



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111032320 A

(43)申请公布日 2020.04.17

(21)申请号 201880052168.3

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

公司 11322

(22)申请日 2018.08.22

代理人 龙淳 吕秀平

(30)优先权数据

2017-162461 2017.08.25 JP

(51)Int.Cl.

B29C 64/40(2017.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B29C 64/112(2017.01)

2020.02.11

B29C 64/264(2017.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B33Y 10/00(2015.01)

PCT/JP2018/030910 2018.08.22

B33Y 70/00(2020.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C08K 3/22(2006.01)

W02019/039491 JA 2019.02.28

C08K 5/42(2006.01)

(71)申请人 花王株式会社

C08L 101/00(2006.01)

地址 日本东京都

(72)发明人 桥本良一 横原荣二

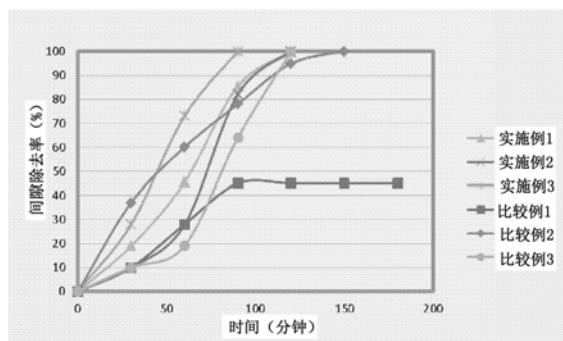
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

三维物体前体处理剂组合物

(57)摘要

本发明的三维物体前体处理剂组合物是用于从具有支撑材料和造型材料的三维物体前体除去所述支撑材料的三维物体前体处理剂组合物，其含有碱金属氢氧化物、阴离子性乳化剂和水。根据本发明的三维物体前体处理剂组合物，可以提供与现有相比能够更迅速且充分地除去支撑材料的三维物体前体处理剂组合物以及使用该三维物体前体处理剂组合物的利用喷墨紫外线固化方式的三维物体的制造方法。



1. 一种三维物体前体处理剂组合物,其用于从具有支撑材料和造型材料的三维物体前体除去所述支撑材料,该三维物体前体处理剂组合物的特征在于:

含有碱金属氢氧化物、阴离子性乳化剂和水。

2. 如权利要求1所述的三维物体前体处理剂组合物,其特征在于:

还含有阴离子性高分子分散剂。

3. 如权利要求1或2所述的三维物体前体处理剂组合物,其特征在于:还含有含量低于10质量%的水溶性有机溶剂。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的三维物体前体处理剂组合物,其特征在于:

造型材料含有紫外线固化型丙烯酸系树脂。

5. 一种三维物体的制造方法,其是利用喷墨紫外线固化方式的三维物体的制造方法,该制造方法的特征在于,包括:

得到具有三维物体和支撑材料的三维物体前体的造型工序;和

使该三维物体前体与三维物体前体处理剂组合物接触,从而除去所述支撑材料的支撑材料除去工序,

所述三维物体前体处理剂组合物是权利要求1~4中任一项所述的三维物体前体处理剂组合物。

6. 如权利要求5所述的三维物体的制造方法,其特征在于:

三维物体含有紫外线固化型丙烯酸系树脂。

7. 一种支撑材料除去方法,其特征在于:

使具有三维物体和支撑材料的三维物体前体与权利要求1~4中任一项所述的三维物体前体处理剂组合物接触,从而除去所述支撑材料。

三维物体前体处理剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种三维物体前体处理剂组合物。

背景技术

[0002] 3D打印机是快速成型 (Rapid Prototyping) 的一种,是基于3D CAD、3D CG等3D数据塑造三维物体的立体打印机。作为3D打印机的方式,已知有喷墨紫外线固化方式(以下也称为喷墨方式)、热熔融沉积方式、光造型方式、激光烧结方式等。

[0003] 其中,喷墨方式是通过使从喷墨头喷射的紫外线固化树脂用紫外线进行固化并层叠而得到三维物体的造型方法,为了将更复杂的形状的三维物体进行造型,可以将构成三维物体的造型材料以及用于支撑造型材料的三维结构的支撑材料进行层叠而得到三维物体前体,之后,从三维物体前体除去支撑材料而得到目标三维物体。该支撑材料也可以使用紫外线固化树脂(例如,日本特开2015-221566号公报)。

