

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 937 741**

51 Int. Cl.:

B29C 64/40 (2007.01)

B29C 64/118 (2007.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2017 PCT/JP2017/026821**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018 WO18025704**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2017 E 17836810 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2023 EP 3495118**

54 Título: **Composición para tratar un precursor de objeto tridimensional**

30 Prioridad:

05.08.2016 JP 2016154731

21.07.2017 JP 2017141755

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.03.2023

73 Titular/es:

KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, Nihonbashi Kayabacho 1-chome
Chuo-Ku, Tokyo 103-8210, JP

72 Inventor/es:

YOSHIMURA, TADANORI;
SAWADA, HIROKI y
ONOUE, AKIHIRO

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 937 741 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición para tratar un precursor de objeto tridimensional

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de un agente para tratar un precursor de un objeto tridimensional.

10 **Técnica anterior**

La impresora 3D es un tipo de prototipado rápido, y es una impresora tridimensional para modelar un objeto tridimensional basado en datos 3D tales como CAD 3D y CG 3D. Se han conocido sistemas de impresión 3D, tales como un sistema de modelado por deposición fundida (a continuación en el presente documento denominado sistema FDM), un sistema de curado ultravioleta de inyección de tinta, un sistema de estereolitografía y un sistema de sinterización selectiva por láser. Entre estos sistemas, el sistema FDM es un sistema de modelado que consiste en fundir con calor, extruir y laminar filamentos de polímero para obtener un objeto tridimensional, y el sistema FDM no usa una reacción del material a diferencia de otros sistemas. Por consiguiente, una impresora 3D de un sistema FDM es pequeña y económica, y se ha vuelto popular en los últimos años como un aparato con menos procesamiento posterior. Para modelar un objeto tridimensional que tiene una forma más compleja en un sistema FDM, se laminan un material de modelado que constituye el objeto tridimensional y un material de soporte para soportar una estructura tridimensional del material de modelado para obtener un precursor del objeto tridimensional, y luego el material de soporte se retira del precursor del objeto tridimensional para obtener el objeto tridimensional objetivo.

Un ejemplo del método para retirar el material de soporte del precursor del objeto tridimensional es un método de uso de un copolímero de ácido metacrílico como material de soporte y de remojo del precursor del objeto tridimensional en una disolución alcalina fuerte acuosa para retirar el material de soporte (por ejemplo, documento JP-T-2008-507619). El método utiliza ese ácido carboxílico en el copolímero de ácido metacrílico se neutraliza con un álcali y se disuelve en una disolución alcalina fuerte acuosa.

El documento WO 2017/167691 describe un método para fabricar un objeto 3D. Según el ejemplo preparativo 8, se produjo una poliamida de alta temperatura de fusión hidrófila. El polímero se colocó en una mezcla 50/50 peso/peso de agua/etanol a 90°C a presión atmosférica. Se encontró que experimenta al menos una disolución parcial después de 3 horas de exposición.

El documento JP 2014-083744 describe el desarrollo de una composición líquida para un objeto moldeado de impresión 3D que comprende un disolvente orgánico soluble en agua en una cantidad del 1-20% en peso, un hidróxido de metal alcalino en una cantidad del 0,5-20% en peso, un agente alcalino orgánico en una cantidad del 0,2-20% en peso, un tensioactivo en una cantidad del 0,1-20% en peso y agua, en la que la razón en peso del contenido del hidróxido de metal alcalino con respecto al agente alcalino orgánico es de desde 1-4 hasta 1-0,4.

Sumario de la invención

La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según la presente invención es la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional para retirar el material de soporte del precursor del objeto tridimensional que contiene el objeto tridimensional y el material de soporte, conteniendo la composición agua y un compuesto soluble en agua que tiene un parámetro de solubilidad (valor SP) calculado usando el método de Fedors de $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ a $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

Descripción detallada de la invención

En el caso de usar, como material de soporte, el copolímero de ácido metacrílico divulgado en el documento JP-A-2008-507619, una disolución alcalina fuerte acuosa ha de usarse para retirar el material de soporte del precursor de un objeto tridimensional. Sin embargo, esta disolución alcalina fuerte acuosa presenta un gran peligro para las personas y una gran carga para el medio ambiente. Además, cuando el precursor del objeto tridimensional se sumerge en la disolución alcalina fuerte acuosa durante un periodo prolongado, el objeto tridimensional en el precursor del objeto tridimensional tiende a erosionarse por el álcali. Por tanto, se ha restringido el uso de cualquier resina de poliéster, tal como poli(ácido láctico) (PLA), que tiene una baja resistencia contra alcalinos, como material de partida del objeto tridimensional.

Para solucionar el problema puede usarse un material de soporte que pueda retirarse con agua neutra con un pH de 6 a 8 que no sea una disolución acuosa alcalina fuerte. Sin embargo, se necesita un tiempo para retirar el material de soporte usando el agua neutra.

La presente invención proporciona una composición de un agente para tratar un precursor de un objeto

tridimensional que es capaz de retirar rápidamente el material de soporte y un método para fabricar un objeto tridimensional usando la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional mediante un sistema de modelado por deposición fundida.

5 La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según la presente invención es la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional para retirar el material de soporte del precursor del objeto tridimensional que contiene el objeto tridimensional y el material de soporte, estando la composición tal como se define en la reivindicación 1.

10 La presente invención puede proporcionar una composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional que es capaz de retirar rápidamente el material de soporte y un método para fabricar el objeto tridimensional usando la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional mediante un sistema de modelado por deposición fundida.

15 A continuación en el presente documento, se describirá la realización de la presente invención.

<Composición de agente para tratar un precursor de objeto tridimensional>

20 La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según la presente realización (a continuación en el presente documento también denominada simplemente "composición del agente de tratamiento") es la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional para retirar el material de soporte del precursor del objeto tridimensional que contiene el objeto tridimensional y el material de soporte, conteniendo la composición agua y un compuesto soluble en agua que tiene un parámetro de solubilidad (valor SP) calculado usando el método de Fedors de $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ a $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. La composición del agente de tratamiento de la
25 presente realización es capaz de retirar el material de soporte rápidamente. El motivo por el que la composición del agente de tratamiento tiene tales efectos ventajosos no está claro. Sin embargo, el motivo sería tal como sigue:

Puede usarse un copolímero que tiene un grupo hidrófilo tal como un grupo sulfonato y un grupo sulfato como material soluble para el modelado tridimensional para el material de soporte con el fin de retirar el material de
30 soporte usando agua neutra. Sin embargo, si el contenido (% en mol) del anillo aromático en el copolímero se aumenta con el fin de fundir el material soluble para el modelado tridimensional para el material de soporte a una alta temperatura para el modelado, la solubilidad del material en agua neutra disminuye incluso si no hay cambio en el contenido (% en mol) del grupo hidrófilo. Esto puede deberse a que el anillo aromático actúa principalmente como grupo hidrófobo, que reduce la solubilidad del material en agua neutra. La movilidad de la composición del agente de
35 tratamiento según la presente realización cerca del grupo hidrófilo puede aumentarse y la movilidad de la porción de anillo aromático del material que actúa como grupo hidrófobo puede aumentarse mediante un compuesto soluble en agua que tiene un valor SP específico para retirar el material de soporte rápidamente.

[Compuesto soluble en agua]

40 El parámetro de solubilidad (valor SP) calculado usando el método de Fedors del compuesto soluble en agua es de $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ a $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. "El parámetro de solubilidad (valor SP)" en la presente memoria descriptiva es un valor δ obtenido mediante la siguiente fórmula en el método de Fedors [Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147-154 (1974)].

45 Fórmula de Fedors: $\delta = (\Sigma \Delta e_i / \Sigma \Delta v_i)^{1/2}$

[Unidad: $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$]

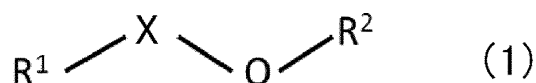
50 [Δe_i : energía de evaporación (cal/mol) de un átomo y un grupo de átomos, Δv_i : volumen molar (cm^3/mol)]

En la presente memoria descriptiva, el compuesto soluble en agua es un compuesto que forma una capa uniforme cuando se mezcla con agua de manera que la concentración del compuesto se vuelve del 20% en masa.

55 Desde el punto de vista de presentar una buena capacidad de retirada del material de soporte, el valor SP del compuesto soluble en agua es de $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, preferiblemente de $8,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, y más preferiblemente de $8,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más. Desde el mismo punto de vista, el valor SP del compuesto soluble en agua es de $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, preferiblemente de $12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, y más preferiblemente de $11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos.

60 El compuesto soluble en agua incluye un compuesto soluble en agua representado por las siguientes fórmulas (1), (2) y (4).

[Fórmula 1]



(En la fórmula (1), desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R¹ es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo bencilo, un grupo acetilo, o un grupo acetoxilo; y X es preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, en la que m1 es un número de moles de adición promedio de un grupo oxietileno {-EO-} y preferiblemente un número entero de 1 a 200, y n1 es un número de moles de adición promedio de un grupo oxipropileno {-PO-} y preferiblemente un número entero de 0 a 50. Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; R₂ es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo hidroxilo y X es un grupo alquileo que tiene 2 ó 3 átomos de carbono que no tiene grupo hidroxilo; R² es preferiblemente un grupo alilo en un caso en el que R¹ es un grupo hidroxilo y X es un grupo alquileo que tiene 3 u 8 átomos de carbono que tiene un grupo hidroxilo; R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo acetilo, X es un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, m1 es un número entero de desde 1 hasta 4, y n1 es 0; y R² es preferiblemente un átomo de hidrógeno en un caso en el que R¹ es un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene de 4 a 22 átomos de carbono, X es un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, m1 es un número entero de desde 1 hasta 200, y n1 es de 0 a 50.)

En la fórmula (1), desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R¹ es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo bencilo, un grupo acetilo, o un grupo acetoxilo; más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, o un grupo acetoxilo; de manera adicionalmente preferible un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, o un grupo acetoxilo; de manera adicionalmente más preferible un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, o un grupo acetoxilo; de manera adicionalmente más preferible un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo hidroxilo; y de manera adicionalmente más preferible un grupo hidroxilo.

En la fórmula (1), desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, X es preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, más preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, y de manera adicionalmente preferible un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}. Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, m1 es preferiblemente un número entero de 1 a 200, más preferiblemente un número entero de 1 a 60, de manera adicionalmente preferible un número entero de 1 a 10, y de manera adicionalmente más preferible de 1 a 3. Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, n1 es preferiblemente un número entero de 0 a 50, más preferiblemente un número entero de 1 a 10, y de manera adicionalmente preferible un número entero de 1 a 3. Si (EO)_{m1}(PO)_{n1} consiste en un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno, la disposición de EO y PO puede ser de bloque o aleatoria. Si hay dos o más bloques que consisten en EO, el número de EO en cada bloque puede ser igual o diferente. Si hay dos o más bloques que consisten en PO, el número de PO en cada bloque también puede ser igual o diferente.

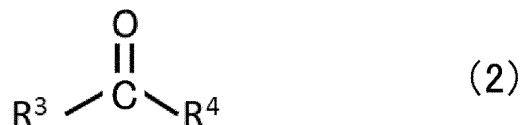
Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono.

Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 6 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo hidroxilo y X es un grupo alquileo que tiene 2 ó 3 átomos de carbono que no tiene grupo hidroxilo.

Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo acetilo, X es un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, m1 es un número entero de desde 1 hasta 4, y n1 es 0.

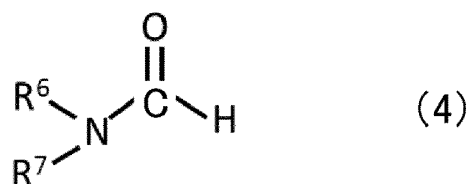
Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R² es preferiblemente un átomo de hidrógeno en un caso en el que R¹ es un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene de 4 a 22 átomos de carbono, X es un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, m1 es un número entero de desde 1 hasta 200, y n1 es de 0 a 50.

[Fórmula 2]



(En la fórmula (2), R³ y R⁴ son iguales o diferentes; y desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R³ y R⁴ representan preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y de manera adicionalmente preferible un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.)

[Fórmula 4]



(En la fórmula (4), R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes; y desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, R⁶ y R⁷ representan preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y de manera adicionalmente preferible un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.)

Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, el contenido del compuesto soluble en agua en la composición del agente de tratamiento es preferiblemente del 1% en masa o más, más preferiblemente del 2% en masa o más, y de manera adicionalmente preferible del 3% en masa o más; y desde los puntos de vista de suprimir el daño al material de modelado y presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, el contenido del compuesto soluble en agua en la composición del agente de tratamiento es preferiblemente del 80% en masa o menos, más preferiblemente del 60% en masa o menos, y de manera adicionalmente preferible del 40% en masa o menos.

[Agua]

Los ejemplos del agua incluyen agua ultrapura, agua pura, agua desionizada, agua destilada y agua de grifo normal. El contenido del agua puede ser una porción restante de la composición del agente de tratamiento (siendo el contenido total de la composición del agente de tratamiento del 100% en masa). Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, el contenido del agua en la composición del agente de tratamiento es preferiblemente del 20% en masa o más, más preferiblemente del 40% en masa o más, de manera adicionalmente preferible del 60% en masa o más, de manera adicionalmente más preferible del 70% en masa o más, y de manera especialmente preferible del 75% en masa o más. Desde el punto de vista de presentar buena capacidad de retirada del material de soporte, el contenido del agua en la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional es preferiblemente del 99% en masa o menos, más preferiblemente del 98% en masa o menos, de manera adicionalmente preferible del 97% en masa o menos, de manera adicionalmente más preferible del 95% en masa o menos, de manera adicionalmente más preferible del 93% en masa o menos, de manera adicionalmente más preferible del 90% en masa o menos, y de manera especialmente preferible del 85% en masa o menos.

