

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年4月21日(21.04.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/059986 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 67/00 (2006.01) C08F 220/04 (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) C08F 222/02 (2006.01)
B33Y 70/00 (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/078112
- (22) 国際出願日: 2015年10月2日(02.10.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-210081 2014年10月14日(14.10.2014) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉村 忠徳 (YOSHIMURA, Tadanori); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 木村 拓馬 (KIMURA, Takuma); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒
- 5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SOLUBLE MATERIAL FOR THREE-DIMENSIONAL MOLDING

(54) 発明の名称: 三次元造形用可溶性材料

(57) Abstract: This soluble material for three-dimensional molding is used as a material for a support material that supports a three-dimensional object when said three-dimensional object is produced by a fused deposition modeling 3D printer. The soluble material for three-dimensional molding contains at least one polymer and at least one filler. The filler is a fibrous filler having a fiber length of 0.02-1,000 μm and a fiber diameter of 0.0001-20 μm and/or a plate-shaped filler having a particle size of 0.1-20 μm and a thickness of 0.01-10 μm. The content of the filler is 0.01-200 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the polymer. The present invention makes it possible to minimize foaming and decreases in the precision of a three-dimensional object even when a three-dimensional object is produced by a 3D printer after exposure to high humidity.

(57) 要約: 本発明の三次元造形用可溶性材料は、熱溶解積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材の材料として用いられる三次元造形用可溶性材料であって、少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、前記フィラーが、繊維長0.02~1000μm、繊維径0.0001~20μmの繊維状フィラー、及び/又は粒径0.1~20μm、厚み0.01~10μmの板状フィラーであり、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である。本発明によれば、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物体の製造に用いても、発泡を抑制し、三次元物体の精度低下を抑制することができる。



WO 2016/059986 A1

明 細 書

発明の名称：三次元造形用可溶性材料

技術分野

[0001] 本発明は、三次元造形用可溶性材料に関する。

背景技術

[0002] 本発明は、3Dプリンタ、特に熱溶融積層方式の3Dプリンタで三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材の材料として用いられる三次元造形用可溶性材料に関する。

[0003] 3Dプリンタは、ラピッドプロトタイプング (Rapid Prototyping) の一種で、3D CAD、3D CGなどの3Dデータを元に三次元物体を造形する立体プリンタである。3Dプリンタの方式としては、熱溶融積層方式 (以下、FDM方式とも称する)、インクジェット紫外線硬化方式、光造形方式、レーザー焼結方式等が知られている。これらのうち、FDM方式は重合体フィラメントを加熱/溶融し押し出して積層させて三次元物体を得る造形方式であり、他の方式とは異なり材料の反応を用いない。そのためFDM方式の3Dプリンタは小型かつ低価格であり、後処理が少ない装置として近年普及が進んでいる。当該FDM方式で、より複雑な形状の三次元物体を造形するためには、三次元物体を構成する造形材、及び造形材の三次元構造を支持するためのサポート材を積層して三次元物体前駆体を得て、その後、三次元物体前駆体からサポート材を除去することで目的とする三次元物体を得ることができる。

[0004] 三次元物体前駆体からサポート材を除去する手法として、サポート材にメタクリル酸共重合体を用い、三次元物体前駆体をアルカリ水溶液に浸漬することによりサポート材を除去する手法が挙げられる (例えば、特表2008-507619号公報、及び特表2012-509777号公報)。当該手法はメタクリル酸共重合体中のカルボン酸がアルカリにより中和され、アルカリ水溶液に溶解することを利用している。

発明の概要

[0005] 本発明の三次元造形用可溶性材料は、熱溶融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材の材料として用いられる三次元造形用可溶性材料であって、少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、前記フィラーが、繊維長0.02~1000 μ m、繊維径0.0001~20 μ mの繊維状フィラー、及び/又は粒径0.1~20 μ m、厚み0.01~10 μ mの板状フィラーであり、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である。

[0006] 本発明の三次元物体の製造方法は、三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程、及び当該三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び/又は水に接触させ、サポート材を除去するサポート材除去工程を有する、熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法であって、前記サポート材の材料が、前記三次元造形用可溶性材料である。

[0007] 本発明のサポート材は、熱溶融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材であって、少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、前記フィラーが、繊維長0.02~1000 μ m、繊維径0.0001~20 μ mの繊維状フィラー、及び/又は粒径0.1~20 μ m、厚み0.01~10 μ mの板状フィラーであり、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である。

発明の詳細な説明

[0008] サポート材の材料である三次元造形用可溶性材料が高湿度下に暴露された場合、当該三次元造形用可溶性材料に含まれるメタクリル酸共重合体は水分との親和性が高いことから、空気中の水分を吸収する。水分を含んだメタクリル酸共重合体を含有する三次元造形用可溶性材料を3Dプリンタで加熱/溶融/打ち出し/積層すると、当該水分が高温によって蒸散することにより発泡し、三次元物体の精度を著しく損ねてしまうことがあった。

- [0009] 本発明は、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物体の製造に用いても、発泡を抑制し、三次元物体の精度低下を抑制することができる三次元造形用可溶性材料、当該三次元造形用可溶性材料を用いた三次元物体の造形方法、及びサポート材を提供する。
- [0010] 本発明の三次元造形用可溶性材料は、熱溶融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材の材料として用いられる三次元造形用可溶性材料であって、少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、前記フィラーが、繊維長0.02~1000 μm 、繊維径0.0001~20 μm の繊維状フィラー、及び/又は粒径0.1~20 μm 、厚み0.01~10 μm の板状フィラーであり、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である。
- [0011] 本発明の三次元物体の製造方法は、三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程、及び当該三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び/又は水に接触させ、サポート材を除去するサポート材除去工程を有する、熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法であって、前記サポート材の材料が、前記三次元造形用可溶性材料である。
- [0012] 本発明のサポート材は、熱溶融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材であって、少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、前記フィラーが、繊維長0.02~1000 μm 、繊維径0.0001~20 μm の繊維状フィラー、及び/又は粒径0.1~20 μm 、厚み0.01~10 μm の板状フィラーであり、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である。
- [0013] 本発明によれば、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物体の製造に用いても、発泡を抑制し、三次元物体の精度低下を抑制することができる三次元造形用可溶性材料を提供することができる。
- [0014] 本発明によれば、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物