发明内容

[0004] 本发明的三维物体前体处理剂组合物是用于从具有支撑材料和造型材料的三维物体前体除去所述支撑材料的三维物体前体处理剂组合物,其含有碱金属氢氧化物、阴离子性乳化剂和水。

[0005] 本发明的三维物体的制造方法是利用喷墨紫外线固化方式的三维物体的制造方法,该制造方法包括:得到具有三维物体和支撑材料的三维物体前体的造型工序;和使该三维物体前体与所述三维物体前体处理剂组合物接触,从而除去所述支撑材料的支撑材料除去工序。

附图说明

[0006] 图1是表示实施例等中用于评价的样品的形状的概略图。

[0007] 图2是表示实施例等涉及的三维物体前体处理剂组合物的间隙除去率的曲线图。

具体实施方式

[0008] 作为支撑材料的除去方法,可以列举使用金属刮刀等通过手工操作而除去支撑材料之后、用刷子进行精加工等方法。但是,在该方法中,难以完全除去附着于三维物体的表面或间隙的支撑材料。此外,也有利用三维物体前体处理剂组合物等除去支撑材料的方法,但就现有的三维物体前体处理剂组合物而言,有时支撑材料的溶解需要时间。在支撑材料的溶解需要时间时,有时因三维物体前体处理剂组合物的成分而侵蚀该三维物体前体中的三维物体。

[0009] 本发明提供一种与现有相比能够更迅速且充分地除去支撑材料的三维物体前体处理剂组合物以及使用该三维物体前体处理剂组合物的利用喷墨紫外线固化方式的三维物体的制造方法。

[0010] 本发明的三维物体前体处理剂组合物是用于从具有支撑材料和造型材料的三维物体前体除去所述支撑材料的三维物体前体处理剂组合物,其含有碱金属氢氧化物、阴离子性乳化剂和水。

[0011] 本发明的三维物体的制造方法是利用喷墨紫外线固化方式的三维物体的制造方法,其包括:得到具有三维物体和支撑材料的三维物体前体的造型工序;和使该三维物体前体与所述三维物体前体处理剂组合物接触,从而除去所述支撑材料的支撑材料除去工序。

[0012] 根据本发明,可以提供一种与现有相比能够更迅速且充分地除去支撑材料的三维物体前体处理剂组合物以及使用该三维物体前体处理剂组合物的利用喷墨紫外线固化方式的三维物体的制造方法。

[0013] 以下,对本发明的一个实施方式进行说明。

[0014] <三维物体前体处理剂组合物>

[0015] 本实施方式的三维物体前体处理剂组合物(以下有时也简称为处理剂组合物)是用于从具有支撑材料和造型材料的三维物体前体除去所述支撑材料的三维物体前体处理剂组合物,其含有碱金属氢氧化物、阴离子性乳化剂和水。根据本实施方式的三维物体前体处理剂组合物,与现有相比能够更迅速地除去支撑材料。

[0016] [碱金属氢氧化物]

[0017] 作为所述碱金属氢氧化物,可以例示:氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾等。这些可以使用1种或者并用2种以上。其中,从迅速地除去支撑材料的观点考虑,优选氢氧化钠。

[0018] 从迅速地除去支撑材料的观点考虑,所述处理剂组合物中的所述碱金属氢氧化物的含量优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上。从迅速地除去支撑材料的观点考虑,所述处理剂组合物中的所述碱金属氢氧化物的含量优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下。综合这些观点时,所述处理剂组合物中的所述碱金属氢氧化物的含量优选为1~30质量%,更优选为2~20质量%,进一步优选为3~10质量%。

[0019] [阴离子性乳化剂]

