアニオン界面活性剤が挙げられる。

【0032】

前記アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩、N-アシルアミノ酸塩、リン酸モノ又はジエステル、スルホコハク酸エステル等が挙げられる。アルキルエーテル硫酸塩としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩が挙げられる。これらのうち、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、飽和脂肪酸塩、及びアルキルエーテルカルボン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。これらアニオン界面活性剤のアニオン性基の対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン；炭素数2又は3のアルカノール基を1～3個有するアルカノールアミン塩（例えばモノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、トリイソプロパノールアミン塩等）が挙げられる。

30

【0033】

40

前記両性界面活性剤としては、イミダゾリン、カルボベタイン、アミドベタイン、スルホベタイン、ヒドロキシスルホベタイン、アミドスルホベタイン等が挙げられ、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルベタイン等のベタイン界面活性剤がより好ましく、脂肪酸アミドプロピルベタインが更に好ましい。

【0034】

前記ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、高級脂肪酸ショ糖エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸モノ又はジエタノールアミド、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、アルキルサッカライド、アル

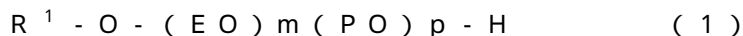
50

キルアミンオキサイド、アルキルアミドアミンオキサイド等が挙げられる。これらのうち、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、及びポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも１種以上が好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテルがより好ましい。

【００３５】

前記ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは、三次元物体の隙間にあるサポート材を速やかに除去する観点、及び、（メタ）アクリル酸系共重合体の膨潤化を抑制してサポート材の良好な除去性を長時間持続させる観点から下記一般式（１）で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

【００３６】



（前記一般式（１）中、 R^1 は炭素数４～１８のアルキル基、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基を表し、 m 及び p は、それぞれEO及びPOの平均付加モル数であり、 m は１～２０の数、 p は０～２０の数を表す。）

【００３７】

前記 R^1 で表されるアルキル基の炭素数は、三次元物体の隙間にあるサポート材を速やかに除去する観点、及びサポート材の良好な除去性を長時間持続させる観点から４以上が好ましく、６以上がより好ましく、８以上が更に好ましい。前記 R^1 で表されるアルキル基の炭素数は、隙間の洗浄性と除去液の耐久性の観点から１８以下が好ましく、１６以下がより好ましく、１２以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記 R^1 で表されるアルキル基の炭素数は、４～１８が好ましく、６～１６がより好ましく、８～１２が更に好ましい。

【００３８】

前記 $(EO)_m (PO)_p$ は、オキシエチレン基単独で構成（ $p = 0$ ）されていてもよいが、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とから構成されていてもよい。 $(EO)_m (PO)_p$ が、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とから構成される場合、EOとPOの配列はブロックでもランダムでもよい。EOとPOの配列がブロックである場合、EO及びPOのブロックを構成するEO及びPOの数は、各平均付加モル数が前記範囲内にある限り、各ブロックの数はそれぞれ１個であってもよいが２個以上であってもよい。また、EOからなるブロックの数が２個以上である場合、各ブロック中のEOの数は、相互に同じであってもよいが、異なってもよい。POのブロックの数が２個以上である場合も、各ブロック中のPOの数は、相互に同じであってもよいが、異なってもよい。

【００３９】

前記 m は、三次元物体の隙間にあるサポート材を速やかに除去する観点、及びサポート材の良好な除去性を長時間持続させる観点から２以上が好ましく、４以上がより好ましい。前記 m は、泡立ちを抑制する観点から２０以下が好ましく、１５以下がより好ましく、１０以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記 m は、２～２０が好ましく、２～１５がより好ましく、４～１２が更に好ましい。

【００４０】

前記 p は、三次元物体の隙間にあるサポート材を速やかに除去する観点、及びサポート材の良好な除去性を長時間持続させる観点から３以下が好ましく、２以下がより好ましく、１以下が更に好ましい。

【００４１】

前記界面活性剤の含有量は、三次元物体の隙間にあるサポート材を速やかに除去する観点、及びサポート材の良好な除去性を長時間持続させる観点から、前記三次元物体前駆体処理剤組成物中１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

【００４２】

〔その他〕

前記三次元物体前駆体処理剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、水、水溶性有機溶剤、エチレンジアミン四酢酸塩、カルボキシメチルセルロース、ポ