[Otros]

La composición del agente de tratamiento puede contener un espesante, un agente de ajuste del pH, un conservante, un agente preventivo de la oxidación, un pigmento, un agente colorante, etc. según sea necesario en un intervalo sin afectar los efectos de la presente realización.

<Método para fabricar un objeto tridimensional>

El método para fabricar el objeto tridimensional según la presente realización es un método para fabricar el objeto tridimensional que comprende un etapa de modelado de obtener un precursor del objeto tridimensional que contiene el objeto tridimensional y un material de soporte mediante un sistema de modelado por deposición fundida; y una etapa de retirada del material de soporte de poner en contacto el precursor del objeto tridimensional con la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional para retirar el material de soporte. Según el método para fabricar el objeto tridimensional de la presente realización, el material de soporte puede retirarse más rápidamente que en el pasado. Se considera que los motivos por los que el método de fabricación del objeto

tridimensional tiene tales efectos son los mismos motivos por los que la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional tiene los efectos descritos anteriormente.

[Etapas de modelado]

Una etapa de obtener el precursor del objeto tridimensional que contiene el objeto tridimensional y un material de soporte en el método para fabricar el objeto tridimensional mediante una impresora 3D de un sistema de modelado por deposición fundida convencional puede usarse como etapa de modelado de obtener el precursor del objeto tridimensional que contiene un objeto tridimensional y un material de soporte.

El material de modelado que es un material del objeto tridimensional no está particularmente limitado siempre que el material de modelado sea una resina que pueda usarse como material de modelado en el método para fabricar un objeto tridimensional de un sistema FDM convencional. Los ejemplos del material de modelado incluyen resinas termoplásticas tales como una resina de ABS, una resina de polilactato, una resina de policarbonato, 12-nylon, 6,6-nylon, 6-nylon, una resina de polifenilsulfona, polieterecetona y polietirimida. Entre estos, desde el punto de vista de la propiedad de modelado por una impresora 3D, son más preferibles una resina de ABS y/o una resina de polilactato, y es de manera adicionalmente preferible una resina de ABS. A medida que la impresora 3D se populariza en una gama más amplia de campos, tales como la construcción, la medicina, la educación y la tecnología avanzada, principalmente en la industria manufacturera, puede usarse como material de modelado un material que tenga una mayor resistencia al calor, el denominado plástico de ingeniería.

El material de modelado que tiene una alta resistencia al calor tiene generalmente un alto punto de fusión. Sin embargo, si la temperatura al fundir con calor, extruir y laminar el material de modelado mediante una impresora 3D es notablemente diferente de la temperatura del material de soporte que está en contacto con el material de modelado, la precisión del modelado de un objeto tridimensional puede deteriorarse. Por tanto, el material soluble para el modelado tridimensional, que es un material del material de soporte, se funde con calor, se extruye y se lamina a una temperatura cercana a la temperatura del material de modelado cuando se funde con calor, se extruye y se lamina el material de modelado con un alto punto de fusión mediante una impresora 3D. En este caso, también es deseable que el material soluble para el modelado tridimensional, que es un material del material de soporte que puede retirarse con agua neutra con pH de 6 a 8 que no es una disolución acuosa alcalina fuerte, tenga un alto punto de fusión. El material de soporte obtenido por fusión con calor, extrusión y laminación del material soluble para el modelado tridimensional que tiene un alto punto de fusión puede tener poca solubilidad en agua neutra y puede ser difícil retirar rápidamente el material de soporte del precursor del objeto tridimensional. Sin embargo, el material de soporte que tiene un alto punto de fusión puede retirarse rápidamente según el método para fabricar el objeto tridimensional usando la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional.

El material soluble para el modelado tridimensional que es un material de partida del material de soporte no está particularmente limitado siempre que pueda usarse como material soluble para el modelado tridimensional en el método para fabricar un objeto tridimensional de un sistema FDM convencional. Sin embargo, cuando el material de soporte se retira con agua neutra, desde el punto de vista de retirar rápidamente el material de soporte, el material soluble para el modelado tridimensional contiene preferiblemente una resina que tiene un grupo hidrófilo. La resina que puede usarse como material soluble para el modelado tridimensional en el método de fabricación de un objeto tridimensional de un sistema FDM convencional y que tiene un grupo hidrófilo es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico), polioxazolina, poliacrilamida, un copolímero de acrilato, un (co)polímero de metacrilato, una resina de poliéster y una resina de poliamida; y más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en una resina de poliéster que tiene un grupo hidrófilo y un grupo poliamida que tiene un grupo hidrófilo.

[Resina de poliéster que tiene grupo hidrófilo]

Un ejemplo de la resina de poliéster es una resina de poliéster que tiene una unidad de monómero hidrófilo A_1 que tiene un grupo hidrófilo, una unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B_1 , y una unidad de monómero de diol; en la que la razón de la unidad de monómero hidrófilo A_1 con respecto a una cantidad total de la unidad de monómero hidrófilo A_1 que tiene un grupo hidrófilo y la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B_1 en la resina de poliéster es del 10% en mol al 70% en mol.

(Unidad de monómero hidrófilo A_1)

La resina de poliéster tiene una unidad de monómero hidrófilo A_1 que tiene un grupo hidrófilo. La unidad de monómero hidrófilo A_1 no está particularmente limitada siempre que sea una unidad de monómero que tiene un grupo hidrófilo. Un monómero para derivar la unidad de monómero hidrófilo A_1 también se denomina monómero A_1 .

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, ejemplos del grupo hidrófilo son al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino primario, un grupo amino secundario, un grupo amino terciario, un grupo de sal de amonio cuaternario, un grupo oxietileno, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo de sal de carboxilo, un

grupo ácido fosfórico, un grupo fosfato, un grupo ácido sulfónico y un grupo sulfonato.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el grupo amino secundario es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino secundario representado por -NHR^8 (R^8 representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 14 átomos de carbono) y un grupo amino secundario representado por -NH- .

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el grupo amino terciario es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino terciario representado por $\text{-NR}^9\text{R}^{10}$ (R^9 representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 14 átomos de carbono y R^{10} representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 14 átomos de carbono) y un grupo amino terciario representado por -NR^{11-} (R^{11} representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 14 átomos de carbono).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el grupo de sal de amonio cuaternario es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo de sal de amonio cuaternario representado por $\text{-N}^+\{\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}\}\text{X}^-$ (cada uno de R^{12} , R^{13} , y R^{14} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono y X^- representa un ion hidroxilo, un ion halógeno, CH_3SO_4^- , o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el grupo oxietileno es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo oxietileno representado por $\text{-}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_{n2}\text{-}$ ($n2$ representa un número promedio y es un número entero de 1 a 2.500, preferiblemente de 2 a 1.000, más preferiblemente de 3 a 100, y de manera adicionalmente preferible de 4 a 50) y un grupo oxietileno representado por $\text{-}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_{m2}\text{-R}^{15}$ ($m2$ representa un número promedio y es un número entero de 1 a 2.500, preferiblemente de 2 a 1.000, más preferiblemente de 3 a 100, y de manera adicionalmente preferible de 4 a 50. R^{15} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 10, más preferiblemente de 2 a 6, y de manera adicionalmente preferible de 3 a 5 átomos de carbono).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el grupo de sal de carboxilo es preferiblemente un grupo de sal de carboxilo representado por -COOM^1 (M^1 representa un contraión de un grupo carboxilo que constituye el grupo de sal de carboxilo; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de amonio, un ion de bario, y un ion de zinc; más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, un ion de magnesio, y un ion de amonio; de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio y un ion de potasio; y de manera adicionalmente más preferible un ion de sodio).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el grupo fosfato es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo fosfato representado por $\text{-PO}_4\text{M}^2$, $\text{-PO}_4\text{HM}^2$, y $\text{-PO}_4\text{M}^2$ (M^2 representa un contraión de un grupo ácido fosfórico que constituye el grupo fosfato; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de amonio, un ion de bario, y un ion de zinc; más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, un ion de magnesio, y un ion de amonio; de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio y un ion de potasio; y de manera adicionalmente más preferible un ion de sodio).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el grupo sulfonato es preferiblemente un grupo sulfonato representado por $\text{-SO}_3\text{M}^3$ (M^3 representa un contraión de un grupo ácido sulfónico que constituye el grupo sulfonato; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de amonio, un ion de bario, y un ion de zinc; más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, un ion de magnesio, y un ion de amonio; de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio y un ion de potasio; y de manera adicionalmente más preferible un ion de sodio).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, el punto de la resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el monómero A_1 es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico, amina, y aminoácido, y más preferiblemente ácido carboxílico. Entre el tipo de ácido carboxílico, desde los mismos puntos de vista, es

preferible ácido carboxílico aromático; y son más preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo hidroxilo, ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo amino primario, ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo ácido sulfónico, y ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo sulfonato. Entre esos, desde los mismos puntos de vista, son preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-hidroxiisoftálico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 5-aminoisoftálico, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido 2-sulfotereftálico y ácido 4-sulfo-2,6-naftalenodicarboxílico; son más preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-sulfoisoftálico y ácido 2-sulfotereftálico; y es adicionalmente preferible ácido 5-sulfoisoftálico.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el contenido del grupo hidrófilo en la resina de poliéster es preferiblemente de 0,5 mmol/g o más, más preferiblemente de 0,6 mmol/g o más, y de manera adicionalmente preferible de 0,7 mmol/g o más; y desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, es preferiblemente de 3,0 mmol/g o menos, más preferiblemente de 2,0 mmol/g o menos, y de manera adicionalmente preferible de 1,5 mmol/g o menos. Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, el contenido del grupo hidrófilo en la resina de poliéster es preferiblemente de 0,5 mmol/g a 3,0 mmol/g, más preferiblemente de 0,6 mmol/g a 2,0 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible de 0,7 mmol/g a 1,5 mmol/g.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, la razón de la cantidad de la unidad de monómero hidrófilo A₁ con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliéster es del 5% en mol o más, preferiblemente del 7% en mol o más, más preferiblemente del 10% en mol o más, y de manera adicionalmente preferible del 12% en mol o más; y desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, es del 35% en mol o menos, preferiblemente del 33% en mol o menos, más preferiblemente del 32% en mol o menos, y de manera adicionalmente preferible del 30% en mol o menos. Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, la razón de la cantidad de la unidad de monómero hidrófilo A₁ con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliéster es preferiblemente del 5% en mol al 35% en mol, más preferiblemente del 7% en mol al 33% en mol, de manera adicionalmente preferible del 10% en mol al 32% en mol, y de manera adicionalmente más preferible del 12% en mol al 30% en mol.

[Unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁]

La resina de poliéster tiene una unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁. La unidad de monómero de ácido dicarboxílico B₁ no tiene un grupo hidrófilo. En la presente memoria descriptiva, el ácido dicarboxílico para derivar la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ también se denomina ácido dicarboxílico B₁.

El ácido dicarboxílico B₁ no está particularmente limitado siempre que sea ácido dicarboxílico. Sin embargo, desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, el punto de la resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliéster, el ácido dicarboxílico B₁ es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático, ácido dicarboxílico alifático, y ácido dicarboxílico alicíclico. Entre estos, desde los mismos puntos de vista, son más preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-adamantanodicarboxílico; y son adicionalmente preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

Desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, la razón de la cantidad de la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ en la resina de poliéster con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliéster es preferiblemente del 15% en mol o más, más preferiblemente del 18% en mol o más, y de manera adicionalmente preferible del 20% en mol o más; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, es preferiblemente del 45% en mol o menos, más preferiblemente del 42% en mol o menos, y de manera adicionalmente preferible del 40% en mol o menos. Desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad y el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, la razón de la cantidad de la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ en la resina de poliéster con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliéster es preferiblemente del 15% en mol al 45% en mol, más preferiblemente del 20% en mol al 42% en mol, y de manera adicionalmente preferible del 30% en mol al 40% en mol.

Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, la razón en moles de la unidad de monómero hidrófilo A₁ con respecto a la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ (unidad de monómero hidrófilo A₁ / unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁) es preferiblemente de 10/90 o más, más preferiblemente de 15/85 o más, de manera adicionalmente preferible de 18/82 o más, y de manera adicionalmente más preferible de 20/80 o más; y desde los mismos puntos de vista, es preferiblemente de 70/30 o menos, más preferiblemente de 65/35 o menos, y de manera adicionalmente preferible de 60/40 o menos.

[Unidad de monómero de diol]

La resina de poliéster tiene una unidad de monómero de diol. El diol para derivar la unidad de monómero de diol también se denomina diol C.

5 El diol C no está particularmente limitado, y pueden usarse diol alifático, diol aromático, etc. Sin embargo, desde el punto de vista del coste de producción de la resina de poliéster, el diol C es preferiblemente diol alifático.

10 Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, el número de átomos de carbono en el diol C es preferiblemente de 2 o más; y desde los mismos puntos de vista, es preferiblemente de 31 o menos, más preferiblemente de 25 o menos, de manera adicionalmente preferible de 20 o menos, y de manera adicionalmente más preferible de 15 o menos.