[0020] 作为所述阴离子性乳化剂,可以例示:脂肪酸、烷基硫酸酯、烷基醚硫酸酯、烷基苯磺酸、烷基萘磺酸、烷基二苯基醚二磺酸和烷基磷酸以及它们的盐。这些可以使用1种或者并用2种以上。其中,从迅速地除去支撑材料的观点考虑,优选烷基二苯基醚二磺酸盐,更优选烷基二苯基醚二磺酸的钠盐。作为这样的阴离子性乳化剂的市售品,可以列举PELEX SS-H(烷基二苯基醚磺酸钠盐;花王株式会社制造)。

[0021] 从迅速地除去支撑材料并提高间隙清洗性的观点考虑,所述处理剂组合物中的所述阴离子性乳化剂的含量优选为0.2质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上。从迅速地除去支撑材料并抑制起泡的观点考虑,所述处理剂组合物中的所述阴离子性乳化剂的含量优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为5质量%以下。综合这些观点时,所述处理剂组合物中的所述阴离子性乳化剂的含量优选为0.2~10质量%,更优选为0.5~8质量%,进一步优选为1~5质量%。

[0022] [水]

[0023] 水可以列举:超纯水、纯水、离子交换水、蒸馏水、或通常的自来水等。水的含量可以为所述处理剂组合物的剩余部分(将合计设为100质量%的量)。从迅速地除去支撑材料

的观点考虑,所述处理剂组合物中的水的含量优选为70质量%以上,更优选为75质量%以上,进一步优选为80质量%以上。从迅速地除去支撑材料的观点考虑,所述处理剂组合物中的水的含量优选为98质量%以下,更优选为95质量%以下,进一步优选为93质量%以下。综合这些观点时,所述处理剂组合物中的水的含量优选为70~98质量%,更优选为75~95质量%,进一步优选为80~93质量%。

[0024] [任意成分]

[0025] 所述处理剂组合物可以在不损害本发明的效果的范围内根据需要含有:水溶性有机溶剂;有机碱剂;分散剂;乙二胺四乙酸盐、羧甲基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸盐、藻酸盐等增效(builder)成分;增粘剂;pH调节剂;防腐剂;防锈剂;颜料;着色剂等。含有着色剂的处理剂组合物根据支撑材料的种类,通过支撑材料溶解而颜色发生变化,因此,也可以期待着色剂作为表示处理的进行程度或结束时期的指示剂发挥功能。

[0026] [水溶性有机溶剂]

[0027] 作为所述水溶性有机溶剂,可以例示:乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、异戊二醇(isoprene glycol)、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、苯氧基乙醇、苯基二醇、苯氧基异丙醇、丁基二甘醇(二乙二醇单丁醚)、二亚丁基二甘醇(dibutylene diglycol)和苄醇等。其中,本说明书中,水溶性有机溶剂是指辛醇/水分配系数(LogPow)为3.5以下的溶剂。

[0028] 但是,所述处理剂组合物中的所述水溶性有机溶剂的含量增加时,因为溶解模型材料而对造型物的损失大,不仅损伤造型物的尺寸精度,而且有可能发生变形。因此,所述处理剂组合物中的所述水溶性有机溶剂的含量优选低于10质量%,更优选低于1质量%,实质上进一步优选0质量%。其中,本说明书中实质上为0质量%表示在制造时等允许不可避免地混入的情况。

[0029] [有机碱剂]

[0030] 作为所述有机碱剂,可以列举胺化合物。作为该胺化合物,可以列举:日本特开平8-157887号、段落0019~0028(第4页第5栏第32行~第5页第7栏第48行)中记载的化合物。

[0031] 具体而言,可以列举选自烷醇胺、单胺、可以具有取代基的二胺、可以具有取代基的三胺、可以具有取代基的吗啉、可以具有取代基的吡啶、可以具有取代基的哌啶以及可以具有取代基的四胺中的胺化合物。