体の製造に用いても、発泡を抑制し、三次元物体の精度低下を抑制することができる三次元物体の製造方法を提供することができる。

[0015] 本発明によれば、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物体の製造に用いても、発泡を抑制し、三次元物体の精度低下を抑制することができるサポート材を提供することができる。

[0016] 以下、本発明の一実施形態について説明する。

[0017] <三次元造形用可溶性材料>

本実施形態の三次元造形用可溶性材料は、熱溶融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材の材料として用いられる三次元造形用可溶性材料であって、少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、前記フィラーは当該三次元造形用可溶性材料中に分散されており、前記フィラーが、繊維長0.02~1000 μ m、繊維径0.0001~20 μ mの繊維状フィラー、及び/又は粒径0.1~20 μ m、厚み0.01~10 μ mの板状フィラーであり、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である。当該三次元造形用可溶性材料は、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物体の製造に用いても、発泡を抑制し、三次元物体の精度低下を抑制することができる。当該三次元造形用可溶性材料がこのような効果を奏する理由は定かではないが以下のように考えられる。

[0018] 材料中でフィラーのネットワーク構造を形成し、かつフィラーと材料（共重合体）との界面の相互作用を高めることができれば、高温時、材料内部に含まれる水分が材料外部へ蒸散しても材料の変形を抑制できるとの仮説に基づき、種々のフィラーに関して鋭意検討した結果、特定のフィラーにより発泡を抑制することが可能であることを見出した。当該特定のフィラーは、サイズが小さいことや、形状が変化することにより表面積が増え、三次元造形用可溶性材料及びサポート材中の重合体との界面が増える。当該界面での相互作用領域が増加することにより、又はフィラー間での絡み合い、及び相互

作用により、水分蒸散時の発泡及びそれに伴うサポート材の変形を抑制できると考えられる。

[0019] [フィラー]

前記フィラーは、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物体の製造に用いても発泡を抑制し、高精度の三次元物体を製造する観点から、繊維長0.02~1000 μm 、繊維径0.0001~20 μm の繊維状フィラー、及び/又は粒径0.1~20 μm 、厚み0.01~10 μm の板状フィラーである。これらの中でも、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から繊維状フィラーが好ましい。

[0020] [繊維状フィラー]

前記繊維状フィラーの繊維長は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から0.02 μm 以上であり、0.1 μm 以上が好ましく、0.2 μm 以上がより好ましい。また、前記繊維状フィラーの繊維長は、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から1000 μm 以下であり、500 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましく、50 μm 以下が更に好ましく、10 μm 以下がより更に好ましく、5 μm 以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記繊維状フィラーの繊維長は、0.02~1000 μm であり、0.1~500 μm が好ましく、0.2~100 μm がより好ましく、0.2~50 μm が更に好ましく、0.2~10 μm がより更に好ましく、0.2~5 μm がより更に好ましい。なお、本明細書において、繊維長は、実施例に記載の方法で測定する。

[0021] 前記繊維状フィラーの繊維径は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から0.0001 μm 以上であり、0.001 μm 以上が好ましい。また、前記繊維状フィラーの繊維径は、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から20 μm 以下であり、10 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以下がより好ましく、0.05 μm 以下が更に好ましく、0.01 μm 以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記繊維状フィラーの繊維径は、0.0001~20 μm であり、0.001~10 μm が好ましく

、 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.001\sim 0.05\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.001\sim 0.01\mu\text{m}$ がより更に好ましい。なお、本明細書において、繊維径は、実施例に記載の方法で測定する。

[0022] 前記繊維状フィラーのアスペクト比は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から20以上が好ましく、30以上がより好ましく、40以上が更に好ましく、50以上がより更に好ましく、70以上がより更に好ましい。また、前記繊維状フィラーのアスペクト比は、同様の観点から10000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましく、500以下がより更に好ましく、300以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記繊維状フィラーのアスペクト比は、20～10000が好ましく、30～5000がより好ましく、40～1000が更に好ましく、50～500がより更に好ましく、70～300がより更に好ましい。なお、本明細書において、アスペクト比は、実施例に記載の方法で測定する。

[0023] [板状フィラー]

前記板状フィラーの粒径は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、 $0.2\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、前記板状フィラーの粒径は、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から $20\mu\text{m}$ 以下であり、 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $8\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記板状フィラーの粒径は、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 15\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\sim 8\mu\text{m}$ が更に好ましい。なお、本明細書において、粒径はメジアン径を意味し、実施例に記載の方法で測定する。

[0024] 前記板状フィラーの厚みは、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、 $0.02\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、前記板状フィラーの厚みは、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から 10μ

m以下であり、7 μ m以下が好ましく、5 μ m以下がより好ましく、1 μ m以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記板状フィラーの厚みは、0.01~10 μ mであり、0.02~7 μ mがより好ましく、0.05~5 μ mが更に好ましく、0.1~1 μ mがより更に好ましい。なお、本明細書において、板状フィラーの厚みは実施例に記載の方法で測定する。

[0025] 前記フィラーの配合量は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から前記重合体100質量部に対して0.01質量部以上であり、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、5質量部以上が更に好ましい。また、前記フィラーの配合量は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から前記重合体100質量部に対して200質量部以下であり、100質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましく、40質量部以下が更に好ましく、35質量部以下がより更に好ましく、30質量部以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記フィラーの配合量は、前記重合体100質量部に対して、0.01~200質量部であり、0.01~100質量部が好ましく、0.01~50質量部がより好ましく、1~40質量部が更に好ましく、2~35質量部がより更に好ましく、5~30質量部がより更に好ましい。

[0026] 前記フィラーの材質は、ガラス、セルロース、粘土鉱物、及びそれらの改質物が例示できる。これらのうち、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点からセルロースが好ましい。

[0027] 前記ガラスとしては、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から、ガラス繊維及び／又はガラスフレークが好ましく、ガラス繊維がより好ましい。

[0028] 前記セルロースとしては、セルロース繊維、セルロース繊維を機械的に微細化したセルロースナノファイバー、N-オキシル化合物を作用して得られるセルロースであるセルロースシングルナノファイバー等が例示でき、これらの中でも発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点からセルロースナノファイバー及びセルロースシングルナノファイバーからなる群より選ば