15 Un ejemplo del diol alifático es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en diol en cadena y diol cíclico. Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y dureza (resistencia mecánica) requerida para el modelado mediante una impresora 3D, es preferible diol en cadena.

20 Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, el número de átomos de carbono en el diol en cadena es preferiblemente de 2 o más; y desde los mismos puntos de vista, es preferiblemente de 6 o menos, más preferiblemente de 4 o menos, y de manera adicionalmente preferible de 3 o menos.

25 Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, el número de átomos de carbono en el diol cíclico es preferiblemente de 6 o más; y desde los mismos puntos de vista, es preferiblemente de 31 o menos, más preferiblemente de 30 o menos, y de manera adicionalmente preferible de 27 o menos.

30 El diol C puede tener enzima de éter. Sin embargo, si el diol C es un diol alifático en cadena, desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, el número de la enzima de éter es preferiblemente de 1 o menos; y si el diol C es un diol cíclico alifático, desde los mismos puntos de vista, el número de la enzima de éter es preferiblemente de 2 o menos.

35 Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, el diol en cadena es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, y dipropilenglicol; y más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, y 1,3-propanodiol. Entre estos, pueden prepararse dietilenglicol y dipropilenglicol como material de partida para polimerización o pueden generarse durante la polimerización.

40 Si el diol C contiene dietilenglicol, desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, la razón de dietilenglicol con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero de diol en la resina de poliéster es preferiblemente del 5% en mol o más, más preferiblemente del 10% en mol o más, de manera adicionalmente preferible del 15% en mol o más, de manera adicionalmente más preferible del 20% en mol o más, de manera especialmente preferible del 25% en mol o más, de manera más especialmente preferible del 30% en mol o más; y preferiblemente del 60% en mol o menos, más preferiblemente del 55% en mol o menos, de manera adicionalmente preferible del 50% en mol o menos, y de manera adicionalmente preferible del 45% en mol o menos.

50 Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, el diol cíclico es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, isosorbida, bisfenoxietanolfluoreno, bisfenolfluoreno, bisresoxietanolfluoreno, y bisresolfluoreno.

55 Si el diol C es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, isosorbida, bisfenoxietanolfluoreno, bisfenolfluoreno, bisresoxietanolfluoreno y bisresolfluoreno; desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D; la razón de la cantidad total de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, isosorbida, bisfenoxietanolfluoreno, bisfenolfluoreno, bisresoxietanolfluoreno y bisresolfluoreno con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero de diol en la resina de poliéster es preferiblemente del 80% en mol o más, más preferiblemente del 90% en mol o más, de manera adicionalmente preferible del 95% en mol o más, de manera adicionalmente más preferible del 98% en mol o más, de manera especialmente preferible de sustancialmente el 100% en mol, y de manera más especialmente preferible del 100% en mol.

La resina de poliéster es preferiblemente la siguiente resina desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D: una resina de poliéster α en la que la razón de la unidad de monómero hidrófilo A_1 en el total de todas las unidades de monómero de ácido dicarboxílico, que incluyen la unidad de monómero hidrófilo A_1 , es del 10% en mol al 70% en mol; la razón de las unidades de monómero de ácido dicarboxílico B_1 en el mismo total es del 30% en mol al 90% en mol; y el ácido dicarboxílico B_1 para obtener las unidades de monómero de ácido dicarboxílico B_1 es ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

(Resina de poliéster α)

Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D; la razón de la unidad de monómero hidrófilo A_1 con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero de ácido dicarboxílico, que incluyen la unidad de monómero hidrófilo A_1 , en la resina de poliéster α es preferiblemente del 10% en mol o más y más preferiblemente del 20% en mol o más; y desde los mismos puntos de vista, es preferiblemente del 70% en mol o menos, más preferiblemente del 65% en mol o menos, y de manera adicionalmente preferible del 60% en mol o menos.

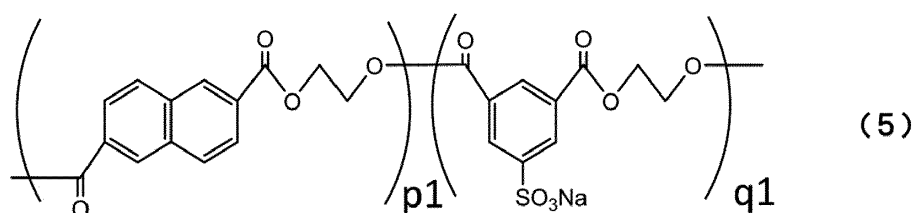
Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D; la razón de la unidad de monómero de ácido dicarboxílico B_1 con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero de ácido dicarboxílico, que incluyen la unidad de monómero hidrófilo A_1 , en la resina de poliéster α es preferiblemente del 30% en mol o más, más preferiblemente del 35% en mol o más, y de manera adicionalmente preferible del 40% en mol o más; y desde los mismos puntos de vista, es preferiblemente del 90% en mol o menos y más preferiblemente del 80% en mol o menos.

Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D; el monómero A_1 en la resina de poliéster α es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-sulfoisoftálico y ácido 2-sulfoisoftálico y más preferiblemente ácido 5-sulfoisoftálico.

Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, el diol C en la resina de poliéster α es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, isosorbida, bisfenoxietanolfluoreno, bisfenolfluoreno, biscresoxietanolfluoreno, y biscresofluoreno; y más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, isosorbida, y bisfenoxietanolfluoreno.

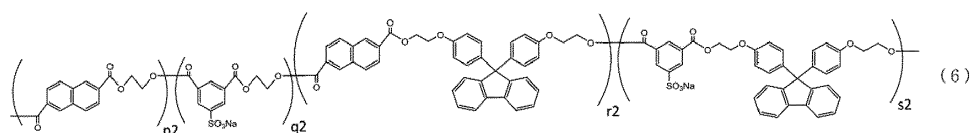
Ejemplos de la resina de poliéster α pueden mostrarse mediante las siguientes fórmulas (5) y (6).

[Fórmula 5]



(En la fórmula (5), p_1 representa el grado promedio en número de polimerización de dicarboxilato de etilen-2,6-naftaleno, y q_1 representa el grado promedio en número de polimerización de 5-sulfoisoftalato de etileno. Sin embargo, dicarboxilato de etilen-2,6-naftaleno y 5-sulfoisoftalato de etileno son un copolímero de bloque y/o un copolímero aleatorio; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, preferiblemente son un copolímero aleatorio).

[Fórmula 6]



(En la fórmula (6), p2 representa el grado promedio en número de polimerización de dicarboxilato de etilen-2,6-naftaleno, q2 representa el grado promedio en número de polimerización de 5-sulfoisofталato de etileno, r2 representa el grado promedio en número de polimerización de un condensado de bisfenoxietanolfluoreno y dicarboxilato de 2,6-naftaleno, y s2 representa el grado promedio en número de polimerización de un condensado de bisfenoxietanolfluoreno y 5-sulfoisofталato. Sin embargo, dicarboxilato de etilen-2,6-naftaleno, 5-sulfoisofталato de etileno, un condensado de bisfenoxietanolfluoreno y dicarboxilato de 2,6-naftaleno, y un condensado de bisfenoxietanolfluoreno y 5-sulfoisofталato se polimerizan para formar un copolímero de bloque y/o un copolímero aleatorio; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, se polimerizan para formar un copolímero aleatorio.)

Desde el punto de vista de mejorar la dureza requerida para el material soluble para el modelado tridimensional, el peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster es preferiblemente de 3.000 o más, más preferiblemente de 8.000 o más, de manera adicionalmente preferible de 10.000 o más; desde el punto de vista de la propiedad de modelado mediante una impresora 3D, el peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster es preferiblemente de 80.000 o menos, más preferiblemente de 70.000 o menos, de manera adicionalmente preferible de 60.000 o menos, de manera adicionalmente más preferible de 50.000 o menos; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster es preferiblemente de 60.000 o menos, más preferiblemente de 50.000 o menos, y de manera adicionalmente preferible de 40.000 o menos. En la presente memoria descriptiva, el peso molecular promedio en peso se obtiene con un método descrito en el ejemplo.

La resina de poliéster puede tener una unidad de monómero distinta de la unidad de monómero hidrófilo A₁, la unidad de monómero de ácido dicarboxílico B₁, y la unidad de monómero de diol siempre que el efecto de la presente realización no se vea afectado.

El método para fabricar la resina de poliéster no está particularmente limitado y puede aplicarse un método convencionalmente conocido para fabricar una resina de poliéster.

[Resina de poliamida que tiene grupo hidrófilo]

Un ejemplo de la resina de poliamida es una resina de poliamida que tiene una unidad de monómero hidrófilo A₂ que tiene un grupo hidrófilo, una unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂, y una unidad de monómero de diamina hidrófobo, en la que la razón de la unidad de monómero hidrófilo A₂ con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero en la resina de poliamida es del 2,5% en mol al 40% en mol.

(Unidad de monómero hidrófilo A₂)

La resina de poliamida tiene una unidad de monómero hidrófilo A₂ que tiene un grupo hidrófilo. La unidad de monómero hidrófilo A₂ no está particularmente limitada siempre que sea una unidad de monómero que tiene un grupo hidrófilo. Un monómero para derivar la unidad de monómero hidrófilo A₂ también se denomina monómero A₂.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, ejemplos del grupo hidrófilo son al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino primario, un grupo amino secundario, un grupo amino terciario, un grupo de sal de amonio cuaternario, un grupo oxetileno, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo de sal de carboxilo, un grupo ácido fosfórico, un grupo fosfato, un grupo ácido sulfónico y un grupo sulfonato.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el grupo amino secundario es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino secundario representado por -NHR¹⁶ (R¹⁶ representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 14 átomos de carbono) y un grupo amino secundario representado por -NH-.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el grupo amino terciario es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino terciario representado por -NR¹⁷R¹⁸ (R¹⁷ representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 14 átomos de carbono y R¹⁸ representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 14 átomos de carbono) y un grupo amino terciario representado por -NR¹⁹- (R¹⁹ representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 14 átomos de carbono).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el grupo de sal de amonio cuaternario es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo de sal de amonio cuaternario representado por -N⁺{R²⁰R²¹R²²} · X⁻ (cada uno de R²⁰, R²¹, y R²² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 14 átomos de carbono y X⁻ representa un ion hidroxilo, un ion halógeno, CH₃SO₄⁻, o CH₃CH₂SO₄⁻).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el grupo oxietileno es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo oxietileno representado por $-(CH_2CH_2O)_{n3}-$ ($n3$ representa un número promedio y es un número entero de 1 a 2.500, preferiblemente de 2 a 1.000, más preferiblemente de 3 a 100, y de manera adicionalmente preferible de 4 a 50) y un grupo oxietileno representado por $-(CH_2CH_2O)_{m3}-R^{23}$ ($m3$ representa un número promedio y es un número entero de 1 a 2.500, preferiblemente de 2 a 1.000, más preferiblemente de 3 a 100, y de manera adicionalmente preferible de 4 a 50. R^{23} representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 10, más preferiblemente de 2 a 6, y de manera adicionalmente preferible de 3 a 5 átomos de carbono).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el grupo de sal de carboxilo es preferiblemente un grupo de sal de carboxilo representado por $-COOM^4$ (M^4 representa un contraión de un grupo carboxilo que constituye el grupo de sal de carboxilo; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de amonio, un ion de bario, y un ion de zinc; más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, un ion de magnesio, y un ion de amonio; de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio y un ion de potasio; y de manera adicionalmente más preferible un ion de sodio).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el grupo fosfato es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo fosfato representado por $-PO_4M^5$, $-PO_4HM^5$, y $-PO_4M^5$ (M^5 representa un contraión de un grupo ácido fosfórico que constituye el grupo fosfato; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de amonio, un ion de bario, y un ion de zinc; más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, un ion de magnesio, y un ion de amonio; de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio y un ion de potasio; y de manera adicionalmente más preferible un ion de sodio).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el grupo sulfonato es preferiblemente un grupo sulfonato representado por $-SO_3M^6$ (M^6 representa un contraión de un grupo ácido sulfónico que constituye el grupo sulfonato; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, ion de calcio, un ion de magnesio, un ion de amonio, un ion de bario, y un ion de zinc; más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio, un ion de potasio, un ion de litio, un ion de magnesio, y un ion de amonio; de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un ion de sodio y un ion de potasio; y de manera adicionalmente más preferible un ion de sodio).

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, el punto de la resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el monómero A_2 es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico, amina, y aminoácido, y más preferiblemente ácido carboxílico. Entre el tipo de ácido carboxílico, desde los mismos puntos de vista, es preferible ácido carboxílico aromático; y al son más preferibles menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo hidroxilo, ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo amino primario, ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo ácido sulfónico, y ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo sulfonato. Entre esos, desde los mismos puntos de vista, son preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-hidroxiisofáltico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 5-aminoisofáltico, ácido 5-sulfoisofáltico, ácido 2-sulfotereftálico y ácido 4-sulfo-2,6-naftalenodicarboxílico; son más preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-sulfoisofáltico y ácido 2-sulfotereftálico; y es adicionalmente preferible ácido 5-sulfoisofáltico.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el contenido del grupo hidrófilo en la resina de poliamida es preferiblemente de 0,5 mmol/g o más, más preferiblemente de 0,6 mmol/g o más, y de manera adicionalmente preferible de 0,7 mmol/g o más; y desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, es preferiblemente de 3,0 mmol/g o menos, más preferiblemente de 2,0 mmol/g o menos, y de manera adicionalmente preferible de 1,5 mmol/g o menos. Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, el contenido del grupo hidrófilo en la resina de poliamida es preferiblemente de 0,5 mmol/g a 3,0 mmol/g, más preferiblemente de 0,6 mmol/g a 2,0 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible de 0,7 mmol/g a 1,5 mmol/g.

Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, la razón de la cantidad de la unidad de monómero hidrófilo A_2 con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliamida es del 2,5% en mol o más, preferiblemente del 4% en mol o más, más preferiblemente del 6% en mol o más, de manera adicionalmente

preferible del 8% en mol o más, y de manera adicionalmente más preferible del 10% en mol o más; y desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, es del 40% en mol o menos, preferiblemente del 35% en mol o menos, más preferiblemente del 31% en mol o menos, de manera adicionalmente preferible del 25% en mol o menos, de manera adicionalmente más preferible del 20% en mol o menos, de manera especialmente preferible del 15% en mol o menos, de manera más especialmente preferible del 10% en mol o menos, y de manera más especialmente preferible del 8% en mol o menos. Desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra y desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, la razón de la cantidad de la unidad de monómero hidrófilo A₂ con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliamida es preferiblemente del 2,5% en mol al 40% en mol, más preferiblemente del 4% en mol al 35% en mol, de manera adicionalmente preferible del 6% en mol al 31% en mol, de manera adicionalmente más preferible del 8% en mol al 20% en mol, de manera especialmente preferible del 8% en mol al 15% en mol, y de manera más especialmente preferible del 8% en mol al 12% en mol.

[Unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂]

La resina de poliamida tiene una unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂. La unidad de monómero de ácido dicarboxílico B₂ no tiene un grupo hidrófilo. En la presente memoria descriptiva, el ácido dicarboxílico para derivar la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂ también se denomina ácido dicarboxílico B₂.

El ácido dicarboxílico B₂ no está particularmente limitado siempre que sea ácido dicarboxílico. Sin embargo, desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, el punto de vista de la resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, y el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el ácido dicarboxílico B₂ es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático, ácido dicarboxílico alifático, y ácido dicarboxílico alicíclico. Entre estos, desde los mismos puntos de vista, son más preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-adamantanodicarboxílico; y son adicionalmente preferibles al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; es adicionalmente más preferible ácido tereftálico.

Desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad, la razón de la cantidad de la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂ en la resina de poliamida con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliamida es preferiblemente del 10% en mol o más, más preferiblemente del 20% en mol o más, de manera adicionalmente preferible del 30% en mol o más, de manera adicionalmente más preferible del 35% en mol o más, de manera especialmente preferible del 40% en mol o más, y de manera más especialmente preferible del 42% en mol o más; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, es preferiblemente del 47,5% en mol o menos, más preferiblemente del 45% en mol o menos, de manera adicionalmente preferible del 42% en mol o menos, y de manera adicionalmente más preferible del 40% en mol o menos. Desde el punto de vista de la resistencia a la absorción de humedad y el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, la razón de la cantidad de la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂ en la resina de poliamida con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliamida es preferiblemente del 10% en mol al 47,5% en mol, más preferiblemente del 20% en mol al 45% en mol, y de manera adicionalmente preferible del 30% en mol al 42% en mol.

Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, la razón en moles de la unidad de monómero hidrófilo A₂ con respecto a la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂ (unidad de monómero hidrófilo A₂ / unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂) es preferiblemente de 10/90 o más, más preferiblemente de 15/85 o más, de manera adicionalmente preferible de 18/82 o más, y de manera adicionalmente más preferible de 20/80 o más; y desde los mismos puntos de vista, es preferiblemente de 50/50 o menos, más preferiblemente de 40/60 o menos, de manera adicionalmente preferible de 30/70 o menos, y de manera adicionalmente más preferible de 25/75 o menos.

[Unidad de monómero de diamina hidrófobo]

La resina de poliamida tiene una unidad de monómero de diamina hidrófobo. La unidad de monómero de diamina hidrófobo no tiene un grupo hidrófilo. La diamina para derivar la unidad de monómero de diamina hidrófobo también se denomina diamina C.

La diamina C no está particularmente limitada, y puede usarse al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en diamina alifática, diamina alicíclica, y diamina aromática. Sin embargo, desde el punto de vista de la facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, la diamina C es preferiblemente diamina alifática.

Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, y facilidad de la polimerización en la producción de la resina de poliamida, el número de átomos de carbono en la diamina C es preferiblemente de 2 o más, más

preferiblemente de 3 o más, y de manera adicionalmente preferible de 4 o más; y desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, es preferiblemente de 20 o menos, más preferiblemente de 15 o menos, y de manera adicionalmente preferible de 10 o menos.

Los ejemplos de la diamina alifática incluyen etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametildiamina, hexametildiamina, heptametildiamina, octametildiamina, nonandiamina, y decandiamina. Entre estas, desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y dureza (resistencia mecánica) requerida para el modelado mediante una impresora 3D, es preferible hexametildiamina.

Los ejemplos de la diamina alicíclica incluyen 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, diaminaciclohexano e isoforondiamina. Entre estos, desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y dureza (resistencia mecánica) requerida para el modelado mediante una impresora 3D, es preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en diaminaciclohexano y isoforondiamina y es más preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en diaminaciclohexano.

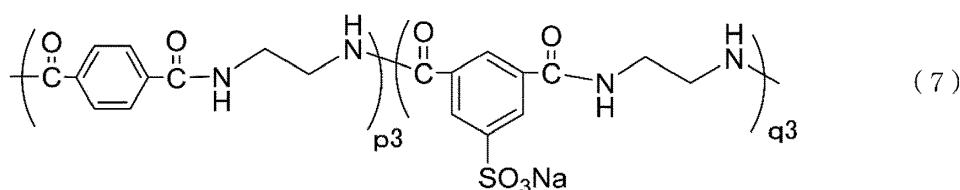
Los ejemplos de la diamina aromática incluyen fenilendiamina, dietiltoluendiamina, y 4,4'-diaminofenilmetano. Entre estos, desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y dureza (resistencia mecánica) requerida para el modelado mediante una impresora 3D, es preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en fenilendiamina y dietiltoluendiamina y es más preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en fenilendiamina.

Desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y dureza (resistencia mecánica) requerida para el modelado mediante una impresora 3D, la diamina C es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en hexametildiamina, diaminaciclohexano, y fenilendiamina, más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en hexametildiamina y fenilendiamina, y de manera adicionalmente preferible hexametildiamina.

Si la diamina C es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en hexametildiamina, diaminaciclohexano, y fenilendiamina; desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, resistencia a la absorción de humedad, y resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D; la razón de la cantidad total de hexametildiamina, diaminaciclohexano, y fenilendiamina con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero de diamina en la resina de poliamida es preferiblemente del 50% en mol o más, más preferiblemente del 70% en mol o más, de manera adicionalmente preferible del 80% en mol o más, de manera adicionalmente más preferible del 90% en mol o más, de manera especialmente preferible de sustancialmente el 100% en mol, y de manera más especialmente preferible del 100% en mol. "Sustancialmente el 100% en mol" significa que se incluye un caso en el que las sustancias distintas de hexametildiamina, diaminaciclohexano, y fenilendiamina se mezclan inevitablemente en la diamina C.

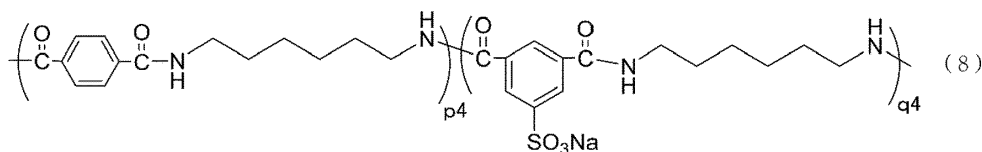
Ejemplos de la resina de poliamida pueden mostrarse en las siguientes fórmulas (7) a (12).

[Fórmula 7]



(En la fórmula (7), p3 y q3 representan el grado promedio en número de polimerización respectivamente. El polímero puede ser un copolímero de bloque o un copolímero aleatorio; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el polímero es preferiblemente un copolímero aleatorio.)

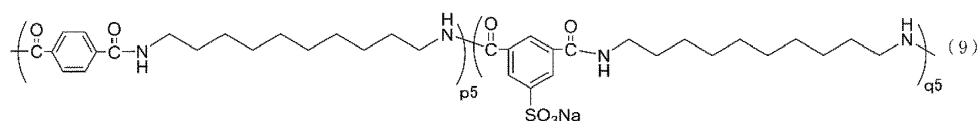
[Fórmula 8]



(En la fórmula (8), p4 y q4 representan el grado promedio en número de polimerización respectivamente. El polímero puede ser un copolímero de bloque o un copolímero aleatorio; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua

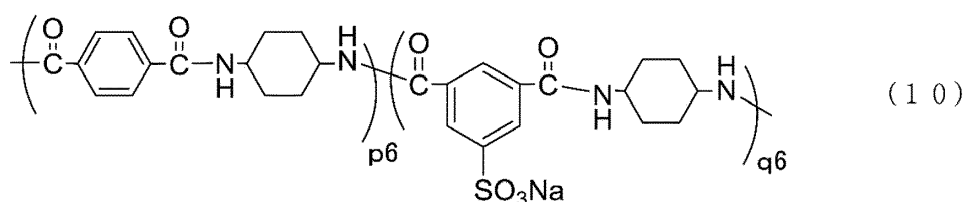
neutra, el polímero es preferiblemente un copolímero aleatorio.)

[Fórmula 9]



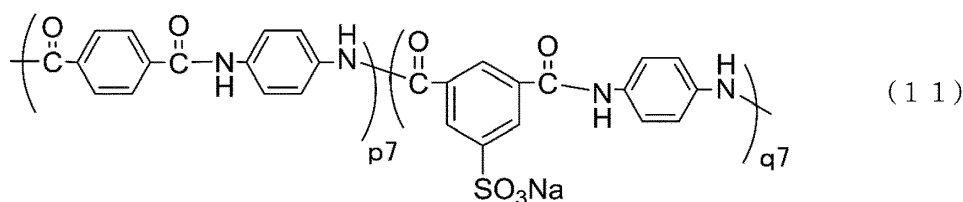
(En la fórmula (9), p5 y q5 representan el grado promedio en número de polimerización respectivamente. El polímero puede ser un copolímero de bloque o un copolímero aleatorio; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el polímero es preferiblemente un copolímero aleatorio.)

[Fórmula 10]



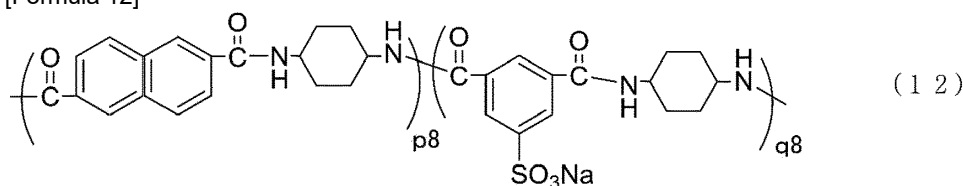
(En la fórmula (10), p6 y q6 representan el grado promedio en número de polimerización respectivamente. El polímero puede ser un copolímero de bloque o un copolímero aleatorio; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el polímero es preferiblemente un copolímero aleatorio.)

[Fórmula 11]



(En la fórmula (11), p7 y q7 representan el grado promedio en número de polimerización respectivamente. El polímero puede ser un copolímero de bloque o un copolímero aleatorio; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el polímero es preferiblemente un copolímero aleatorio.)

[Fórmula 12]



(En la fórmula (12), p8 y q8 representan el grado promedio en número de polimerización respectivamente. El polímero puede ser un copolímero de bloque o un copolímero aleatorio; y desde el punto de vista de la solubilidad en agua neutra, el polímero es preferiblemente un copolímero aleatorio.)

Desde el punto de vista de mejorar la dureza requerida para un material soluble para el modelado tridimensional, el peso molecular promedio en peso de la resina de poliamida es preferiblemente de 3.000 o más, más preferiblemente de 3.500 o más, de manera adicionalmente preferible de 4.000 o más; y desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra y la propiedad de modelado mediante una impresora 3D, el peso molecular promedio en peso de la resina de poliamida es preferiblemente de 70.000 o menos, más preferiblemente de 50.000 o menos, de manera adicionalmente preferible de 30.000 o menos, y de manera adicionalmente más preferible de 20.000 o menos.

La resina de poliamida puede tener unidad de monómero distinta de la unidad de monómero A, la unidad de monómero de ácido dicarboxílico B, y la unidad de monómero de diamina C siempre que el efecto de la presente realización no se vea afectado.

El método para fabricar la resina de poliamida no está particularmente limitado y puede aplicarse un método convencionalmente conocido para fabricar una resina de poliamida.

Desde el punto de vista de la propiedad de modelado mediante una impresora 3D, la temperatura de transición vítrea de la resina que tiene un grupo hidrófilo es preferiblemente de 50°C o más, más preferiblemente de 60°C o más, de manera adicionalmente preferible de 70°C o más, y de manera adicionalmente más preferible de 80°C o más; y desde el mismo punto de vista, la temperatura de transición vítrea de la resina que tiene un grupo hidrófilo es preferiblemente de 250°C o menos, más preferiblemente de 220°C o menos, y de manera adicionalmente preferible de 200°C o menos.