[0032] 这些物质可以分别单独使用,也可以并用2种以上。其中,从迅速地除去支撑材料的观点和洗涤性的观点考虑,可以列举:单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基单乙醇胺、二甲基单乙醇胺、甲基二乙醇胺、丁基单乙醇胺、2-[[2-(二甲基氨基)乙基]甲基氨基]乙醇、2-[[3-(二甲基氨基)丙基]甲基氨基]乙醇、N-氨基乙基乙醇胺等烷醇胺;二氨基丙烷、二氨基己烷、二氨基辛烷、二氨基十二烷、4,4'-亚甲基双(环己基胺)、1,3-二氨基二甲苯、1,3-双(氨基甲基)环己烷、三乙二胺、四甲基乙二胺、四甲基丙二胺、四甲基六亚甲基二胺、甲基二氨基丙烷、二甲基二氨基丙烷、二丁基二氨基丙烷、N-环己基-1,3-二氨基丙烷等二胺;单甲基胺、单乙基胺、单丙基胺、单丁基胺、单戊基胺、单己基胺、单辛基胺、单癸基胺、单月桂基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、甲基乙基胺、甲基丙基胺、甲基丁基胺、甲基己基胺、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、环己基胺等具有直链烷基或支链烷基的单胺;吗啉、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、2,6-二甲基吗啉、4-(2-羟基乙基)吗啉、4-氨基吗

啉、4-(2-氨基乙基)吗啉、4-(3-氨基丙基)吗啉等可以具有取代基的吗啉；可以具有取代基的吡啶；可以具有取代基的哌啶；可以具有取代基的三胺；可以具有取代基的四胺。

[0033] 但是，所述处理剂组合物中的所述有机碱剂的含量增加时，支撑材料的除去性能有可能降低。因此，所述处理剂组合物中的所述有机碱剂的含量优选低于1质量%，实质上优选0质量%。

[0034] [分散剂]

[0035] 作为所述分散剂，可以列举：阴离子性分散剂、阳离子性分散剂、非离子性分散剂。其中，优选阴离子性分散剂，更优选阴离子性聚羧酸系。

[0036] 作为所述阴离子性聚羧酸系的高分子分散剂，可以列举：聚丙烯酸盐、丙烯酸盐与丙烯腈以及甲基丙烯酸盐的共聚物、马来酸与 α -烯烃的共聚物盐、聚苯乙烯磺酸盐和苯乙烯磺酸盐与丙烯酸、丙烯腈以及甲基丙烯酸的共聚物等。这里，作为盐，可以列举碱金属、碱土金属以及低级胺的全部或一部分成为酸的盐。作为这种阴离子性聚羧酸系高分子分散剂的市售品，可以列举DEMOL EP(二异丁烯-马来酸共聚物的钠盐；花王株式会社制)。

[0037] 从提高支撑材料的除去性的观点考虑，所述分散剂的含量优选为0.5质量%以上，更优选为1质量%以上。从除去支撑材料的观点考虑，所述分散剂的含量优选为20质量%以下，更优选为15质量%以下。

[0038] 在所述处理剂组合物含有所述分散剂的情况下，从兼备块的支撑材料的除去性和间隙的支撑材料的除去性的观点考虑，所述阴离子性乳化剂与所述高分子分散剂的质量比(所述阴离子性乳化剂的质量/所述高分子分散剂的质量)优选为0.1以上，更优选为0.5以上。在所述处理剂组合物含有所述分散剂的情况下，从兼备块的支撑材料的除去性和间隙的支撑材料的除去性的观点考虑，所述阴离子性乳化剂与所述分散剂的质量比优选为10以下，更优选为5以下。综合这些观点时，所述阴离子性乳化剂与所述分散剂的质量比优选为0.1~10，更优选为0.5~5。

[0039] 所述处理剂组合物可以用于利用喷墨方式的三维物体的制造。

[0040] <三维物体的制造方法>

[0041] 本实施方式的三维物体的制造方法为利用喷墨方式的三维物体的制造方法，该制造方法包括：得到具有三维物体和支撑材料的三维物体前体的造型工序；和使该三维物体前体与所述三维物体前体处理剂组合物接触，从而除去所述支撑材料的支撑材料除去工序。根据本实施方式的三维物体的制造方法，与现有相比能够更迅速且充分地除去含有所述甲基丙烯酸共聚物的支撑材料。

[0042] [造型工序]