10

20

30

40

50

リビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、アルギン酸塩等のビルダー成分、増粘剤、pH調整剤、防腐剤、防錆剤、顔料、着色剤等が含まれていてもよい。着色剤を含有する処理剤組成物は、サポート材の種類によっては、サポート材が溶解することで色が変化するため、着色剤は、処理の進行程度や終了時期を示す指示薬としての機能も期待できる。

【0043】

[水]

前記水は、超純水、純水、イオン交換水、蒸留水、又は通常の水道水等を用いることができる。水の含有量は、前記三次元物体前駆体処理剤組成物の残部（合計を100質量%とする量）であってよい。前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記水の含有量は、処理剤組成物の安定性及び取り扱い性を向上させ、かつ、廃液処理性等を向上させて環境への配慮を行う観点から20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましい。前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記水の含有量は、処理剤組成物の安定性及び取り扱い性を向上させ、かつ、廃液処理性等を向上させて環境への配慮を行う観点から99質量%以下が好ましく、98質量%以下がより好ましく、97質量%以下が更に好ましい。

10

【0044】

[水溶性有機溶剤]

前記水溶性有機溶剤は、サポート材の崩壊と処理剤組成物への溶解の性能を発現する。

【0045】

前記水溶性有機溶剤は、20の水に対して1.5質量%以上溶解するものが好ましい。水溶性有機溶剤としては、1価アルコール、多価アルコール、及びグリコールエーテルから選ばれる水溶性有機溶剤が挙げられる。

20

【0046】

前記1価アルコールとして、炭素数1以上、5以下の1価アルコールが挙げられる。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、及びアミルアルコールから選ばれる1価アルコールが挙げられる。

【0047】

前記多価アルコールとしては、繰り返し単位の炭素数が2以上、3以下のアルキレングリコール〔以下、C2～C3アルキレングリコールという〕が挙げられる。C2～C3アルキレングリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ノナエチレングリコール、デカエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどが挙げられる。C2～C3アルキレングリコールは、繰り返し単位であるオキシエチレン基又はオキシプロピレン基を1以上、10以下有するものが好ましい。

30

【0048】

また、C2～C3アルキレングリコール以外の多価アルコールとして、炭素数2以上、8以下の多価アルコールが挙げられる。具体的には、トリメチレングリコール、1,3-オクチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。

40

【0049】

グリコールエーテルとしては、ポリオキシアリキレンモノアルキルエーテル、及びポリオキシアリキレンジアルキルエーテルから選ばれるグリコールエーテルが挙げられる。こ

50

これらのオキシアルキレン基は、オキシエチレン基が好ましい。また、オキシアルキレン基の平均付加モル数は1以上、7以下が好ましい。アルキル基（末端エーテル部分のアルキル基）の炭素数は1以上、4以下が好ましい。具体的には、P O E（1以上、7以下）モノメチルエーテル、P O E（1以上、7以下）モノエチルエーテル、P O E（1以上、7以下）モノプロピルエーテル、P O E（1以上、7以下）モノブチルエーテル、P O E（1以上、7以下）モノイソブチルエーテル、P O E（1以上、7以下）モノアリルエーテル、P O E（1以上、7以下）モノヘキシルエーテル、P O E（1以上、7以下）ジメチルエーテル、P O E（1以上、7以下）ジエチルエーテル、P O E（1以上、7以下）ジプロピルエーテル、P O E（1以上、7以下）ジブチルエーテルなどが挙げられる。ここで、P O Eはポリオキシエチレンの略であり、かっこ内の数字はエチレンオキシドの平均付加モル数である（以下同様）。

10

【0050】

前記水溶性有機溶剤は、それぞれ単独で用いてもよいが、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、サポート材の崩壊と処理剤組成物への溶解を更に高める観点から、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、P O E（1以上、5以下）モノメチルエーテル、P O E（1以上、5以下）モノエチルエーテル、P O E（1以上、5以下）モノプロピルエーテル、P O E（1以上、5以下）モノブチルエーテル、P O E（1以上、5以下）モノイソブチルエーテル、P O E（2以上、5以下）ジメチルエーテル、及びP O E（2以上、5以下）ジエチルエーテルから選ばれる水溶性有機溶剤が好ましく、エチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、P O E（1以上、3以下）モノメチルエーテル、P O E（1以上、3以下）モノエチルエーテル、P O E（1以上、3以下）モノプロピルエーテル、P O E（1以上、3以下）モノブチルエーテル、及びP O E（1以上、3以下）モノイソブチルエーテルから選ばれる水溶性有機溶剤がより好ましい。