El contenido de la resina que tiene un grupo hidrófilo en el material soluble para el modelado tridimensional puede ajustarse en un intervalo sin afectar a los efectos de la presente realización. Sin embargo, desde los puntos de vista de la solubilidad en agua neutra, la resistencia a la absorción de agua, y la resistencia al calor requerida para el modelado mediante una impresora 3D, el contenido de la resina que tiene un grupo hidrófilo en el material soluble para el modelado tridimensional es preferiblemente del 70% en masa o más, y más preferiblemente del 80% en masa o más. Sin embargo, si el contenido de la resina que tiene un grupo hidrófilo en el material soluble para el modelado tridimensional es demasiado alto, la dureza (resistencia mecánica) puede deteriorarse. Por tanto, el contenido de la resina que tiene un grupo hidrófilo en el material soluble para el modelado tridimensional es preferiblemente del 95% en masa o menos, y más preferiblemente del 90% en masa o menos. Desde el punto de vista de suprimir el deterioro de la dureza (resistencia mecánica) del material soluble para el modelado tridimensional, el material soluble para el modelado tridimensional preferiblemente contiene un compatibilizador o un elastómero. Los ejemplos del compatibilizador incluyen Bondfast® 7B y Bondfast® 7M (fabricados por Sumitomo Chemical Co., Ltd.); LOTADER® AX8840 (fabricado por Arkema Inc.); JONCRYL® ADR4370S, JONCRYL® ADR4368CS, JONCRYL™ ADR4368F, y JONCRYL® ADR4300S (fabricados por BASF SE); ARUFON® UG4035, ARUFON® UG4040, y ARUFON® UG4070 (fabricados por Toagosei Co., Inc.); UMEX® 1010 (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.); Admer™ (fabricado por Mitsui Chemical, Inc.); MODIPER® A8200 (fabricado por NOF Corporation); OREVAC® (fabricado por Arkema S.A.); FG1901 y FG1924 (fabricados por Kraton Corporation); y Tuftec™ M1911, Tuftec™ M1913, y Tuftec™ M1943 (fabricado por Asahi Kasei Corporation); y CARBODILITE LA-1™ (fabricado por Nisshinbo Chemical Inc.) Los ejemplos del elastómero incluyen KURARITY™ LA2250, KURARITY™ LA2140, KURARITY™ LA4285 (fabricados por Kuraray Co., Ltd.); un polímero ERS Kraton®, un polímero A Kraton® y un polímero G Kraton® (fabricados por Kraton Corporation); serie H Tuftec™ y series P Tuftec™ (fabricados por Asahi Kasei Corporation); y SEPTON™ y HYBRAR™ (fabricados por Kuraray Co., Ltd.).

Desde el punto de vista de la propiedad de modelado mediante una impresora 3D, la temperatura de transición vítrea del material soluble para el modelado tridimensional es preferiblemente de 50°C o más, más preferiblemente de 60°C o más, de manera adicionalmente preferible de 70°C o más, y de manera adicionalmente más preferible de 80°C o más; y desde el mismo punto de vista, la temperatura de transición vítrea del material soluble para el modelado tridimensional es preferiblemente de 250°C o menos, más preferiblemente de 220°C o menos, y de manera adicionalmente preferible de 200°C o menos.

La forma del material soluble para el modelado tridimensional no está particularmente limitada, y los ejemplos de la forma incluyen un gránulo, polvo, y un filamento. Sin embargo, desde el punto de vista de la propiedad de modelado mediante una impresora 3D, es preferible un filamento.

Desde el punto de vista de la propiedad de modelado mediante una impresora 3D y el punto de vista de mejorar la exactitud del modelado de un objeto tridimensional, el diámetro del filamento es preferiblemente de 0,5 mm o más, y más preferiblemente de 1,0 mm o más; desde los mismos puntos de vista, el diámetro del filamento es preferiblemente de 3,0 mm o menos, más preferiblemente de 2,0 mm o menos, y de manera adicionalmente preferible de 1,8 mm o menos. Desde el punto de vista de potenciar la dureza, se realiza preferiblemente un procedimiento de estirado para producir un filamento. Desde el punto de vista de mejorar la dureza mientras se mantiene la solubilidad, la razón de estirado es preferiblemente de 1,5 veces o más, más preferiblemente de 2 veces o más, de manera adicionalmente preferible de 3 veces o más, de manera adicionalmente más preferible de 5 veces o más; y desde el mismo punto de vista, la razón de estirado es preferiblemente de 200 veces o menos, más preferiblemente de 150 veces o menos, de manera adicionalmente preferible de 100 veces o menos, y de manera adicionalmente más preferible de 50 veces o menos. La temperatura de estirado está preferiblemente en un intervalo de una temperatura de desde 20°C menor que la temperatura de transición vítrea del material soluble para el modelado tridimensional hasta 110°C mayor que la temperatura de transición vítrea. Desde el punto de vista de mejorar la dureza y el punto de vista de estabilidad térmica, el límite inferior de la temperatura de estirado es más preferiblemente 10°C menor que la temperatura de transición vítrea, y de manera adicionalmente preferible igual a la temperatura de transición vítrea. Desde los mismos puntos de vista, el límite superior de la temperatura de estirado es más preferiblemente 110°C mayor que la temperatura de transición vítrea, de manera adicionalmente preferible 100°C mayor que la temperatura de transición vítrea, y de manera adicionalmente más preferible 90°C mayor que la temperatura de transición vítrea. El estirado puede realizarse mientras se enfría con aire cuando la resina se descarga del extrusor o la resina puede calentarse mediante aire caliente o láser. El estirado puede realizarse en una etapa para obtener un diámetro de filamento recomendado a una razón de estirado recomendada o en múltiples etapas para obtener un diámetro de filamento recomendado a una razón de estirado recomendada.

El material soluble para el modelado tridimensional puede contener otros componentes en un intervalo sin afectar a

los efectos de la presente realización. Los ejemplos de los otros componentes incluyen una resina de poliamida distinta de la resina de poliamida descrita anteriormente, un polímero distinto de una resina de poliamida, un plastificante tal como diéster glicólico de polialquilenbenzoato; y una carga tal como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, esferas de vidrio, grafito natural, negro de carbono, fibras de carbono, fibras de vidrio, talco, wollastonita, mica, alúmina, sílice, caolín, triquito y carburo de silicio.

[Etapa de retirada del material de soporte]

La etapa de retirada del material de soporte es una etapa de poner en contacto el precursor del objeto tridimensional con la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional para retirar el material de soporte. El método de poner en contacto el precursor del objeto tridimensional con la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional puede ser empapar el precursor del objeto tridimensional en el agente de tratamiento y agitar, exponer el precursor del objeto tridimensional a un fuerte flujo de agua, o mover el precursor del objeto tridimensional en sí. Sin embargo, desde el punto de vista de evitar que se rompa el precursor y el punto de vista de facilitar el trabajo, es preferible un método para empapar el objeto tridimensional en la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional. Desde el punto de vista de mejorar la capacidad de retirada del material de soporte, el objeto tridimensional puede irradiarse con ondas ultrasónicas mientras se empapa para promover la solubilidad del material de soporte.

Desde el punto de vista de evitar la corrosión del objeto tridimensional, el pH de la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional es preferiblemente de 6 a 8.

Desde el punto de vista de la solubilidad del material de soporte, la cantidad de la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional usada con respecto a la cantidad del material de soporte es preferiblemente de 10 veces en masa o más y más preferiblemente de 20 veces en masa o más. Desde el punto de vista de la trabajabilidad, la cantidad de la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional usada con respecto a la cantidad del material de soporte es preferiblemente de 10.000 veces en masa o menos, más preferiblemente de 5.000 veces en masa o menos, de manera adicionalmente más preferible de 1.000 veces en masa o menos, y de manera adicionalmente más preferible de 100 veces en masa o menos.

Desde el punto de vista de la solubilidad del material de soporte, la temperatura de la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional en la etapa de retirada del material de soporte es preferiblemente de 25°C o más y más preferiblemente de 40°C o más. Desde el mismo punto de vista, la temperatura de la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional en la etapa de retirada del material de soporte es preferiblemente de 80°C o menos y más preferiblemente de 70°C o menos. A partir de la combinación de estos puntos de vista, la temperatura de la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional en la etapa de retirada del material de soporte es preferiblemente de 25°C a 80°C y más preferiblemente de 40°C a 70°C.

Desde el punto de vista de la capacidad de retirada del material de soporte, el tiempo para que el material de soporte entre en contacto con la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional es preferiblemente de 5 minutos o más. Desde el punto de vista de reducir el daño al objeto tridimensional, el tiempo para que el material de soporte entre en contacto con la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional es preferiblemente de 180 minutos o menos, más preferiblemente de 120 minutos o menos, de manera adicionalmente preferible de 90 minutos o menos, y de manera adicionalmente preferible de 60 minutos o menos. A partir de la combinación de estos puntos de vista, el tiempo para que el material de soporte entre en contacto con la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional es preferiblemente de 5 minutos a 180 minutos, más preferiblemente de 5 minutos a 120 minutos, de manera adicionalmente preferible de 5 minutos a 90 minutos, y de manera adicionalmente más preferible de 5 minutos a 60 minutos.

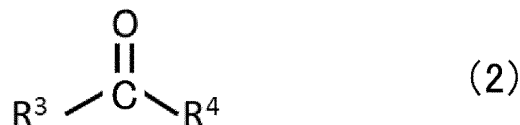
Las características preferidas de la presente solicitud se divulgan a continuación en la presente memoria descriptiva.

<1> Una composición de un agente para tratar un precursor de un objeto tridimensional para retirar un material de soporte del precursor del objeto tridimensional que contiene el objeto tridimensional y el material de soporte, conteniendo la composición agua y un compuesto soluble en agua que tiene un parámetro de solubilidad (valor SP) calculado usando el método de Fedors de $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ a $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, y teniendo un pH de 6 a 8, en la que el compuesto soluble en agua es tal como se define en la reivindicación 1.

<2> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según el punto <1>, en la que el valor SP del compuesto soluble en agua es de $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, preferiblemente de $8,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, más preferiblemente de $8,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o más, de $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, preferiblemente de $12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos, y más preferiblemente de $11 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ o menos.

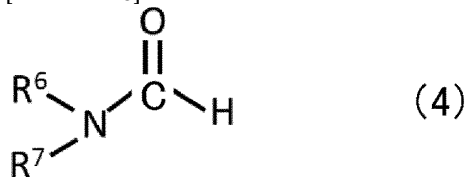
<3> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según el punto <1> o <2>, en la que el compuesto soluble en agua es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en las siguientes fórmulas (2) y (4).

[Fórmula 14]



5 (En la fórmula (2), R³ y R⁴ representan preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y de manera adicionalmente preferible un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.)

[Fórmula 16]



10 (En la fórmula (4), R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes; y R⁶ y R⁷ representan preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y de manera adicionalmente preferible un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono.)

15 <4> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <3>, en la que en la fórmula (1), R¹ es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo bencilo, un grupo acetilo, o un grupo acetoxilo; más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, o un grupo acetoxilo; de manera adicionalmente preferible un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, o un grupo acetoxilo; de manera adicionalmente más preferible un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, o un grupo acetoxilo; de manera adicionalmente más preferible un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo hidroxilo; y de manera adicionalmente más preferible un grupo hidroxilo.

25 <5> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <4>, en la que en la fórmula (1), X es preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, más preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, y de manera adicionalmente preferible un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}; m1 es preferiblemente un número entero de 1 a 200, más preferiblemente un número entero de 1 a 60, de manera adicionalmente preferible un número entero de 1 a 10, y de manera adicionalmente más preferible de 1 a 3; n1 es preferiblemente un número entero de 0 a 50, más preferiblemente un número entero de 1 a 10, y de manera adicionalmente preferible un número entero de 1 a 3.

35 <6> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <5>, en la que en la fórmula (1), R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono.

40 <7> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <6>, en la que en la fórmula (1), R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 6 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo hidroxilo y X es un grupo alquileo que tiene 2 ó 3 átomos de carbono que no tiene grupo hidroxilo.

45 <8> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <7>, en la que en la fórmula (1), R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono en un caso en el que R¹ es un grupo acetilo, X es un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, m1 es un número entero de desde 1 hasta 4, y n1 es 0.

50 <9> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <8>, en la que en la fórmula (1), R² es preferiblemente un átomo de hidrógeno en un caso en el que R¹ es un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene de 4 a 22 átomos de carbono, X es un grupo (EO)_{m1}(PO)_{n1}, m1 es un número entero de desde 1 hasta 200, y n1 es de 0 a 50.

55 <10> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <9>, en la que el contenido del compuesto soluble en agua en la composición del agente de tratamiento es preferiblemente del 1% en masa o más, más preferiblemente del 2% en masa o más, y de manera

adicionalmente preferible del 3% en masa o más, preferiblemente del 80% en masa o menos, más preferiblemente del 60% en masa o menos, y de manera adicionalmente preferible del 40% en masa o menos.