れる1種以上が好ましく、セルロースシングルナノファイバーがより好ましい。セルロースシングルナノファイバー中のカルボキシ基含有量は、安定な微細化の観点から0.1 mmol/g以上であり、0.4 mmol/g以上が好ましく、0.8 mmol/g以上がより好ましく、取り扱い性を向上させる観点から、3 mmol/g以下が好ましく、2.5 mmol/g以下がより好ましく、2.0 mmol/g以下が更に好ましい。

[0029] 前記セルロースシングルナノファイバーは、N-オキシル化合物を作用して得られるセルロース繊維である。当該セルロースシングルナノファイバーは、例えば、特開2011-140738号公報段落0026~0036、及び特開2009-197122号公報段落0012~0029に記載のセルロースシングルナノファイバーの製造方法により得ることが出来る。当該セルロースシングルナノファイバーの製造方法は、具体的には、N-オキシル化合物を用いて天然セルロース繊維を酸化して得られるカルボキシ基含有セルロース繊維から、セルロースシングルナノファイバーを製造するセルロースシングルナノファイバーの製造方法であって、前記カルボキシ基含有セルロース繊維に、アニオン性のセルロース誘導体を添加した後に、微細化処理を施す微細化工程を行う、セルロースシングルナノファイバーの製造方法である。当該製造方法によって製造されたセルロースシングルナノファイバーは、微細なため、表面積が大きく、三次元造形用可溶性材料及びサポート材中の重合体とフィラーの界面が増える。そのため、当該界面での相互作用領域が増加することにより、又はフィラー間での絡み合い、及び相互作用により、水分蒸散時の発泡及びそれに伴うサポート材の変形をより抑制できる。

[0030] 前記N-オキシル化合物は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造するために、酸化反応を効果的に進めてセルロースをより微細にする観点から、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)、4-ヒドロキシTEMPO(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)、4-アミノTEMPO(4-アミノ-2,2,6,6-

テトラメチルピペリジン-1-オキシル)、4-アセトキシTEMPO(4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)、4-カルボキシTEMPO(4-カルボキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)、4-フォスフォノオキシTEMPO(4-フォスフォノオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)からなる群より選ばれる1種以上が好ましく、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)、4-ヒドロキシTEMPO(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)からなる群より選ばれる1種以上がより好ましい。

[0031] 前記セルロースナノファイバーには酸化反応によって水酸基が酸化して生じたカルボン酸ナトリウム塩が形成されているが、塩酸や硫酸等を作用させてカルボン酸として、各種有機溶媒に分散させて用いることも可能である(Yusuke Okitaら、Biomacromolecules、12号、2011年、518-522頁)。前記のカルボン酸としたセルロースナノファイバーに、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、アンモニア、アミンなどアルカリで完全もしくは一部中和したナトリウム塩以外のカルボン酸塩の状態で使用しても良い。

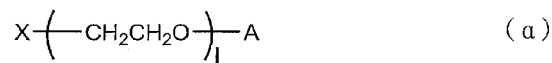
[0032] 前記粘土鉱物としては、タルク、マイカ、合成マイカ、クレー等が例示でき、これらの中でも発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点からタルク及び／又はマイカが好ましく、タルクがより好ましい。

[0033] 前記改質物としては、炭化水素基、フッ素、パーフルオロアルキル、シラン、ポリマーグラフト、及び界面活性剤からなる群より選ばれる1種以上によって表面を改質したものが例示でき、これらの中でも発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から炭化水素基及び／又はシランによって表面を改質したものが好ましく、炭化水素基で表面を改質したものがより好ましい。炭化水素基は置換基やヘテロ原子を有してもよく、さらにポリエチレンユニットやポリプロピレンユニットを有してもよい。

[0034] 前記改質物としては、三次元造形用可溶性材料中の重合体との親和性を高

め、発泡抑制の効果を高める観点から改質セルロースがより好ましい。当該改質セルロースとしては、三次元造形用可溶性材料中の重合体との親和性を高め、発泡抑制の効果を高める観点から、(i) アミノ基、カルボキシ基、水酸基を末端に有する直鎖又は分岐アルキル基、アリアル基、下記一般式 (α) で表されるポリエチレングリコールユニット、下記一般式 (β) で表されるポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール) ユニットからなる群より選ばれる1種以上をアミド結合、エステル結合、及びエーテル結合からなる群より選ばれる1種以上を介して結合させた改質セルロース、(ii) 界面活性剤をセルロースの表面に吸着及び/又はイオン結合させた改質セルロース、(iii) ラジカル重合可能なモノマーを用いる方法によって得られるポリマーや、ラクトンやジカルボン酸/ジオールから得られるポリエステル等のポリマーをグラフト重合して結合させた改質セルロース、のいずれか1種以上が挙げられる。これらの中でも(i) アミノ基、カルボキシ基、水酸基を末端に有する直鎖又は分岐アルキル基、ポリエチレングリコール基、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール) 基からなる群より選ばれる1種以上を導入した改質セルロースが好ましく、アミド結合を介して直鎖又は分岐アルキル基、ポリエチレングリコール鎖、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール) 鎖からなる群より選ばれる1種以上を導入した改質セルロースがより好ましい。なお、アミド結合を介してカルボン酸にアルキル基を修飾した改質セルロースナノファイバーの例は、特開2013-151661公報に、ポリエチレングリコールをアミド基を介してカルボン酸に修飾した改質セルロースナノファイバーの例はWO2013/07735に開示されている。

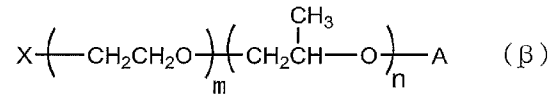
[0035] [化1]



(上記式中、Xはアミド結合又はエステル結合又はエーテル結合、Aはアル

キル基又はフェニル基又は水酸基、 l は任意の数を表す)

[0036] [化2]



(上記式中、 X はアミド結合又はエステル結合又はエーテル結合、 A はアルキル基又はフェニル基又は水酸基、 m 、 n はそれぞれ任意の数を表す)

[0037] 前記ガラス繊維及びその改質物（以下、ガラス繊維等とも称する）の繊維長は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から $0.02 \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上がより更に好ましい。また、前記ガラス繊維等の繊維長は、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から $1000 \mu\text{m}$ 以下であり、 $700 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $500 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記ガラス繊維等の繊維長は、 $0.02 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、 $0.1 \sim 700 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2 \sim 500 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ がより更に好ましい。