[0043] 所述造型工序可以利用公知的利用喷墨方式的三维物体的制造方法中的得到具有三维物体和支撑材料的三维物体前体的工序。

[0044] 作为所述三维物体的材料的造型材料以及作为所述支撑材料的材料的三维造型用可溶性材料优选紫外线固化型丙烯酸系树脂。其中，所述处理剂组合物溶解支撑材料但不溶解造型材料。

[0045] [三维造型用可溶性材料]

[0046] 所述三维造型用可溶性材料例如含有紫外线固化性丙烯酸系单体、水溶性粘度调整剂、湿润剂和光聚合引发剂。

[0047] (紫外线固化性丙烯酸系单体)

[0048] 作为所述三维造型用可溶性材料中所含的紫外线固化性丙烯酸系单体,可以列举:非官能性丙烯酸系单体、一官能性丙烯酸系单体、多官能性丙烯酸系单体。该紫外线固化性丙烯酸系单体为成为丙烯酸系树脂的单体。

[0049] 作为非官能性丙烯酸系单体,可以列举:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯,甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯。

[0050] 作为一官能性丙烯酸系单体,可以列举:丙烯酸、丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯。

[0051] 作为多官能性丙烯酸系单体,可以列举:二丙烯酸乙烯酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸1,3-丁烯酯、二丙烯酸三乙二醇酯、丙烯酸烯丙酯、二丙烯酸四乙二醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷、二丙烯酸十乙二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸十五乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙烯酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁烯酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷、二甲基丙烯酸十乙二醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、二甲基丙烯酸十五乙二醇酯。

[0052] 作为光聚合引发剂,可以列举:自由基型光聚合引发剂、阳离子系光聚合引发剂。作为自由基型光聚合引发剂的具体例,可以列举:2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-(二甲基氨基)-2-[4-(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮等烷基苯酮系光聚合引发剂;2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦等酰基氧化膦系光聚合引发剂;双(η 5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛等二茂钛系光聚合引发剂;此外的1-[4-(苯基硫代)苯基]辛烷-1,2-二酮=2-(0-苯甲酰肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-咔唑-3-基]乙酮1-(0-乙酰肟)等。作为阳离子系光聚合引发剂的具体例,可以列举(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]碘鎘-六氟磷酸盐等。

[0053] 作为所述水溶性粘度调整剂,可以列举聚乙二醇、多元醇等。作为所述湿润剂,可以列举甘油等。甘油也可以作为水溶性粘度调整剂发挥作用。

[0054] 所述三维造型用可溶性材料例如含有紫外线固化性丙烯酸系单体20质量%以上50质量%以下、水溶性粘度调整剂30质量%以上74质量%以下、湿润剂5质量%以上20质量%以下、以及光聚合引发剂1质量%以上。

[0055] [造型材料]

[0056] 所述造型材料例如含有紫外线固化性丙烯酸系单体、紫外线固化性丙烯酸系低聚物、光聚合引发剂。所述造型材料的紫外线固化性丙烯酸系单体与三维造型用可溶性材料中所含的紫外线固化性丙烯酸系单体同样。造型材料不含水溶性粘度调整剂、湿润剂。另外,造型材料与支撑材料相比聚合度高。

[0057] [支撑材料除去工序]

[0058] 在使三维物体前体与所述处理剂组合物接触的工序中使用的方法可以考虑在处理液中浸渍后进行搅拌、或暴露于强的水流中、或使该前体自身移动。但是,从防止前体的损害的观点、以及作业的容易性的观点考虑,优选使三维物体前体浸渍于所述处理剂组合物中的方法。从提高支撑材料的除去性的观点考虑,也可以在浸渍中照射超声波,促进支撑材料的溶解。

[0059] 就所述处理剂组合物的使用量而言,从支撑材料的溶解性的观点考虑,相对于该支撑材料,优选为10质量倍以上,更优选为20质量倍以上。就所述处理剂组合物的使用量而言,从作业性的观点考虑,相对于该支撑材料,优选为10000质量倍以下,更优选为5000质量倍以下,进一步优选为1000质量倍以下,进一步优选为100质量倍以下。