- 5 <11> La composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <10>, en la que el contenido del agua en la composición del agente de tratamiento es preferiblemente del 20% en masa o más, más preferiblemente del 40% en masa o más, de manera adicionalmente preferible del 60% en masa o más, de manera adicionalmente más preferible del 70% en masa o más, y de manera especialmente preferible del 75% en masa o más, preferiblemente del 99% en masa o menos, más preferiblemente del 98% en masa o menos, de manera adicionalmente preferible del 97% en masa o menos, de manera adicionalmente más preferible del 95% en masa o menos, de manera adicionalmente más preferible del 93% en masa o menos, de manera adicionalmente más preferible del 90% en masa o menos, y de manera especialmente preferible del 85% en masa o menos.
- 10
- 15 <12> Un método para fabricar un objeto tridimensional que comprende: un etapa de modelado de obtener un precursor del objeto tridimensional que contiene un objeto tridimensional y un material de soporte mediante un sistema de modelado por deposición fundida; y una etapa de retirada del material de soporte de poner en contacto el precursor del objeto tridimensional con la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <1> a <11> para retirar el material de soporte.
- 20 <13> El método para fabricar el objeto tridimensional según el punto <12>, en el que un material soluble para el modelado tridimensional que es un material de partida del material de soporte contiene una resina que tiene un grupo hidrófilo.
- 25 <14> El método para fabricar el objeto tridimensional según el punto <12> o <13>, en el que la resina que tiene un grupo hidrófilo es una resina de poliéster que tiene un grupo hidrófilo y/o una resina de poliamida que tiene un grupo hidrófilo.
- 30 <15> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <14>, en el que la resina de poliéster tiene una unidad de monómero hidrófilo A₁ que tiene un grupo hidrófilo, una unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁, y una unidad de monómero de diol; en el que la razón de la unidad de monómero hidrófilo A₁ con respecto a una cantidad total de la unidad de monómero hidrófilo A₁ que tiene un grupo hidrófilo y la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ en la resina de poliéster es del 10% en mol al 70% en mol.
- 35 <16> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <15>, en el que el monómero A₁ para derivar la unidad de monómero hidrófilo A₁ es más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo hidroxilo, ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo amino primario, ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo ácido sulfónico, y ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo sulfonato; más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-hidroxiisoftálico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 5-aminoisoftálico, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido 2-sulfotereftálico y ácido 4-sulfo-2,6-naftalenodicarboxílico; de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-sulfoisoftálico y ácido 2-sulfotereftálico; y de manera adicionalmente más preferible ácido 5-sulfoisoftálico.
- 40
- 45 <17> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <16>, en el que el contenido del grupo hidrófilo en la resina de poliéster es preferiblemente de 0,5 mmol/g o más, más preferiblemente de 0,6 mmol/g o más, y de manera adicionalmente preferible de 0,7 mmol/g o más, preferiblemente de 3,0 mmol/g o menos, más preferiblemente de 2,0 mmol/g o menos, y de manera adicionalmente preferible de 1,5 mmol/g o menos, de 0,5 mmol/g a 3,0 mmol/g, más preferiblemente de 0,6 mmol/g a 2,0 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible de 0,7 mmol/g a 1,5 mmol/g.
- 50
- 55 <18> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <17>, en el que la razón de la cantidad de la unidad de monómero hidrófilo A₁ con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliéster es del 5% en mol o más, preferiblemente del 7% en mol o más, más preferiblemente del 10% en mol o más, y de manera adicionalmente preferible del 12% en mol o más, del 35% en mol o menos, preferiblemente del 33% en mol o menos, más preferiblemente del 32% en mol o menos, y de manera adicionalmente preferible del 30% en mol o menos, preferiblemente del 5% en mol al 35% en mol, más preferiblemente del 7% en mol al 33% en mol, de manera adicionalmente preferible del 10% en mol al 32% en mol, y de manera adicionalmente más preferible del 12% en mol al 30% en mol.
- 60
- 65 <19> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <18>, en el que el monómero B₁ para derivar la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático, ácido dicarboxílico alifático, y ácido dicarboxílico alicíclico, más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, de manera adicionalmente preferible al menos un tipo

seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

<20> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <19>, en el que la razón de la cantidad de la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ en la resina de poliéster con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliéster es preferiblemente del 15% en mol o más, más preferiblemente del 18% en mol o más, y de manera adicionalmente preferible del 20% en mol o más; preferiblemente del 45% en mol o menos, más preferiblemente del 42% en mol o menos, y de manera adicionalmente preferible del 40% en mol o menos; preferiblemente del 15% en mol al 45% en mol, más preferiblemente del 20% en mol al 42% en mol, y de manera adicionalmente preferible del 30% en mol al 40% en mol.

<21> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <20>, en el que la razón en moles de la unidad de monómero hidrófilo A₁ con respecto a la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ (unidad de monómero hidrófilo A₁ / unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁) es preferiblemente de 10/90 o más, más preferiblemente de 15/85 o más, de manera adicionalmente preferible de 18/82 o más, y de manera adicionalmente más preferible de 20/80 o más; preferiblemente de 70/30 o menos, más preferiblemente de 65/35 o menos, y de manera adicionalmente preferible de 60/40 o menos.

<22> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <21>, en el que la razón de dietilenglicol con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero de diol en la resina de poliéster es preferiblemente del 5% en mol o más, más preferiblemente del 10% en mol o más, de manera adicionalmente preferible del 15% en mol o más, de manera adicionalmente más preferible del 20% en mol o más, de manera especialmente preferible del 25% en mol o más, de manera más especialmente preferible del 30% en mol o más; y preferiblemente del 60% en mol o menos, más preferiblemente del 55% en mol o menos, de manera adicionalmente preferible del 50% en mol o menos, y de manera adicionalmente preferible del 45% en mol o menos.

<23> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <22>, en el que la razón de la cantidad total de etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, isosorbida, bisfenoxietanolforeno, bisfenolforeno, biscresoxietanolforeno y biscresolforeno con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero de diol en la resina de poliéster es preferiblemente del 80% en mol o más, más preferiblemente del 90% en mol o más, de manera adicionalmente preferible del 95% en mol o más, de manera adicionalmente más preferible del 98% en mol o más, de manera especialmente preferible de sustancialmente el 100% en mol, y de manera más especialmente preferible del 100% en mol.

<24> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <23>, en el que la resina de poliéster es preferiblemente una resina de poliéster α en el que la razón de la unidad de monómero hidrófilo A₁ en el total de todas las unidades de monómero de ácido dicarboxílico, que incluyen la unidad de monómero hidrófilo A₁, es del 10% en mol al 70% en mol; la razón de las unidades de monómero de ácido dicarboxílico B₁ en el mismo total es del 30% en mol al 90% en mol; y el ácido dicarboxílico B₁ para obtener las unidades de monómero de ácido dicarboxílico B₁ es ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

<25> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <24>, en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de poliéster es preferiblemente de 3.000 o más, más preferiblemente de 8.000 o más, de manera adicionalmente preferible de 10.000 o más preferiblemente de 80.000 o menos, más preferiblemente de 70.000 o menos, de manera adicionalmente preferible de 60.000 o menos, de manera adicionalmente más preferible de 50.000 o menos, preferiblemente de 60.000 o menos, más preferiblemente de 50.000 o menos, y de manera adicionalmente preferible de 40.000 o menos.

<26> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <25>, en el que la resina de poliamida es una resina de poliamida que tiene una unidad de monómero hidrófilo A₂ que tiene un grupo hidrófilo, una unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂, y una unidad de monómero de diamina hidrófobo, en el que la razón de la unidad de monómero hidrófilo A₂ con respecto a la cantidad total de todas las unidades de monómero en la resina de poliamida es del 2,5% en mol al 40% en mol.

<27> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <26>, en el que el monómero A₂ para derivar la unidad de monómero hidrófilo A₂ es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo hidroxilo, ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo amino primario, ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo ácido sulfónico, y ácido dicarboxílico aromático que contiene grupo sulfonato, más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-hidroxiisoftálico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 5-aminoisoftálico, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido 2-sulfotereftálico y ácido 4-sulfo-2,6-naftalenodicarboxílico, de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-sulfoisoftálico y ácido 2-sulfotereftálico, de manera adicionalmente más preferible ácido 5-sulfoisoftálico.

<28> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <27>, en el que el contenido del grupo hidrófilo en la resina de poliamida es preferiblemente de 0,5 mmol/g o más, más preferiblemente de 0,6 mmol/g o más, y de manera adicionalmente preferible de 0,7 mmol/g o más, preferiblemente de 3,0 mmol/g o menos, más preferiblemente de 2,0 mmol/g o menos, y de manera adicionalmente preferible de 1,5 mmol/g o menos, preferiblemente de 0,5 mmol/g a 3,0 mmol/g, más preferiblemente de 0,6 mmol/g a 2,0 mmol/g, y de manera adicionalmente preferible de 0,7 mmol/g a 1,5 mmol/g.

<29> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <28>, en el que la razón de la cantidad de la unidad de monómero hidrófilo A₂ con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliamida es del 2,5% en mol o más, preferiblemente del 4% en mol o más, más preferiblemente del 6% en mol o más, de manera adicionalmente preferible del 8% en mol o más, y de manera adicionalmente más preferible del 10% en mol o más, del 40% en mol o menos, preferiblemente del 35% en mol o menos, más preferiblemente del 31% en mol o menos, de manera adicionalmente preferible del 25% en mol o menos, de manera adicionalmente más preferible del 20% en mol o menos, de manera especialmente preferible del 15% en mol o menos, de manera más especialmente preferible del 10% en mol o menos, y de manera más especialmente preferible del 8% en mol o menos, preferiblemente del 2,5% en mol al 40% en mol, más preferiblemente del 4% en mol al 35% en mol, de manera adicionalmente preferible del 6% en mol al 31% en mol, de manera adicionalmente más preferible del 8% en mol al 20% en mol, de manera especialmente preferible del 8% en mol al 15% en mol, y de manera más especialmente preferible del 8% en mol al 12% en mol.

<30> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <29>, en el que el ácido dicarboxílico B₂ para derivar la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂ es preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico aromático, ácido dicarboxílico alifático, y ácido dicarboxílico alicíclico, más preferiblemente al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, de manera adicionalmente preferible al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, de manera adicionalmente más preferible ácido tereftálico.

<31> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <30>, en el que la razón de la cantidad de la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂ en la resina de poliamida con respecto a la cantidad total de unidades de monómero en la resina de poliamida es preferiblemente del 10% en mol o más, más preferiblemente del 20% en mol o más, de manera adicionalmente preferible del 30% en mol o más, de manera adicionalmente más preferible del 35% en mol o más, de manera especialmente preferible del 40% en mol o más, y de manera más especialmente preferible del 42% en mol o más, preferiblemente del 47,5% en mol o menos, más preferiblemente del 45% en mol o menos, de manera adicionalmente preferible del 42% en mol o menos, y de manera adicionalmente más preferible del 40% en mol o menos, preferiblemente del 10% en mol al 47,5% en mol, más preferiblemente del 20% en mol al 45% en mol, y de manera adicionalmente preferible del 30% en mol al 42% en mol.

<32> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <31>, en el que la razón en moles de la unidad de monómero hidrófilo A₂ con respecto a la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂ (unidad de monómero hidrófilo A₂ / unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂) es preferiblemente de 10/90 o más, más preferiblemente de 15/85 o más, de manera adicionalmente preferible de 18/82 o más, y de manera adicionalmente más preferible de 20/80 o más, preferiblemente de 50/50 o menos, más preferiblemente de 40/60 o menos, de manera adicionalmente preferible de 30/70 o menos, y de manera adicionalmente más preferible de 25/75 o menos.

<33> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <32>, en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de poliamida es preferiblemente de 3.000 o más, más preferiblemente de 3.500 o más, de manera adicionalmente preferible de 4.000 o más, preferiblemente de 70.000 o menos, más preferiblemente de 50.000 o menos, de manera adicionalmente preferible de 30.000 o menos, y de manera adicionalmente más preferible de 20.000 o menos.

<34> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <33>, en el que la temperatura de transición vítrea de la resina que tiene un grupo hidrófilo es preferiblemente de 50°C o más, más preferiblemente de 60°C o más, de manera adicionalmente preferible de 70°C o más, y de manera adicionalmente más preferible de 80°C o más, preferiblemente de 250°C o menos, más preferiblemente de 220°C o menos, y de manera adicionalmente preferible de 200°C o menos.

<35> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <34>, en el que el contenido de la resina que tiene un grupo hidrófilo en el material soluble para el modelado tridimensional es preferiblemente del 30% en masa o más, más preferiblemente del 50% en masa o más, de manera adicionalmente preferible del 60% en masa o más, incluso más preferiblemente del 70% en masa o más, incluso más preferiblemente del 80% en masa o más, incluso más preferiblemente del 90% en masa o más, incluso más preferiblemente del 95% en masa o más, incluso más preferiblemente de sustancialmente el 100% en masa, e

incluso más preferiblemente del 100% en masa.

<36> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <35>, en el que la temperatura de transición vítrea del material soluble para el modelado tridimensional es preferiblemente de 50°C o más, más preferiblemente de 60°C o más, de manera adicionalmente preferible de 70°C o más, y de manera adicionalmente más preferible de 80°C o más, preferiblemente de 250°C o menos, más preferiblemente de 220°C o menos, y de manera adicionalmente preferible de 200°C o menos.