[0038] 前記ガラス繊維等の繊維径は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から $0.01 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、前記ガラス繊維等の繊維径は、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記ガラス繊維等の繊維径は、 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

[0039] 前記ガラス繊維等のアスペクト比は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から 20 以上が好ましく、 30 以上がより好ましく、 40 以上が更に好ましく、 50 以上がより更に好ましく、 70 以上がより更に好ましい。また、前記ガラス繊維等のアスペクト比は、同様の観点から 10000

以下が好ましく、5000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましく、500以下がより更に好ましく、300以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記ガラス繊維等のアスペクト比は、20~10000が好ましく、30~5000がより好ましく、40~1000が更に好ましく、50~500がより更に好ましく、70~300がより更に好ましい。

[0040] 前記セルロースナノファイバー及びセルロースシングルナノファイバー、並びにそれらの改質物（以下、セルロースナノファイバー等とも称する）の繊維長は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から0.02 μm 以上であり、0.1 μm 以上が好ましく、0.2 μm 以上がより好ましい。また、前記セルロースナノファイバー等の繊維長は、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から1000 μm 以下であり、500 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましく、50 μm 以下が更に好ましく、10 μm 以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記セルロースナノファイバー等の繊維長は、0.02~1000 μm であり、0.1~500 μm が好ましく、0.2~100 μm がより好ましく、0.2~50 μm が更に好ましく、0.2~10 μm がより更に好ましい。

[0041] 前記セルロースナノファイバー等の繊維径は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から0.0001 μm 以上であり、0.001 μm 以上が好ましい。また、前記セルロースナノファイバー等の繊維径は、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から20 μm 以下であり、10 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以下がより好ましく、0.05 μm 以下が更に好ましく、0.01 μm 以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記セルロースナノファイバー等の繊維径は、0.0001~20 μm であり、0.001~10 μm が好ましく、0.001~0.1 μm がより好ましく、0.001~0.05 μm が更に好ましく、0.001~0.01 μm がより更に好ましい。

[0042] 前記セルロースナノファイバー等のアスペクト比は、発泡を抑制し高精度

の三次元物体を製造する観点から20以上が好ましく、30以上がより好ましく、40以上が更に好ましく、50以上がより更に好ましく、70以上がより更に好ましい。また、前記セルロースナノファイバー等のアスペクト比は、同様の観点から10000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましく、500以下がより更に好ましく、300以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記セルロースナノファイバー等のアスペクト比は、20~10000が好ましく、30~5000がより好ましく、40~1000が更に好ましく、50~500がより更に好ましく、70~300がより更に好ましい。

[0043] 前記タルク及びマイカ、並びにそれらの改質物（以下、タルク及びマイカ等と称する）の粒径は、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から0.1 μm 以上であり、0.2 μm 以上が好ましく、0.5 μm 以上がより好ましく、1 μm 以上が更に好ましい。また、前記タルク及びマイカ等の粒径は、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から20 μm 以下であり、15 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、8 μm 以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記タルク及びマイカ等の粒径は、0.1~20 μm が好ましく、0.2~15 μm がより好ましく、0.5~10 μm がより好ましく、1~8 μm が更に好ましい。

[0044] 前記タルク及びマイカ等の厚みは、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点から0.01 μm 以上であり、0.02 μm 以上が好ましく、0.05 μm 以上がより好ましく、0.1 μm 以上が更に好ましい。また、前記タルク及びマイカ等の厚みは、3Dプリンタのノズル詰まりを防止する観点から10 μm 以下が好ましく、7 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下が更に好ましく、1 μm 以下がより更に好ましく、0.5 μm 以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記タルク及びマイカ等の厚みは、0.01~10 μm であり、0.02~7 μm がより好ましく、0.05~5 μm が更に好ましく、0.1~1 μm がより更に好ましく、0.1~0.5 μm がより更に好ましい。

[0045] [重合体]

前記重合体は、FDM方式に係る三次元造形用可溶性材料に用いられる重合体であれば特に限定なく用いることが出来るが、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点、及び3Dプリンタによる造形性の観点から、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとを有する共重合体A、又はポリビニルアルコール、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、ポリエチレングリコール、エチレングリコールプロピレングリコール共重合体、スルホン酸塩、カルボン酸塩、並びにポリエチレンオキシドユニットが導入された水溶性ポリエステル及び／又はポリアミドからなる群より選ばれる1種以上の重合体Bを含むのが好ましい。

[0046] [共重合体A]

前記共重合体Aは、下記(1)～(1V)からなる群より選ばれる少なくとも1種以上である。

(1) 下記一般式(1)で表される親水性モノマーユニットと、下記一般式(5)～(7)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20～80質量%である共重合体(以下、共重合体(1)とも称する)

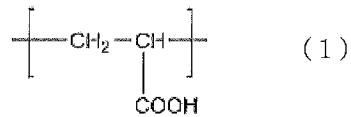
(11) 下記一般式(2)で表される親水性モノマーユニットと、下記一般式(8)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20～80質量%である共重合体(以下、共重合体(11)とも称する)

(111) 下記一般式(3)で表される親水性モノマーユニットと、下記一般式(9)で表される疎水性モノマーユニットとを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20～80質量%である共重合体(以下、共重合体(111)とも称する)

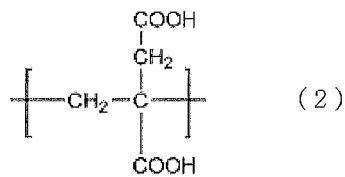
(1V) 下記一般式(4)で表される親水性モノマーユニットと、下記一

般式（５）及び（６）で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも１種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が２０～８０質量％である共重合体（以下、共重合体（ⅠⅤ）とも称する）

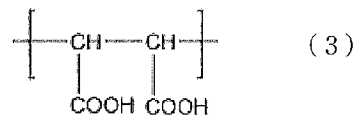
[0047] [化3]



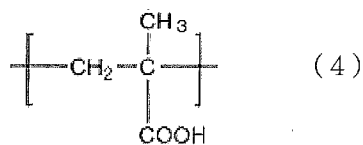
[化4]