20

【0051】

<三次元物体の製造方法>

本実施形態の三次元物体の製造方法は、三次元物体と、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体を得る造形工程、及び当該三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させ、前記サポート材を除去するサポート材除去工程を有する熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法である。本実施形態の三次元物体の製造方法によれば、従来よりも速やかに前記メタアクリル酸共重合体を含むサポート材を除去することができる。このような効果を奏する理由としては前記三次元物体前駆体処理剤組成物が前記効果を奏する理由と同様の理由が考えられる。

30

【0052】

〔造形工程〕

三次元物体と、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体を得る造形工程は、公知の熱溶融積層方式の3Dプリンタによる三次元物体の製造方法における三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程を利用することができる。

40

【0053】

三次元物体の材料である造形材は、従来のFDM方式の三次元物体の製造方法で造形材として用いられる樹脂であれば特に限定なく用いることができる。当該造形材としては、ABS樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びポリフェニルサルフォン樹脂等の熱可塑性樹脂が例示でき、3Dプリンタによる造形性の観点からこれらの中でもABS樹脂及び/又はポリ乳酸樹脂がより好ましく、ABS樹脂が更に好ましい。

【0054】

50

サポート材の材料である三次元造形用可溶性材料は、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する(メタ)アクリル酸系共重合体を含む。

【0055】

〔(メタ)アクリル酸系共重合体〕

(親水性モノマー)

前記親水性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、 α -ヒドロキシアクリル酸等が挙げられる。これらの中でも、サポート材の除去性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。

10

【0056】

(疎水性モノマー)

前記疎水性モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、スチレン、 α -メチレン- γ -バレロラクトン等が挙げられる。

20

【0057】

前記(メタ)アクリル酸系共重合体は、前記親水性モノマー及び前記疎水性モノマー以外のモノマーユニットを含有していてもよい。

【0058】

〔サポート材除去工程〕

30

前記サポート材除去工程は、前記三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させ、前記サポート材を除去する工程である。三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させる手法は、処理液中に浸漬後撹拌したり、強い水流中に晒したり、該前駆体自体を動かしたりすることが考えられる。しかし、前駆体の棄損防止の観点、及び作業の容易さの観点から、三次元物体前駆体を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に浸漬させる手法が好ましい。サポート材の除去性を向上させる観点から、浸漬中に超音波を照射し、サポート材の溶解を促すこともできる。

【0059】

前記三次元物体前駆体処理剤組成物のpHは、サポート材の溶解性の観点から10以上が好ましく、11以上がより好ましい。また、前記三次元物体前駆体処理剤組成物のpHは、造形材へのダメージ抑制又は低減の観点から14以下が好ましく、13以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、前記三次元物体前駆体処理剤組成物のpHは、10~14が好ましく、10~13がより好ましく、11~13が更に好ましい。

40

【0060】

前記三次元物体前駆体処理剤組成物の使用量は、サポート材の溶解性の観点から当該サポート材に対して10質量倍以上が好ましく、20質量倍以上がより好ましい。前記三次元物体前駆体処理剤組成物の使用量は、作業性の観点から当該サポート材に対して10000質量倍以下が好ましく、5000質量倍以下がより好ましく、1000質量倍以下が更に好ましく、100質量倍以下が更に好ましい。

【0061】

50

当該サポート材除去工程における前記三次元物体前駆体処理剤組成物の温度は、サポート材の溶解性の観点から 25 以上が好ましく、40 以上がより好ましい。当該サポート材除去工程における前記三次元物体前駆体処理剤組成物の温度は、同様の観点から 80 以下が好ましく、70 以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、当該サポート材除去工程における前記三次元物体前駆体処理剤組成物の温度は、25 ~ 80 が好ましく、40 ~ 70 がより好ましい。