[0060] 从抑制支撑材料的变形的观点以及溶解性的观点考虑,该支撑材料除去工序中的所述处理剂组合物的温度优选为35℃以下,更优选为30℃以下。

[0061] 从支撑材料的除去性的观点考虑,使所述支撑材料与所述处理剂组合物接触的时间优选为5分钟以上。另外,从减轻三维物体受到的损失的观点考虑,使所述支撑材料与所述处理剂组合物接触的时间优选为180分钟以下,更优选为120分钟以下,进一步优选为90分钟以下,更进一步优选为60分钟以下。综合这些观点时,所接触的时间优选为5~180分钟,更优选为5~120分钟,进一步优选为5~90分钟,更进一步优选为5~60分钟。

[0062] 实施例

[0063] <实施例1~3、比较例1~3>

[0064] [评价样品的制作]

[0065] 利用Stratasys公司制造的3D打印机(商品名:EDEN350V)制作图1所示的形状的三维物体。该三维物体的模型材料使用Stratasys公司制造的透明紫外线固化型丙烯酸系树脂(商品名:RGD720)。位于图1所示的三维物体的5个孔贯通至相反侧的面。其中,图1中的各数值表示样品的尺寸,单位为mm。在该各孔中堵塞Stratasys公司制造的丙烯酸系三维造型用可溶性材料(商品名:SUP705),在填充的支撑材料部分中,在直径3mm的被填充的孔部使用2.4mm的直线状的金属丝形成贯通孔,使除去剂在支撑材料的内部流动而制作6个评价样品(三维物体前体)。

[0066] [评价方法]

[0067] 将各评价样品浸渍于表1中记载的组成的处理剂组合物中,每隔30分钟取出并对评价样品的侧面(图1所示的示意图的上侧)的外观进行照片拍摄,求出透过透明的三维物体所拍到的堵塞于三维物体的各孔的丙烯酸系三维造型用可溶性材料的被除去的部分的照片上的面积和残留部分的照片上的面积,将这些面积之比(被除去的部分的照片上的面积/残留部分的照片上的面积)设为间隙除去率。

[0068] 图2是标绘每隔30分钟所测定的各评价样品的间隙除去率的曲线图。如图2所示,实施例的三维物体前体处理剂组合物可以在120分钟以前除去三维造型用可溶性材料。

[0069]

[表 1]

	碱金属氢氧化物		乳化剂		分散剂		有机碱剂		水溶性有机溶剂		备注
	种类	浓度(质量%)	种类	浓度(质量%)	种类	浓度(质量%)	种类	浓度(质量%)	种类	浓度(质量%)	
实施例 1	氢氧化钠	5	PELEX SS-H ₁	2	—	—	—	—	—	—	剩余部分为水
实施例 2	氢氧化钠	5	PELEX SS-H ₁	2	DEMOL EP ₂	6	—	—	—	—	剩余部分为水
实施例 3	氢氧化钠	5	PELEX SS-H ₁	6	DEMOL EP ₂	2	—	—	—	—	剩余部分为水
比较例 1	氢氧化钠	5	—	—	—	—	—	—	—	—	剩余部分为水
比较例 2	氢氧化钠	4.8	月桂基硫酸钠	3	—	—	单乙醇胺	2	丁基二甘醇	13.5	剩余部分为水
比较例 3	氢氧化钠	5	—	—	DEMOL EP ₂	6	—	—	—	—	剩余部分为水