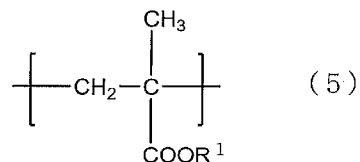
[化5]



[化6]

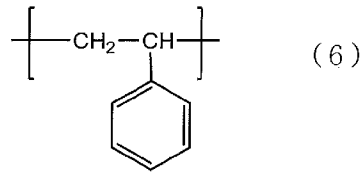


[化7]

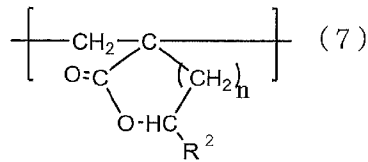


（ただし、式中、R¹は炭素数１～８の直鎖アルキル基または分岐アルキル基を示す。）

[化8]

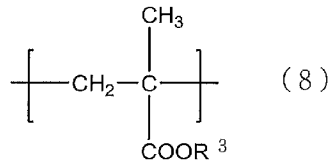


[化9]



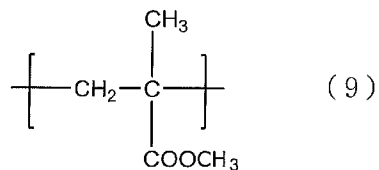
(ただし、式中、 n は1～3、 R^2 は水素またはメチル基を示す。)

[化10]



(ただし、式中、 R^3 は炭素数1又は2のアルキル基を示す。)

[化11]



[0048] [共重合体(1)]

前記共重合体(1)は、前記一般式(1)で表される親水性モノマーユニット(以下、親水性モノマーユニットAとも称する)と、前記一般式(5)～(7)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の疎水性モノマーユニット(以下、疎水性モノマーユニットAとも称する)とを有し、前記共重合体(1)中の前記親水性モノマーユニットAの含有量が20～80質量%である共重合体である。

[0049] [親水性モノマーユニットA]

前記親水性モノマーユニットAは、アクリル酸を重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0050] 前記共重合体(1)中の前記親水性モノマーユニットAの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から20質量%以上であり、22質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。また、前記共重合体(1)中の前記親水性モノマーユニットAの含有量は、三次元造形用可溶性材料及び当該三次元造形用可溶性材料を用いたサポート材の保存安定性の観点から80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体(1)中の前記親水性モノマーユニットAの含有量は、20~80質量%であり、22~60質量%が好ましく、30~55質量%がより好ましい。

[0051] [疎水性モノマーユニットA]

(一般式(5)で表されるモノマーユニット)

前記一般式(5)で表されるモノマーユニットは、それに相当するアクリル酸アルキルエステルを重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0052] 前記一般式(5)において、R¹は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、及び2-エチルヘキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。これらの中でもアルカリ水溶液への溶解速度向上の観点、及び3Dプリンタによる造形性の観点からメチル基、エチル基、及びn-ブチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上がより好ましく、メチル基及び/又はエチル基が更に好ましい。

[0053] (一般式(6)で表されるモノマーユニット)

前記一般式(6)で表されるモノマーユニットは、スチレンを重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0054] (一般式(7)で表されるモノマーユニット)

前記一般式(7)で表されるモノマーユニットは、それに相当する α -メチ

レン- γ -バレロラクトンを重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0055] 前記一般式(5)～一般式(7)で表される疎水性モノマーユニットの中では、溶解性速度向上の観点から、前記一般式(5)において、 R^1 がメチル基、エチル基、 n -ブチル基のモノマーユニット、前記一般式(6)で表されるスチレンモノマーユニットが好ましく、前記一般式(5)において、 R^1 がメチル基、エチル基のモノマーユニット、前記一般式(6)で表されるスチレンモノマーユニットがより好ましい。

[0056] 前記共重合体(1)中の前記疎水性モノマーユニットAの含有量は、三次元造形用可溶性材料及び当該三次元造形用可溶性材料を用いたサポート材の保存安定性の観点から、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上が更に好ましく、45質量%以上がより更に好ましい。また、前記共重合体(1)中の前記疎水性モノマーユニットAの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体(1)中の前記疎水性モノマーユニットAの含有量は、20～80質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましく、40～75質量%がより好ましく、45～70質量%が更に好ましい。

[0057] 前記共重合体(1)は、本実施形態に係る三次元造形用可溶性材料の効果を損なわない範囲で、前記親水性モノマーユニットA及び前記疎水性モノマーユニットA以外のモノマーユニットを含有していてもよい。前記親水性モノマーユニットA及び前記疎水性モノマーユニットA以外のモノマーユニットとしては、前記一般式(2)で表されるモノマーユニット、前記一般式(3)で表されるモノマーユニット、前記一般式(4)で表されるモノマーユニット、 α -ヒドロキシアクリル酸ユニット、ビニルアルコールユニット、アクリル酸ポリエチレングリコールエステルユニット、メタクリル酸ポリエチレングリコールユニット、メチルビニルエーテルユニット、スチレンスル

ホン酸ユニット、酢酸ビニルユニット、プロピオン酸ビニルユニット、メタクリル酸アダマンチルユニット、エチレンユニット、及びプロピレンユニットからなる群より選ばれる1種以上が例示できる。

[0058] [共重合体(11)]

前記共重合体(11)は、前記一般式(2)で表される親水性モノマーユニット(以下、親水性モノマーユニットBとも称する)と、前記一般式(8)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の疎水性モノマーユニット(以下、疎水性モノマーユニットBとも称する)とを有し、前記共重合体(11)中の前記親水性モノマーユニットBの含有量が20~80質量%である共重合体である。

[0059] [親水性モノマーユニットB]

前記親水性モノマーユニットBは、イタコン酸を重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0060] 前記共重合体(11)中の前記親水性モノマーユニットBの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から20質量%以上であり、22質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上が更に好ましい。また、前記共重合体(11)中の前記親水性モノマーユニットBの含有量は、三次元造形用可溶性材料及び当該三次元造形用可溶性材料を用いたサポート材の保存安定性の観点から80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体(11)中の前記親水性モノマーユニットBの含有量は、20~80質量%であり、22~60質量%が好ましく、30~55質量%がより好ましく、35~50質量%が更に好ましい。

[0061] [疎水性モノマーユニットB]

(一般式(8)で表されるモノマーユニット)