【0062】

前記サポート材を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させる時間は、サポート材の除去性の観点から 5 分以上が好ましい。また、前記サポート材を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させる時間は、三次元物体が受けるダメージを軽減する観点から 180 分以下が好ましく、120 分以下がより好ましく、90 分以下が更に好ましく、60 分以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記サポート材を前記三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させる時間は、5 ~ 180 分が好ましく、5 ~ 120 分がより好ましく、5 ~ 90 分が更に好ましく、5 ~ 60 分がより更に好ましい。

【0063】

上述した実施形態に関し、本明細書は更に以下の組成物、及び製造方法を開示する。

【0064】

< 1 > 三次元物体と、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体から、前記サポート材を除去する為の三次元物体前駆体処理剤組成物であって、前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、2 級モノアミン化合物、3 級モノアミン化合物、2 級ジアミン化合物、及び 3 級ジアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上の有機アミン化合物を含み、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属炭酸塩の合計含有量が前記有機アミン化合物より少なく、且つ 2.5 質量%未満である、三次元物体前駆体処理剤組成物。

< 2 > 前記 2 級モノアミン化合物が、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルヘキシルアミン、ジペンチルアミン、ピペリジン、モルホリン、及び 2, 6 - ジメチルモルホリンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上が好ましく、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ブチルエタノールアミン、及びジイソプロピルアミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上がより好ましい、< 1 > に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

< 3 > 前記 3 級モノアミン化合物が、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシエチルピペラジン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、N - tert - ブチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、エチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、6 - ジメチルアミノ - 1 - ヘキサノール、5 - (ジメチルアミノ) - 2 - ペンタノール、5 - (ジメチルアミノ) - 1 - ペンタノール、3 - (ジエチルアミノ) - 1 - プロパノール、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、及び 4 - (2 - ヒドロキシエチル)モルホリンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上が好ましく、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、N - tert - ブチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、エチルジエタノールアミン、及び 6 - ジメチルアミノ - 1 - ヘキサノールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上がより好ましく、6 - ジメチルアミノ - 1 - ヘキサノールが更に好ましい、< 1 > 又は < 2 > に記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

< 4 > 前記 2 級ジアミン化合物が、ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上が好ましく、ヒドロキシエチルピペラジンがより好ましい、< 1 > ~ < 3 > いずれかに記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

< 5 > 前記 3 級ジアミン化合物が、テトラエチルヘキサンジアミン、テトラメチルヘキサ
ンジアミン、テトラメチルプロパンジアミン、(2 - ジメチルアミノエチル) メチルエタ
ノールアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタ
ン、スパルテイン、及びトリメチルアミノプロピルエタノールアミンからなる群より選ば
れる少なくとも 1 種以上が好ましく、テトラメチルヘキサンジアミン、テトラメチルプロ
パンジアミン、及び (2 - ジメチルアミノエチル) メチルエタノールアミンからなる群より
選ばれる少なくとも 1 種以上がより好ましい、< 1 > ~ < 4 > いずれかに記載の三次元
物体前駆体処理剤組成物。

< 6 > 前記有機アミン化合物が、2 級モノアミン化合物、及び 3 級モノアミン化合物から
なる群より選ばれる少なくとも 1 種以上が好ましい、< 1 > ~ < 5 > いずれかに記載の三
次元物体前駆体処理剤組成物。

10

< 7 > 前記有機アミン化合物が、分子中にアルコール性水酸基を有するのが好ましい、< 1 > ~ < 6 > いずれかに記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

< 8 > 前記アミン化合物中の炭化水素部の炭素数は 4 以上が好ましく、6 以上がより好ま
しい、< 1 > ~ < 7 > いずれかに記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

< 9 > 前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記有機アミン化合物の含有量が、0 . 5
質量 % 以上が好ましく、1 . 0 質量 % 以上がより好ましく、2 0 質量 % 以下が好ましく、
1 5 質量 % 以下がより好ましく、1 0 質量 % 以下が更に好ましく、0 . 5 ~ 2 0 質量 % が
好ましく、1 . 0 ~ 1 5 質量 % がより好ましく、1 . 0 ~ 1 0 質量 % が更に好ましい、< 1 > ~ < 8 > いずれかに記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

20

< 1 0 > 前記アルカリ金属水酸化物が、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化
カリウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上が好ましい、< 1 > ~ < 9 > いずれ
かに記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

< 1 1 > 前記アルカリ金属炭酸塩は、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、及び炭酸カリウム
からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上が好ましい、< 1 > ~ < 1 0 > いずれかに記
載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