<37> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <36>, en el que la cantidad de la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional usada con respecto a la cantidad del material de soporte es preferiblemente de 10 veces en masa o más y más preferiblemente de 20 veces en masa o más, preferiblemente de 10.000 veces en masa o menos, más preferiblemente de 5.000 veces en masa o menos, de manera adicionalmente más preferible de 1.000 veces en masa o menos, y de manera adicionalmente más preferible de 100 veces en masa o menos..

<38> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <37>, en el que la temperatura de la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional en la etapa de retirada del material de soporte es preferiblemente de 25°C o más y más preferiblemente de 40°C o más, preferiblemente de 80°C o menos y más preferiblemente de 70°C o menos, preferiblemente de 25°C a 80°C y más preferiblemente de 40°C a 70°C.

<39> El método para fabricar el objeto tridimensional según uno cualquiera de los puntos <12> a <38>, en el que el tiempo para que el material de soporte entre en contacto con la composición del agente para tratar el precursor del objeto tridimensional es preferiblemente de 5 minutos o más, preferiblemente de 180 minutos o menos, más preferiblemente de 120 minutos o menos, de manera adicionalmente preferible de 90 minutos o menos, y de manera adicionalmente preferible de 60 minutos o menos, preferiblemente de 5 minutos a 180 minutos, más preferiblemente de 5 minutos a 120 minutos, de manera adicionalmente preferible de 5 minutos a 90 minutos, y de manera adicionalmente más preferible de 5 minutos a 60 minutos.

<40> Uso de la composición según uno cualquiera de los puntos <1> a <12> como agente para tratar un precursor del objeto tridimensional.

Ejemplos

<Producción de muestras de evaluación (material soluble para el modelado tridimensional)>

[Resina de poliéster]

[Ejemplo de síntesis 1]

Se prepararon 388 g de dimetilcarbonato de 2,6-naftaleno (primera calidad, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), 51,5 g de 5-sulfoisofthalato de dimetilo de sodio (fabricado por Wako Pure Chemical Corporation), 99,9 g de bisfenoxietanolfluoreno (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), 32,4 g de etilenglicol, 14 mg de tetrabutóxido de titanio (primera calidad, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y 642 mg de acetato de sodio (calidad especial, fabricado por Wako Pure Chemical Corporation) en un matraz separable de acero inoxidable de 2 litros (equipado con un cabezal de destilación Claisen, un agitador y un tubo de introducción de nitrógeno). Se aumentó la temperatura exterior de desde 190°C hasta 260°C en 6,5 horas usando un calentador de manto a una presión normal bajo una atmósfera de nitrógeno durante 4 horas. Se mantuvo la mezcla a 260°C y se agitó durante 6,5 horas para realizar una transesterificación. Mientras se agitaba, se aumentó la temperatura exterior de desde 260°C hasta 290°C en 1 hora; al mismo tiempo, se redujo la presión de desde una presión normal hasta 5,2 kPa; se aumentó la temperatura exterior de desde 290°C hasta 300°C en 2,5 horas; y al mismo tiempo se redujo la presión de desde 550 Pa hasta 290 Pa para realizar una policondensación. Se obtuvo un compuesto de poliéster 1 (un sólido marrón claro a temperatura ambiente). El peso molecular promedio en peso (Mw) fue de 11.000 y la temperatura de transición vítrea fue de 173°C. El peso molecular promedio en peso y la temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster 1 se midieron con los siguientes métodos.

[Ejemplo de síntesis 2]

Se obtuvo una resina de poliéster 2 (un sólido de color marrón claro a temperatura ambiente) de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 1 excepto que la cantidad de dimetilcarbonato de 2,6-naftaleno se cambió a 23,7 g, la cantidad de 5-sulfoisofthalato de dimetilo de sodio se cambió a 45,5 g, la cantidad de bisfenoxietanolfluoreno se cambió a 98,9 g, la cantidad de etilenglicol se cambió a 21,8 g, la cantidad de tetrabutóxido de titanio se cambió a 23,9 mg y la cantidad de acetato de sodio se cambió a 756 mg. El peso molecular promedio en peso fue de 9.000 y la temperatura de transición vítrea fue de 196°C.

[Peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de poliéster]

Se midió el peso molecular promedio en peso (Mw) de cada una de las resinas de poliéster 1 y 2 mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se usó un patrón de poliestireno para realizar una curva de calibración y se usaron las siguientes condiciones en el análisis.

(Condiciones de medición)

Equipo: HLC-8320GPC (fabricado por TOSOH Corporation, detector integrado)

Columna: columnas α -M $\times$ 2 (fabricadas por TOSOH Corporation, 7,8 mm D.I. $\times$ 30 cm)

Eluyente: ácido fosfórico 60 mmol/l + disolución de dimetilformamida de bromuro de litio 50 mmol/l

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Temperatura de la columna: 40°C

Detector: detector RI

Patrón: poliestireno

[Temperatura de transición vítrea de la resina de poliéster]

Se usó una máquina de prensa ("LABO PRESS P2-30T" fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) para prensar una muestra con una presión de 20 MPa a 200°C durante 2 minutos y se enfrió rápidamente la muestra prensada para producir una lámina de 0,4 mm de grosor. Se cortaron de la lámina de 5 mg a 10 mg de una muestra con unas tijeras. Se pesó la muestra y se selló en una bandeja de aluminio. Mediante el uso de un DSC ("DSC7020" fabricado por Seiko Instruments Inc.), se aumentó la temperatura de la bandeja de aluminio con la muestra de desde 30°C hasta 250°C a 10°C/min y se enfrió rápidamente la bandeja de aluminio calentada con la muestra hasta 30°C. Luego, se aumentó nuevamente la temperatura de la bandeja de aluminio con la muestra hasta 250°C a 10°C/min para obtener una curva DSC. Se obtuvo la temperatura de transición vítrea (°C) de cada una de las resinas de poliéster 1 y 2 a partir de la curva DSC.

[Resina de poliamida]

[Ejemplo de síntesis 3]

Se prepararon 1,16 g de ácido tereftálico, 1,16 g de ácido isoftálico, 1,61 g de 5-sulfoisoftalato de sodio, 2,32 g de hexametildiamina, 4,04 g de 4-metilmorfolina y 50 g de N-metilpirrolidona en un reactor de acero inoxidable de 100 ml equipado con un termómetro y un agitador. Se disminuyó la temperatura hasta 0°C. Luego, se añadieron 13,8 g de cloruro de 4-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)-4-metilmorfolinio, se mantuvo la temperatura a 0°C y se agitó continuamente la mezcla a atmósfera durante 6 horas. Después de agitar, se vertió la mezcla en una disolución mixta de DMF/metanol para precipitar un polímero. Se filtró el polímero y se secó a 60°C con presión reducida para obtener un sólido blanco (resina de poliamida 1). El peso molecular promedio en peso (Mw) fue de 7.200 y la temperatura de transición vítrea fue de 142°C. El peso molecular promedio en peso y la temperatura de transición vítrea de la resina de poliamida se midieron con los siguientes métodos.

[Peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de poliamida]

Se disolvieron 10 mg de la resina de poliamida en 3 g de HFIP (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, fabricado por Wako Pure Chemical Corporation) durante 8 horas y se midió el peso molecular promedio en peso (Mw) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

Equipo de prueba: HLC-8320GPC (fabricado por TOSOH Corporation)

Eluyente: HFIP/trifluoroacetato de sodio 0,5 mM

Velocidad de flujo: 0,2 ml/min

Temperatura de prueba: 40°C

Columna para análisis: TSK-Gel Super AWM-H (fabricada por TOSOH Corporation)

Curva de calibración: Shodex STANDARD M-75

Patrón: polimetilmetacrilato (PMMA)

[Temperatura de transición vítrea de la resina de poliamida]

Se usó una máquina de prensa ("LABO PRESS P2-30T" fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) para prensar una muestra con una presión de 20 MPa a 200°C durante 2 minutos y se enfrió rápidamente la muestra prensada para producir una lámina de 0,4 mm de grosor. Se cortaron de la lámina de 5 mg a 10 mg de una muestra con unas tijeras. Se pesó la muestra y se selló en una bandeja de aluminio. Mediante el uso de un DSC ("DSC7020" fabricado por Seiko Instruments Inc.), se aumentó la temperatura de la bandeja de aluminio con la muestra de desde 30°C hasta 250°C a 10°C/min y se enfrió rápidamente la bandeja de aluminio calentada con la muestra hasta 30°C. Luego, se aumentó nuevamente la temperatura de la bandeja de aluminio con la muestra hasta 250°C a 10°C/min para obtener una curva DSC. La temperatura de transición vítrea (°C) se obtuvo a partir de la curva DSC.

<Métodos de evaluación>

[Tasa de disolución para dar la composición del agente para el tratamiento]

[Resinas de poliéster 1 y 2]

Se molieron cada una de la resina de poliéster 1 y la resina de poliéster 2 (el tiempo de molienda fue de 120 segundos) mediante un molinillo de café ("Mini Blender" fabricado por Osaka Chemical Co., Ltd.) para dar polvo de polímero. Se dispersaron 0,25 g del polvo de polímero de cada una de las resinas de poliéster 1 y 2 en 5 g de una disolución acuosa al 20% del compuesto soluble en agua descrito en la tabla 1 (sin embargo, en el ejemplo 16 se usó una disolución acuosa al 5%). Se dejó reposar la dispersión a 70°C durante 5 minutos. Se agitó la dispersión ligeramente para redispersar el polvo de polímero y se dejó reposar a 70°C durante 5 minutos. Se filtró el polímero sin disolver a presión reducida (un papel de filtro n.º 5C/70 mm fabricado por Advantec Co. Ltd.), se lavó el polímero filtrado con una pequeña cantidad de agua sometida a intercambio iónico y se secó. Se midió la masa seca del polímero no disuelto y se calculó la velocidad de disolución usando la siguiente fórmula. Los resultados de la evaluación de la resina de poliéster 1 se muestran en la tabla 1 y los resultados de la evaluación de la resina de poliéster 2 se muestran en la tabla 2.

Razón de disolución (%) = (masa del polímero antes de la disolución – masa del polímero sin disolver) / masa del polímero antes de la disolución x 100

[Resina de poliamida 1]

Se molió la resina de poliamida 1 para dar polvo de polímero usando mortero y mano de almirez. Se dispersó 0,1 g del polvo de polímero en 2 g de una disolución acuosa mixta de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol al 40% en masa (0,4 g de disolvente orgánico y 0,6 g de agua sometida a intercambio iónico). Se dejó reposar la dispersión a 70°C durante 5 minutos. Se agitó ligeramente la dispersión para redispersar el polvo de polímero y se dejó reposar a 70°C durante 5 minutos. Se filtró el polímero sin disolver a presión reducida (un papel de filtro n.º 5C/70 mm fabricado por Advantec Co. Ltd.), se lavó el polímero filtrado con una pequeña cantidad de agua sometida a intercambio iónico y se secó. Se midió la masa seca del polímero no disuelto y se calculó la velocidad de disolución usando la siguiente fórmula. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2.

Razón de disolución (%) = (masa del polímero antes de la disolución – masa del polímero sin disolver) / masa del polímero antes de la disolución x 100

[Resina de poliamida disponible comercialmente]

Se evaluó la solubilidad de AQ Nylon A-90 y AQ Nylon P-70 (fabricados por Toray Industries, Inc.) como una resina de poliamida comercialmente disponible en la composición del agente de tratamiento. AQ Nylon A-90 es una resina de poliamida que contiene un grupo amino terciario como grupo hidrófilo, y AQ Nylon P-70 es una resina de poliamida que contiene un grupo oxietileno como grupo hidrófilo. El peso molecular promedio en peso se obtuvo con el mismo método que la resina de poliéster excepto que se usó una disolución de dimetilformamida 50 mmol/l como eluyente de AQ Nylon A-90. El peso molecular promedio en peso de AQ Nylon A-90 fue de 23.600 y el peso molecular promedio en peso de AQ Nylon P-70 fue de 60.600. La temperatura de transición vítrea de AQ Nylon A-90 descrita en el catálogo fue de 46°C y la temperatura de transición vítrea de AQ Nylon P-70 descrita en el catálogo fue de 47°C. La razón de disolución de la resina de poliamida con respecto a la composición del agente de tratamiento se evaluó con el mismo método que la resina de poliéster excepto que la medición de la razón de disolución de AQ Nylon A-90 se realizó a temperatura ambiente. La razón de disolución de AQ Nylon P-70 era demasiado suave para moler con un molinillo de café. Por tanto, se evaluó la razón de disolución de AQ Nylon P-70 en forma de gránulos. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2.

[Evaluación del daño al material de modelado por composición del agente de tratamiento]

Se recortaron 3,0 cm del filamento de resina de ABS comercialmente disponible para una impresora 3D ("modelo

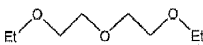
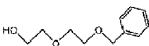
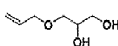
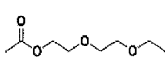
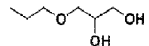
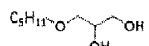
ABS-P430" fabricado por Stratasys Ltd.) y se midió con precisión su peso. Se empapó el filamento de resina de ABS pesado en 5 g de una disolución acuosa de t-butil éter de etilenglicol al 20% en peso o t-butil éter de etilenglicol a 70°C durante 3 horas. Se extrajo el filamento de la composición del agente de tratamiento y se midió su peso. Se secó el filamento tratado mediante la composición del agente de tratamiento a temperatura ambiente durante la noche. Luego, se realizó una prueba de flexión sobre el filamento secado. El filamento empapado sólo en t-butil éter de etilenglicol estaba hinchado. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 3.