前記一般式(8)で表される疎水性モノマーユニットは、それに相当するアクリル酸アルキルエステルを重合することにより誘導されるモノマーユニ

ットである。

[0062] 前記一般式(8)において、R¹は、メチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上であり、これらの中でもアルカリ水溶液への溶解速度向上の観点からメチル基が好ましい。

[0063] 前記共重合体(11)中の前記疎水性モノマーユニットBの含有量は、三次元造形用可溶性材料及び当該三次元造形用可溶性材料を用いたサポート材の保存安定性の観点から、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましく、50質量%以上がより更に好ましい。また、前記共重合体(11)中の前記疎水性モノマーユニットBの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から80質量%以下が好ましく、78質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましく、65質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体(11)中の前記疎水性モノマーユニットBの含有量は、20~80質量%が好ましく、40~78質量%がより好ましく、45~70質量%が更に好ましく、50~65質量%がより好ましい。

[0064] 前記共重合体(11)は、本実施形態に係る三次元造形用可溶性材料の効果を損なわない範囲で、前記親水性モノマーユニットB及び前記疎水性モノマーユニットB以外のモノマーユニットを含有していてもよい。前記親水性モノマーユニットB及び前記疎水性モノマーユニットB以外のモノマーユニットとしては、前記一般式(1)で表されるモノマーユニット、前記一般式(3)で表されるモノマーユニット、前記一般式(4)で表されるモノマーユニット、前記一般式(5)で表される疎水性モノマーユニットでR¹が炭素数3~8の直鎖アルキル基または分岐アルキル基であるモノマーユニット、前記一般式(6)で表される疎水性モノマーユニット、前記一般式(7)で表される疎水性モノマーユニット、 α -ヒドロキシアクリル酸ユニット、ビニルアルコールユニット、アクリル酸ポリエチレングリコールエステルユニット、メタクリル酸ポリエチレングリコールユニット、メチルビニルエーテルユニット、スチレンスルホン酸ユニット、酢酸ビニルユニット、プロピオ

ン酸ビニルユニット、メタクリル酸アダマンチルユニット、エチレンユニット、及びプロピレンユニットからなる群より選ばれる1種以上が例示できる。

[0065] [共重合体(111)]

前記共重合体(111)は、前記一般式(3)で表される親水性モノマーユニット(以下、親水性モノマーユニットCとも称する)と、前記一般式(9)で表される疎水性モノマーユニット(以下、疎水性モノマーユニットCとも称する)とを有し、前記共重合体(111)中の前記親水性モノマーユニットCの含有量が20~80質量%である共重合体である。

[0066] [親水性モノマーユニットC]

前記親水性モノマーユニットCは、マレイン酸及び/又はフマル酸を重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0067] 前記共重合体(111)中の前記親水性モノマーユニットCの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から20質量%以上であり、22質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。また、前記共重合体(111)中の前記親水性モノマーユニットCの含有量は、三次元造形用可溶性材料及び当該三次元造形用可溶性材料を用いたサポート材の保存安定性の観点から80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましく、45質量%以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体(111)中の前記親水性モノマーユニットCの含有量は、20~80質量%であり、22~60質量%が好ましく、30~55質量%がより好ましく、30~50質量%が更に好ましく、30~45質量%がより更に好ましい。

[0068] [疎水性モノマーユニットC]

(一般式(9)で表されるモノマーユニット)

前記一般式(9)で表される疎水性モノマーユニットは、メタクリル酸メチルを重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0069] 前記共重合体(111)中の前記疎水性モノマーユニットCの含有量は、

三次元造形用可溶性材料及び当該三次元造形用可溶性材料を用いたサポート材の保存安定性の観点から20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましく、50質量%以上がより更に好ましく、55質量%以上がより更に好ましい。また、前記共重合体(111)中の前記疎水性モノマーユニットCの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から80質量%以下が好ましく、78質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体(111)中の前記疎水性モノマーユニットCの含有量は、20~80質量%が好ましく、40~78質量%がより好ましく、45~70質量%が更に好ましく、50~70質量%がより更に好ましく、55~70質量%がより更に好ましい。

[0070] 前記共重合体(111)は、本実施形態に係る三次元造形用可溶性材料の効果を損なわない範囲で、前記親水性モノマーユニットC及び前記疎水性モノマーユニットC以外のモノマーユニットを含有していてもよい。前記親水性モノマーユニットC及び前記疎水性モノマーユニットC以外のモノマーユニットとしては、前記一般式(1)で表されるモノマーユニット、前記一般式(2)で表されるモノマーユニット、前記一般式(4)で表されるモノマーユニット、前記一般式(5)で表される疎水性モノマーユニットでR¹が炭素数2~8の直鎖アルキル基または分岐アルキル基であるモノマーユニット、前記一般式(6)で表されるモノマーユニット、前記一般式(7)で表されるモノマーユニット、 α -ヒドロキシアクリル酸ユニット、ビニルアルコールユニット、アクリル酸ポリエチレングリコールエステルユニット、メタクリル酸ポリエチレングリコールユニット、メチルビニルエーテルユニット、スチレンスルホン酸ユニット、酢酸ビニルユニット、プロピオン酸ビニルユニット、メタクリル酸アダマンチルユニット、エチレンユニット、及びプロピレンユニットからなる群より選ばれる1種以上が例示できる。

[0071] [共重合体(1V)]

前記共重合体(1V)は、前記一般式(4)で表される親水性モノマーユ

ニット（以下、親水性モノマーユニットDとも称する）と、前記一般式（5）及び前記一般式（6）で表される疎水性モノマーユニット（以下、疎水性モノマーユニットDとも称する）からなる群より選ばれる1種以上とを有し、前記共重合体（IV）中の前記親水性モノマーユニットDの含有量が20～80質量%である共重合体である。

[0072] [親水性モノマーユニットD]

前記親水性モノマーユニットDは、メタクリル酸を重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0073] 前記共重合体（IV）中の前記親水性モノマーユニットDの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から20質量%以上であり、22質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。また、前記共重合体（IV）中の前記親水性モノマーユニットDの含有量は、三次元造形用可溶性材料及び当該三次元造形用可溶性材料を用いたサポート材の保存安定性の観点から80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体（IV）中の前記親水性モノマーユニットDの含有量は、20～80質量%であり、22～60質量%が好ましく、30～55質量%がより好ましい。