< 1 2 > 前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記アルカリ金属水酸化物及び前記アル
カリ金属炭酸塩の合計含有量と前記有機アミン化合物の含有量の比率 (前記有機アミン化
合物の含有量 / 前記アルカリ金属水酸化物及び前記アルカリ金属炭酸塩の合計含有量) が
、好ましくは 0 . 3 3 未満であり、より好ましくは 0 . 2 5 未満であり、より好ましくは
0 . 2 0 未満であり、好ましくは 0 以上、より好ましくは 0 . 0 1 以上である、< 1 > ~
< 1 1 > いずれかに記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

30

< 1 3 > 前記三次元物体前駆体処理剤組成物中の前記アルカリ金属水酸化物及び前記アル
カリ金属炭酸塩の合計含有量が、2 . 5 質量 % 未満であり、好ましくは 2 . 0 質量 % 未
満であり、より好ましくは 1 . 0 質量 % 未満であり、更に好ましくは 0 . 5 質量 % 未
満であり、好ましくは 0 質量 % 以上であり、より好ましくは 0 . 0 1 質量 % 以上、更に好ま
しくは 0 . 2 5 質量 % 以上である、< 1 > ~ < 1 2 > いずれかに記載の三次元物体前駆体処理
剤組成物。

< 1 4 > 前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、界面活性剤を含有するのが好ましい < 1
> ~ < 1 3 > いずれかに記載の三次元物体前駆体処理剤組成物。

40

< 1 5 > 前記界面活性剤の含有量が、前記三次元物体前駆体処理剤組成物中 1 0 質量 %
以下が好ましく、5 質量 % 以下がより好ましい、< 1 4 > に記載の三次元物体前駆体処理
剤組成物。

< 1 6 > 三次元物体と、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する
(メタ) アクリル酸系共重合体を含むサポート材とを含む三次元物体前駆体を得る造形工
程、及び当該三次元物体前駆体を三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させ、前記サポ
ート材を除去するサポート材除去工程を有する熱溶融積層方式による三次元物体の製造方
法であって、前記三次元物体前駆体処理剤組成物が、< 1 > ~ < 1 5 > いずれかに記載の三
次元物体前駆体処理剤組成物である、三次元物体の製造方法。

< 1 7 > 前記三次元物体の材料である造形材が、ABS 樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリカーボ

50

ネット樹脂、及びポリフェニルサルフォン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種以上の熱可塑性樹脂が好ましく、ＡＢＳ樹脂及び／又はポリ乳酸樹脂がより好ましく、ＡＢＳ樹脂が更に好ましい、＜１６＞に記載の三次元物体の製造方法。

＜１８＞前記サポート材の材料である三次元造形用可溶性材料が、親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含むのが好ましい、＜１６＞又は＜１７＞に記載の三次元物体の製造方法。

＜１９＞前記親水性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、 α -ヒドロキシアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも１種以上が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも１種以上がより好ましい、＜１６＞～＜１８＞いずれかに記載の三次元物体の製造方法。

＜２０＞前記疎水性モノマーが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、スチレン、 α -メチレン- γ -バレロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも１種以上が好ましい、＜１６＞～＜１９＞いずれかに記載の三次元物体の製造方法。

＜２１＞前記三次元物体前駆体処理剤組成物のｐＨが、１０以上が好ましく、１１以上がより好ましく、１４以下が好ましく、１３以下がより好ましく、１０～１４が好ましく、１０～１３がより好ましく、１１～１３が更に好ましい、＜１６＞～＜２０＞いずれかに記載の三次元物体の製造方法。

＜２２＞前記サポート材除去工程における前記三次元物体前駆体処理剤組成物の温度が、２５以上が好ましく、４０以上がより好ましく、８０以下が好ましく、７０以下がより好ましく、２５～８０が好ましく、４０～７０がより好ましい、＜１６＞～＜２１＞いずれかに記載の三次元物体の製造方法。

＜２３＞＜１＞～＜１５＞いずれかに記載の組成物の三次元物体前駆体処理剤としての使用。

＜２４＞親水性モノマー及び疎水性モノマーをモノマー単位として有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含むサポート材を含む三次元物体前駆体を＜１＞～＜１５＞いずれかに記載の三次元物体前駆体処理剤組成物に接触させ、前記サポート材を除去するサポート材除去方法。