1)PELEX SS-H: 烷基二苯基二磺酸钠、花王株式会社制造

2)DEMOL EP: 二异丁烯-马来酸共聚物的钠盐、花王株式会社制造

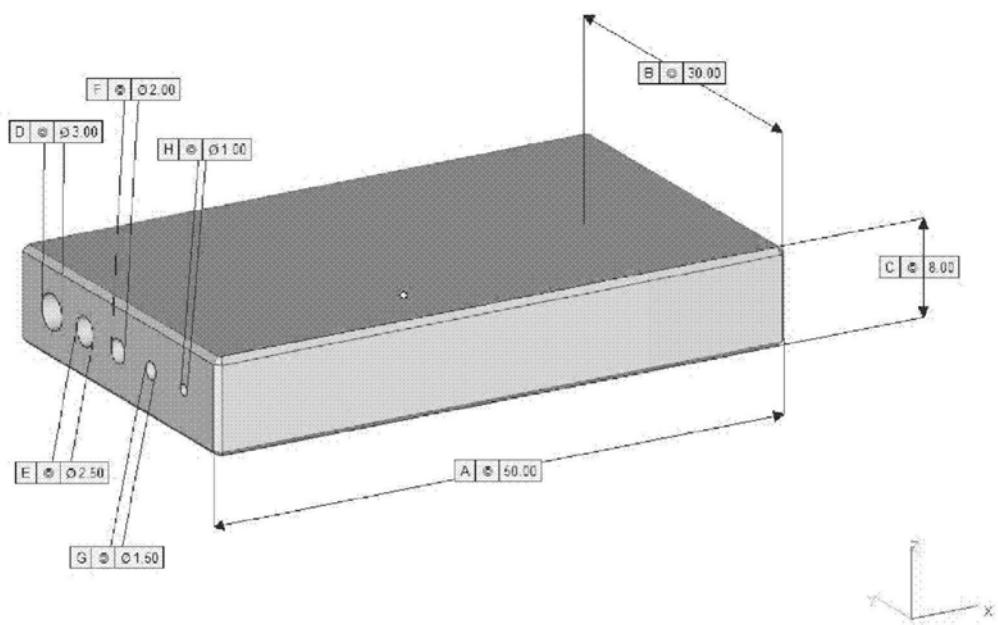


图1

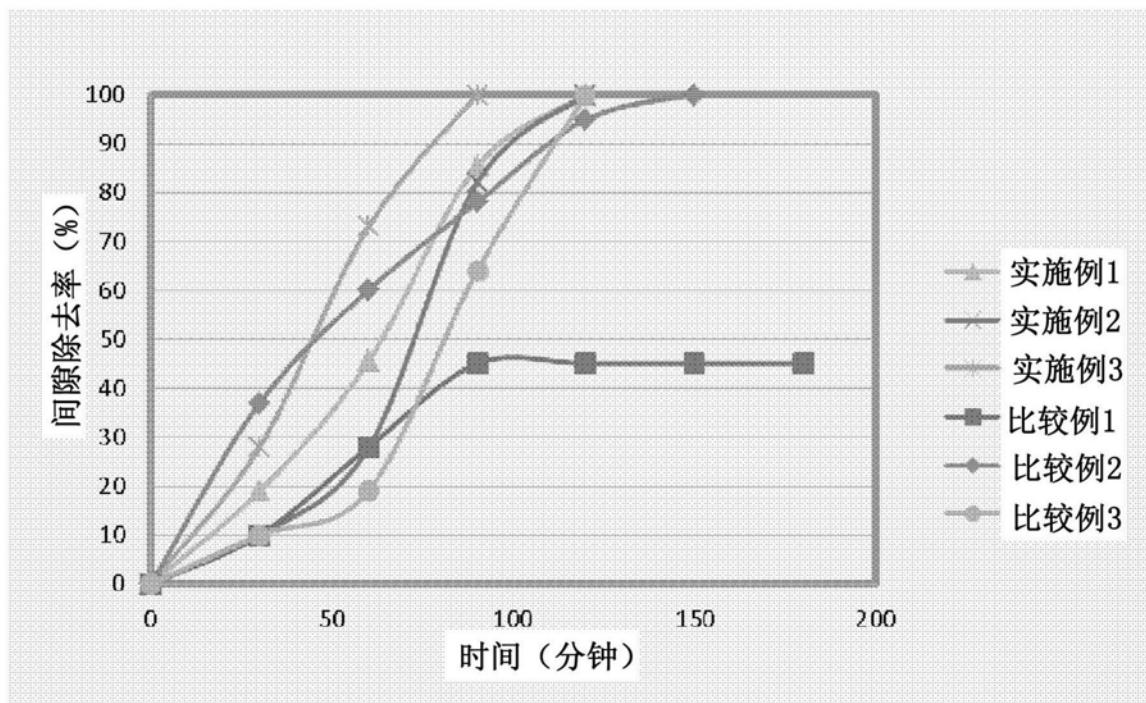


图2