[0074] [疎水性モノマーユニットD]

（一般式（5）で表されるモノマーユニット）

前記一般式（5）で表される疎水性モノマーユニットは、それに相当するアクリル酸アルキルエステルを重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0075] 前記一般式（5）において、R¹は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、及び2-エチルヘキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましい。これらの中でもアルカリ水溶液への溶解速度向上の観点、及び3Dプリンタによる造形性の観点からメチル基、エチル基、及びn-ブチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上がより好ましく、メチル基及び／又はエチ

ル基が更に好ましい。

[0076] (一般式(6)で表されるモノマーユニット)

前記一般式(6)で表されるモノマーユニットは、スチレンを重合することにより誘導されるモノマーユニットである。

[0077] 疎水性モノマーユニットDの中では、溶解性速度向上の観点から、前記一般式(5)において、R¹がメチル基、エチル基、n-ブチル基のモノマーユニット、前記一般式(6)で表されるスチレンモノマーユニットが好ましく、前記一般式(5)において、R¹がメチル基、エチル基のモノマーユニットがより好ましい。

[0078] 前記共重合体(IV)中の前記疎水性モノマーユニットDの含有量は、三次元造形用可溶性材料及び当該三次元造形用可溶性材料を用いたサポート材の保存安定性の観点から20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましい。また、前記共重合体(IV)中の前記疎水性モノマーユニットDの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から80質量%以下が好ましく、78質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体(IV)中の前記疎水性モノマーユニットDの含有量は、20~80質量%が好ましく、40~78質量%がより好ましく、45~70質量%が更に好ましい。

[0079] 前記共重合体(IV)は、本実施形態に係る三次元造形用可溶性材料の効果を損なわない範囲で、前記親水性モノマーユニットD及び前記疎水性モノマーユニットD以外のモノマーユニットを含有していてもよい。前記親水性モノマーユニットD及び前記疎水性モノマーユニットD以外のモノマーユニットとしては、前記一般式(1)で表されるモノマーユニット、前記一般式(2)で表されるモノマーユニット、前記一般式(3)で表されるモノマーユニット、前記一般式(7)で表されるモノマーユニット、 α -ヒドロキシアクリル酸ユニット、ビニルアルコールユニット、アクリル酸ポリエチレングリコールエステルユニット、メタクリル酸ポリエチレングリコールユニッ

ト、メチルビニルエーテルユニット、スチレンスルホン酸ユニット、酢酸ビニルユニット、プロピオン酸ビニルユニット、メタクリル酸アダマンチルユニット、エチレンユニット、及びプロピレンユニットからなる群より選ばれる1種以上が例示できる。

[0080] 前記共重合体(Ⅰ)～(Ⅳ)の各ガラス転移温度は、3Dプリンタによる造形性の観点から50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、70℃以上が更に好ましく、75℃以上がより更に好ましく、85℃以上がより更に好ましく、90℃以上がより更に好ましい。また、共重合体(Ⅰ)～(Ⅳ)のガラス転移温度は、同様の観点から200℃以下が好ましく、180℃がより好ましく、160℃以下が更に好ましく、140℃以下がより更に好ましく、130℃以下がより更に好ましい。

[0081] 前記共重合体(Ⅰ)～(Ⅳ)の各重量平均分子量は、3Dプリンタによる造形性の観点から20000以上が好ましく、50000以上がより好ましく、70000以上が更に好ましい。また、前記共重合体(Ⅰ)～(Ⅳ)の各重量平均分子量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点、及び3Dプリンタによる造形性の観点から500000以下が好ましく、400000以下がより好ましく、300000以下が更に好ましく、250000以下がより更に好ましく、200000以下がより更に好ましく、150000以下がより更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体(Ⅰ)～(Ⅳ)の各重量平均分子量は、20000～500000が好ましく、20000～400000がより好ましく、50000～300000が更に好ましく、70000～250000がより更に好ましく、70000～200000がより更に好ましく、70000～150000がより更に好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量は実施例に記載の方法によって測定する。

[0082] 前記三次元造形用可溶性材料中の前記共重合体(Ⅰ)～(Ⅳ)の含有量の合計は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、

70質量%以上がより更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましい。前記三次元造形用可溶性材料中の前記共重合体(I)～(IV)の含有量の合計は、同様の観点から、98質量%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましく、90質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記三次元造形用可溶性材料中の前記共重合体(I)～(IV)の含有量の合計は、50～98質量%が好ましく、50～98質量%がより好ましく、60～98質量%が更に好ましく、70～95質量%がより更に好ましく、80～90質量%がより更に好ましい。

[0083] 前記重合体が前記共重合体Aを含有する場合において、前記三次元造形用可溶性材料は、本実施形態に係る三次元造形用可溶性材料の効果を損なわない範囲で前記共重合体A以外の重合体を含めても良い。前記共重合体A以外の重合体の例としては、前記重合体B、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉等の水溶性ポリマー、ハードセグメントとソフトセグメントからなるエラストマーであるポリエーテルエステルやポリエーテルエステルアミド、疎水性のゴムに親水性基を有するポリアクリル酸等のポリマーをグラフトさせたグラフトポリマー、シリコンにポリオキサゾリンがグラフトしたグラフトポリマー、イオン性エラストマー等の親水性の熱可塑性エラストマー；、スチレン-ブタジエン共重合体、熱可塑性エラストマー等の水不溶性ポリマーが挙げられる。

[0084] 前記三次元造形用可溶性材料が、前記共重合体A以外の重合体を含む場合、前記共重合体AのSP値と、前記共重合体A以外の重合体のSP値は、前記共重合体Aと前記共重合体A以外の重合体との相溶性の観点から、いずれもが8以上が好ましく、8.5以上がより好ましく、9以上が更に好ましい。また、前記共重合体AのSP値と、前記共重合体A以外の重合体のSP値は、同様の観点から、いずれもが13以下が好ましく、12以下がより好ましく、11.5以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体AのSP値と、前記共重合体A以外の重合体のSP値は、いずれもが8～13が好ましく、8.5～12がより好ましく、9～11.5が更に好ま

しい。なお、本明細書において、SP値とは、凝集エネルギーを ΔE 、分子容を V とすると、下記の式：

$$SP \text{ 値} = (\Delta E / V)^{1/2} \quad (\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2})$$