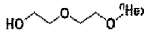
Se midió con precisión el peso de 5 cm de un filamento de polieterimida ("ULTEM1010" fabricado por Stratasys Ltd.). Se empapó el filamento de polieterimida pesado en 10 g de n-butil éter de dietilenglicol al 5% en masa o 10 g de N,N-dimetilformamida a 70°C durante 1 hora. Luego, se extrajo el filamento y se midió su peso. Se secó el filamento y se realizó una prueba de flexión. El peso del filamento empapado en N,N-dimetilformamida disminuyó y su forma cambió en gran medida. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 3.

[Prueba de flexión]

Se dobló un filamento con las manos a 90°. Se obtuvo un número de flexiones repetidas hasta que se rompió el filamento (N = 2). Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 3.

[Tabla 1]

	Compuesto soluble en agua	Estructura	Valor SP del disolvente (cal/cm ³) ^{0,5}	Tasa de disolución
Ejemplo 1	Mono-t-butil éter de etilenglicol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)		10,5	80%
Ejemplo 2	Mono-n-butil éter de etilenglicol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)		10,8	78%
Ejemplo 3	Dietil éter de dietilenglicol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)		8,2	82%
Ejemplo 4	Mono-bencil éter de dietilenglicol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)		10,8	99%
Ejemplo 5	3-Aliloxi-1,2-propanodiol (fabricado por Wako Pure Chemical Corporation)		12,2	38%
Ejemplo 6	Monoetileteracetato de dietilenglicol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)		9,0	81%
Ejemplo 7	Metil etil cetona (fabricada por Wako Pure Chemical Corporation)		9,0	32%
Ejemplo 8 **	Alcohol isopropílico (fabricado por Wako Pure Chemical Corporation)		10,2	21%
Ejemplo 9	Dimetilformamida (fabricada por Wako Pure Chemical Corporation)		10,2	38%
Ejemplo 10	Lauril éter de polioxietileno ("EMULGEN 108" fabricado por Kao Corporation)	C ₁₂ H ₂₅ EO ₈	9,3	48%
Ejemplo 11	EMULGEN 109 (fabricado por Kao Corporation)	C ₁₂ H ₂₅ EO ₉	10,3	45%
Ejemplo 12	EMULGEN 150 (fabricado por Kao Corporation)	C ₁₂ EO ₄₇	9,4	23%
Ejemplo 13	EMULGEN 709 (fabricado por Kao Corporation)	sec-C ₁₂₋₁₄ EO ₉	9,3 * 1	48%
Ejemplo 14	3-propoxipropano-1,2-diol (preparado con un método descrito en la memoria descriptiva de la patente japonesa 4980045)		12,2	50%
Ejemplo 15	Pentil glicilil éter (fabricado por Kao Corporation)		11,3	65%
Ejemplo comparativo 1	Etilenglicol (fabricado por Wako Pure Chemical Corporation)		14,8	5%

Ejemplo comparativo 2	Monoheíl éter de dietilenglicol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)		9,7	2%
Ejemplo comparativo 3	Dimetilsulfóxido (fabricado por Wako Pure Chemical Corporation)		Imposible de calcular	7%
Ejemplo comparativo 4	Polioxietilenauril éter sulfato de sodio ("EMAL 270J" fabricado por Kao Corporation)	$C_{12}H_{26}EO_2SO_3Na$	Imposible de calcular	3%
Ejemplo comparativo 5	Agua		23,4	22%

* Se realizó el cálculo con "C" igual a 13.

** Ejemplo de referencia

[Tabla 2]

5

	Tipo de polímero	Temperatura de transición vítrea	Composición del agente de tratamiento	Valor SP del disolvente (cal/cm ³) ^{0,5}	Temperatura de lavado	Tasa de disolución
Ejemplo 16	Resina de poliéster 2	196°C	disolución acuosa de mono-n-butí éter de dietilenglicol al 5% en masa	10,5	70°C	99%
Ejemplo 17	Resina de poliéster 2	196°C	disolución acuosa de mono-n-butí éter de dietilenglicol al 20% en masa	10,5	70°C	89%
Ejemplo 18	Resina de poliamida 1	142°C	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol al 40% en masa	9,0	70°C	74%
Ejemplo 19	AQ Nylon A-90	46°C * 1	disolución acuosa de monobencil éter de dietilenglicol al 20% en masa	10,8	Temperatura ambiente	74%
Ejemplo 20	AQ Nylon P-70	-47°C * 1	disolución acuosa de N,N-dimetilformamida al 20% en masa	10,2	70°C	44%
Ejemplo comparativo 6	Resina de poliéster 2	196°C	Agua	23,4	70°C	8%
Ejemplo comparativo 7	Resina de poliamida 1	142°C	Agua	23,4	70°C	22%
Ejemplo comparativo 8	AQ Nylon A-90	46°C * 1	Agua	23,4	Temperatura ambiente	67%
Ejemplo comparativo 9	AQ Nylon A-90	46°C * 1	disolución acuosa de etilenglicol al 20% en masa	14,8	Temperatura ambiente	61%
Ejemplo comparativo 10	AQ Nylon P-70	-47°C * 1	Agua	23,4	70°C	32%

*1: Del catálogo de Toray

[Tabla 3]

	Condiciones para la prueba de daño al material de modelado				Resultados de la prueba		
	Material de	Composición del	Temperatura	Tiempos de	Cambio	Aspecto	Prueba de

	modelado	agente de tratamiento	de empapado	empapado	en peso		flexión *3
Ejemplo 21	ABS * 1	disolución acuosa de t-butil éter de etilenglicol al 20% en masa	70°C	3 horas	-2%	Sin cambio	16 veces
Ejemplo 22	PEI * 2	disolución acuosa de n-butyl éter de dietilenglicol al 5% en masa	70°C	1 hora	+0,1%	Sin cambio	Imposible de romper *3
Ejemplo comparativo 11	ABS * 1	t-butyl éter de dietilenglicol	70°C	3 horas	+22%	Hinchado	6 veces
Ejemplo comparativo 12	PEI * 2	N,N-dimetilformamida	70°C	1 hora	-81%	Disuelto	1 vez

*1: filamento de resina de ABS ("modelo ABS P430" fabricado por Stratasy Ltd.)

*2: filamento de resina de polieterimida ("ULTEM1010" fabricado por Stratasy Ltd.)

*3: cuando el material de modelado era ABS, el filamento que no se empapó en un detergente se rompió después de realizarse flexión 15 veces y cuando el material de modelado era PEI, el filamento no pudo doblarse a 90° y no pudo romperse.

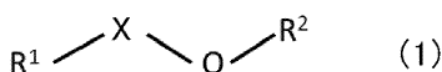
REIVINDICACIONES

1. Composición de un agente para tratar un precursor de un objeto tridimensional para retirar un material de soporte de un precursor del objeto tridimensional que contiene un objeto tridimensional y el material de soporte,

conteniendo la composición agua y un compuesto soluble en agua que tiene un parámetro de solubilidad (valor SP) calculado usando el método de Fedors de $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ a $13 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, medido tal como se define en la descripción, y teniendo un pH de 6 a 8; en la que un material soluble para el modelado tridimensional que es un material de partida del material de soporte contiene una resina de poliéster que tiene un grupo hidrófilo y/o una resina de poliamida que tiene un grupo hidrófilo, y

en la que el compuesto soluble en agua es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en las siguientes fórmulas (1), (2) y (4):

[Fórmula 1]



en la que en la fórmula (1), R^1 es un grupo alquilo que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo bencilo, un grupo acetilo o un grupo acetoxilo; y X es un grupo alquileo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo or un grupo $(\text{EO})_{m1}(\text{PO})_{n1}$, en la que $m1$ es un número de moles de adición promedio de un grupo oxietileno $\{-\text{EO}-\}$ y un número entero de 1 a 200, y $n1$ es un número de moles de adición promedio de un grupo oxipropileno $\{-\text{PO}-\}$ y un número entero de 0 a 50,

R^2 es un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono en un caso en el que R^1 es un grupo alquilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

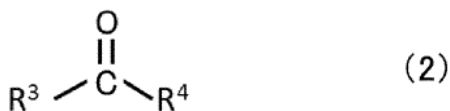
R^2 es un grupo alquilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en un caso en el que R^1 es un grupo hidroxilo y X es un grupo alquileo que tiene 2 ó 3 átomos de carbono que no tiene grupo hidroxilo;

R^2 es un grupo alilo en un caso en el que R^1 es un grupo hidroxilo y X es un grupo alquileo que tiene 3 u 8 átomos de carbono que tiene un grupo hidroxilo;

R^2 es un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono en un caso en el que R^1 es un grupo acetilo, X es un grupo $(\text{EO})_{m1}(\text{PO})_{n1}$, en la que $m1$ es un número entero de desde 1 hasta 4, y $n1$ es 0; y

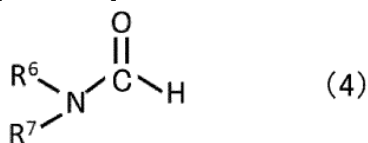
R^2 es un átomo de hidrógeno en un caso en el que R^1 es un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene de 5 a 22 átomos de carbono, X es un grupo $(\text{EO})_{m1}(\text{PO})_{n1}$, en la que $m1$ es un número entero de desde 1 hasta 200, y $n1$ es de 0 a 50,

[Fórmula 2]



en la que en la fórmula (2), R^3 y R^4 son iguales o diferentes; y R^3 y R^4 representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

[Fórmula 4]



en la que en la fórmula (4), R^6 y R^7 son iguales o diferentes; y R^6 y R^7 representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

2. Composición de un agente para tratar un precursor del objeto tridimensional según la reivindicación 1, en la

que el contenido del compuesto soluble en agua en la composición de un agente para tratar un precursor del objeto tridimensional es del 1% en masa al 80% en masa.

- 5 3. Método para fabricar un objeto tridimensional que comprende:
una etapa de modelado de obtener un precursor del objeto tridimensional que contiene un objeto tridimensional y un material de soporte mediante un sistema de modelado por deposición fundida; y
una etapa de retirada del material de soporte de poner en contacto el precursor de un objeto tridimensional con la composición de un agente para tratar un precursor del objeto tridimensional según la reivindicación 1 ó 2 para retirar el material de soporte.
- 10 4. Método para fabricar un objeto tridimensional según la reivindicación 3, en el que un material soluble para el modelado tridimensional que es un material de partida del material de soporte contiene una resina que tiene un grupo hidrófilo.
- 15 5. Método para fabricar un objeto tridimensional según la reivindicación 4, en el que la resina que tiene un grupo hidrófilo es una resina de poliéster que tiene un grupo hidrófilo y/o una resina de poliamida que tiene un grupo hidrófilo.
- 20 6. Método para fabricar un objeto tridimensional según la reivindicación 5, en el que la resina de poliéster tiene una unidad de monómero hidrófilo A₁ que tiene un grupo hidrófilo, una unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁, y una unidad de monómero de diol; en el que la razón de la unidad de monómero hidrófilo A₁ con respecto a una cantidad total de la unidad de monómero hidrófilo A₁ que tiene un grupo hidrófilo y la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ en la resina de poliéster es del 10% en mol al 70% en mol.
- 25 7. Método para fabricar un objeto tridimensional según la reivindicación 6, en el que el monómero A₁ para derivar la unidad de monómero hidrófilo A₁ es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-hidroxiisoftálico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 5-aminoisoftálico, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido 2-sulfotereftálico y ácido 4-sulfo-2,6-naftalenodicarboxílico.
- 30 8. Método para fabricar un objeto tridimensional según la reivindicación 6 ó 7, en el que el monómero B₁ para derivar la unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₁ es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-adamantanodicarboxílico.
- 35 9. Método para fabricar un objeto tridimensional según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la resina de poliamida tiene una unidad de monómero hidrófilo A₂ que tiene un grupo hidrófilo, una unidad de monómero de ácido dicarboxílico hidrófobo B₂, y una unidad de monómero de diamina hidrófobo; en el que la razón de la unidad de monómero hidrófilo A₂ con respecto a una cantidad total de todas las unidades de monómero en la resina de poliamida es del 2,5% en mol al 40% en mol.
- 40 10. Método para fabricar un objeto tridimensional según la reivindicación 9, en el que el monómero A₂ para derivar la unidad de monómero hidrófilo A₂ es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en ácido 5-hidroxiisoftálico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 5-aminoisoftálico, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido 2-sulfotereftálico y ácido 4-sulfo-2,6-naftalenodicarboxílico.
- 45 11. Método para fabricar un objeto tridimensional según la reivindicación 9 ó 10, en el que el contenido del grupo hidrófilo en la resina de poliamida es de 0,5 mmol/g a 3,0 mmol/g.
- 50 12. Método para fabricar un objeto tridimensional según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en el que una temperatura de transición vítrea (T_g), medida tal como se define en la descripción, de la resina que tiene un grupo hidrófilo es de 50°C a 250°C.
- 55 13. Método para fabricar un objeto tridimensional según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 12, en el que una temperatura de transición vítrea (T_g), medida tal como se define en la descripción, del material soluble para el modelado tridimensional es de 50°C a 250°C.
- 60 14. Uso de la composición según la reivindicación 1 ó 2, como agente para tratar un precursor del objeto tridimensional.