【実施例】

【００６５】

＜実施例１～２０、比較例１～４＞

〔評価サンプルⅠの作製〕

長さ４０ｍｍ、直径３ｍｍのフィラメント状の三次元造形用可溶性材料（ストラタシス社製メタクリル酸系共重合体；商品名ＳＲ－３０（モノマー単位；メタクリル酸４５質量％、スチレン３４質量％、アクリル酸ｎ－ブチル２１質量％））を長さ４０ｍｍ、直径３ｍｍのシリコンチューブに充填し、評価サンプルⅠとした。

【００６６】

〔評価方法〕

前記評価サンプルⅠの質量Ａを測定した後、当該評価サンプルⅠを、液温を６０に調

10

20

30

40

50

整した表 1 に記載の組成の三次元物体前駆体処理剤組成物 1 0 0 m l に攪拌せずに 2 0 分間浸漬させた後、当該三次元物体前駆体処理剤組成物から前記評価サンプル I を取り出し、1 0 0 m l のイオン交換水ですすぎ、評価サンプル I のサポート材部分の膨潤を目視で評価した。評価基準は以下の三段階とした。評価結果を表 1 に示す。

A ; 目立ったサポート材の付着は無く、膨潤していない。

B ; 一部わずかな膨潤が見られた。

C ; サポート材が付着したままで膨潤があると認められた。

【 0 0 6 7 】

評価サンプル I のサポート材部分の膨潤を目視で評価した後、前記評価サンプル I を 1 1 0 の乾燥機で時間乾燥し、乾燥後の評価サンプル I の質量 B を測定し、下記計算により三次元造形用可溶性材料の溶出率 (%) を求めた。評価結果を表 1 に示す。

・三次元造形用可溶性材料の溶出率 (%) = (前記質量 A - 前記質量 B) / (前記質量 A) × 1 0 0

【 0 0 6 8 】

【表 1】

	三次元物体前駆体処理剤組成物		pH	三次元造形用 可溶性材料 溶出率(%)	膨潤状況 の目視
	種類	濃度 (質量%)			
実施例1	6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール (商品名:カオ-ライザ®-No.25 花王株式会社製)	3	11.7	62	A
実施例2		5	11.9	67	A
実施例3		7	11.9	50	A
実施例4	ジメチルアミノエタノール(日本乳化剤製 2Mabs)	5	11.6	76	A
実施例5		5	11.8	74	A
実施例6	N,N-ジメチルアミノエタノール(商品名:カオ-ライザ®-No.26 花王株式会社製)	5	11.4	55	A
実施例7		5	11.3	30	A
実施例8	N-tert-ブチルジエタノールアミン(日本乳化剤株式会社製 tr-BMEA)	5	11.8	62	A
実施例9	N-n-ブチルジエタノールアミン(日本乳化剤株式会社製 MBM)	7	11.3	55	A
実施例10	ジイソプロパノールアミン (三井化学ファイン株式会社製)	3	11.2	30	A
実施例11		5	11.3	50	A
実施例12		7	11.4	65	A
実施例13		5	11.3	50	A
実施例14	N-(2-ジメチルアミノエチル)-N-メチルエタノールアミン (商品名:カオ-ライザ®-No.28 花王株式会社製)	7	11.4	62	A
実施例15		5	11.8	55	A
実施例16	N,N,N',N'-テトラメチルプロパジンアミン(商品名:カオ-ライザ®-No.2 花王株式会社製)	3	11.8	53	A
実施例17		5	11.9	52	A
実施例18		7	12.0	45	A
実施例19	ヒドロキシエチルピペラジン (日本乳化剤株式会社製)	5	11.4	18	A
実施例20		7	11.4	55	A
比較例1	モノエタノールアミン モノイソプロパノールアミン (三井化学ファイン株式会社製)	5	11.8	40	C
比較例2		5	11.7	48	C
比較例3		7	11.8	37	C
比較例4		12	12.0	19	C

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

【表 2】

ウォーター・ワークス3質量%水溶液	
成分	配合量(質量%)
炭酸ナトリウム	1.57
水酸化ナトリウム	0.59
硫酸ナトリウム	0.12
ドデシル硫酸ナトリウム	0.03
ゼオライト	0.05
ポリアクリル酸ナトリウム	0.06
水	残部

10

【0070】

<実施例21～27、比較例5、6>

〔評価サンプルの作製〕

ストラタシス社製のFDM方式3DプリンタFortus 250MCにて、造形材としてABS（ストラタシス社製ABS樹脂）、三次元造形用可溶性材料として前記SR-30を用い、評価サンプルII（三次元物体前駆体）を作製した。図1は当該評価サンプルIIの形状を示す概略図である。

【0071】

図1で示される当該評価サンプルIIは三次元物体1と、サポート材2からなる三次元物体前駆体からなる。前記サポート材2は、前記三次元物体1の形状の理解を助けるために図示を省略しているが、前記サポート材2は前記三次元物体1の空隙を満たしており、前記サポート材IIの外観は一つの立方体である。

20

【0072】

〔評価方法2〕

前記評価サンプルIIの質量Cを測定した後、当該評価サンプルIIを表3に記載の組成の三次元物体前駆体処理剤組成物500ml（液温60℃）に籠に入れた状態で浸漬させ、マグネットスターラーで400rpmにて30分間攪拌洗浄した。その後、前記評価サンプルIIを110℃の乾燥機で1時間乾燥し、乾燥後の評価サンプルIIの質量Dを測定し、下記計算により三次元造形用可溶性材料の溶出速度（質量%/分）を求めた。評価結果を表3に示す。なお、実施例27に係る三次元物体前駆体処理剤組成物の組成は、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール2.5質量%、水酸化ナトリウム0.5質量%である。また、表3中のウォーター・ワークス3質量%の組成は表2に示す。

30

・三次元造形用可溶性材料の溶出速度（質量%/分）＝（前記質量C－前記質量D）／（前記質量C）×100／30

【0073】

【表3】

	三次元物体前駆体処理剤組成物		pH	三次元造形用 可溶性材料溶出速度 (質量%/分)
	種類	濃度 (質量%)		
実施例21	6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール (商品名カオリザ―No.25 花王株式会社製)	2.5	11.8	6.2
実施例22		5	11.9	6.3
実施例23	ジメチルアミノエタノール(日本乳化剤製 2Mabs)	5	11.6	6.3
実施例24	ジエチルアミノエタノール(日本乳化剤製 2A)	5	11.8	6.5
実施例25	N-エチルエタノールアミン(日本乳化剤株式会社製 MEM)	5	11.8	1.8
実施例26	N,N,N',N'-テトラメチルヘキサジジン (商品名カオリザ―No.1 花王株式会社製)	5	11.9	6.2
実施例27	6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール	2.5	12.5	2.8
	水酸化ナトリウム	0.5		
比較例5	ウォーター・ワークス(ストラタシス社製)	3	13.1	0.8
比較例6	モノエタノールアミン	5	11.8	0.6

40

50

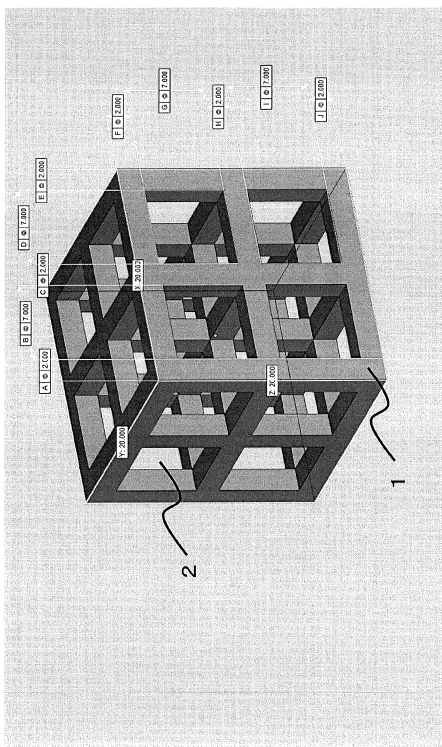
【符号の説明】

【 0 0 7 4 】

1：三次元物体

2：サポート材

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 0 8 3 7 4 4 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 7 8 2 8 4 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 5 2 0 2 4 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 5 4 9 9 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 5 9 9 8 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 2 9 C 6 4 / 4 0
B 3 3 Y 1 0 / 0 0
B 3 3 Y 7 0 / 0 0