で定義される量を意味し、例えば、原崎勇次著、“コーティングの基礎科学”、p48、槇書店（1988）に記載されているFedorsの方法を用いて算出することができる。

[0085] 前記共重合体Aを含有する三次元造形用可溶性材料を材料とするサポート材は、アルカリ水溶液への溶解速度が大きく、三次元物体前駆体から速やかに除去することができ、三次元物体へのダメージを抑制できる。当該三次元造形用可溶性材料がこのような効果を奏する理由は定かではないが以下のよう考えられる。

[0086] 本実施形態に係る三次元造形用可溶性材料に含有される共重合体（I）～（III）は、アクリル酸、イタコン酸、及びマレイン酸（フマル酸）からなる群より選ばれる少なくともいずれか1つを親水性モノマーユニットとして有する。これらがポリマー中に組み込まれると、水への親和性が高くなり、アルカリのポリマー表面／内部への拡散が高まり、共重合体のアルカリ水溶液への溶解性をより高めることができると考えられる。また、サポート材の表面は空気との界面を形成しているため、疎水性モノマーユニットが表面に偏析する傾向がある。そのため、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとを含む共重合体において、疎水性モノマーユニットが連鎖するような共重合体では、より多くの疎水性モノマーユニットが表面に偏析すると考えられる。そのため、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットを交互共重合体のように均質に分散させることにより、サポート材表面における疎水性モノマーユニットの偏析を防ぎ、サポート材表面の親水性を高めることができると考えられる。なお、ラジカル重合で製造される共重合体中のモノマーユニットの均質性は、二種のモノマーからなる共重合体であれば、それぞれのモノマー同士のラジカル反応性比から見積もることが可能である。この反応性比はAlfreyとPriceの式（化学同人、大津隆行

ら著、「高分子合成の実験法」1972年、第8刷、192-193頁）からモノマーの共役性、電子密度を表わすモノマー固有の Q 、 e 値（Wiley、J. Brandrupら著、Polymer Handbook、Fourth Edition、Volume 1、11309-11319）を用いて計算可能である。親水性モノマー同士の間での重合速度定数（ k_{11} ）と親水性モノマーの後、疎水性モノマー（メタクリル酸アルキル）が重合する速度定数（ k_{12} ）の比（ $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ）は、アクリル酸（0.58-0.78）>イタコン酸（0.39-0.49）>（無水）マレイン酸（ ~ 0 ）となり、この数値が小さいほど親水性モノマーラジカルが疎水性モノマーと反応しやすく、親水性モノマーがより交互共重合体に近い均質な分布を有するポリマーが生成する確率が高くなる。このような観点から選択された親水性モノマー及び疎水性モノマーをラジカル重合させることにより、共重合体中の親水性モノマーユニットを疎水性モノマーユニット中に交互共重合体のように均質に分散させることができ、サポート材表面における疎水性モノマーユニットの偏析を防ぎ、サポート材表面の親水性を高めることができる。本実施形態の三次元造形用可溶性材料に含有される共重合体（I）～（III）における、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットの組み合わせは前記速度定数が小さいことから、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットは前記共重合体（I）～（III）中に均質に分散され、サポート材表面における疎水性モノマーユニットの偏析を防ぎ、サポート材表面の親水性を高めることができると考えられる。一方、より r_1 が低いイタコン酸及び（無水）マレイン酸を含む共重合体（II）及び（III）はアクリル酸よりも交互共重合性が高い構造となり、アクリル酸よりも疎水性モノマーユニット間に挟まれた親水性ユニットの連鎖が短く、また疎水性モノマーユニットの連鎖も長くなる傾向となる。そのため共重合体（II）及び（III）中の親水性ユニットは疎水性ユニットの影響を受けやすくなり、疎水性ユニットの疎水性が高くなるほど、親水性ユニットに水が接近しにくくなり、溶解率が低下するものと考えられる。そのため、前記共重合体（I）～

(111)を含有する本実施形態の三次元造形用可溶性材料を材料として得られたサポート材は、FDM方式による三次元物体の製造に適した、アルカリ水溶液への溶解速度がより大きく、三次元物体前駆体から速やかに除去することができ、三次元物体へのダメージを抑制又は低減できると考えられる。

[0087] [重合体B]

前記重合体Bは、発泡を抑制し高精度の三次元物体を製造する観点、及び3Dプリンタによる造形性の観点からポリビニルアルコール、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、ポリエチレングリコール、エチレングリコールプロピレングリコール共重合体、スルホン酸塩、カルボン酸塩、並びにポリエチレンオキシドユニットが導入された水溶性ポリエステル及び/又はポリアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリスチレンスルホン酸塩からなる群より選ばれる1種以上が好ましく、ポリビニルアルコール、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)からなる群より選ばれる1種以上がより好ましく、ポリビニルアルコールが更に好ましい。

[0088] 前記エチレングリコールプロピレングリコール共重合体(EO/PO)のEOモル%は、水又はアルカリ水溶液への溶解速度向上の観点、及び3Dプリンタによる造形性の観点から50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましい。前記エチレングリコールプロピレングリコール共重合体(EO/PO)のEOモル%は、3Dプリンタによる造形性の観点から90モル%以下が好ましく、80モル%以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、前記エチレングリコールプロピレングリコール共重合体(EO/PO)のEOモル%は、50~90モル%が好ましく、60~80モル%がより好ましい。

[0089] 前記重合体Bのガラス転移温度は、3Dプリンタによる造形性の観点から60℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく、75℃以上が更に好ましい。また、前記重合体Bのガラス転移温度は、同様の観点から160℃以下が好ましく、140℃以下がより好ましい。

- [0090] 前記重合体Bの重量平均分子量は、3Dプリンタによる造形性の観点から20000以上が好ましく、50000以上がより好ましく、70000以上が更に好ましい。また、前記重合体Bの重量平均分子量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点、及び3Dプリンタによる造形性の観点から300000以下が好ましく、250000以下がより好ましく、230000以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記重合体Bの重量平均分子量は、20000~300000が好ましく、50000~250000がより好ましく、70000~230000が更に好ましい。
- [0091] 前記重合体Bは、本実施形態の効果を損なわない範囲で、前記親水性モノマーユニット及び疎水性モノマーユニット以外のモノマーユニットを含んでも良い。前記親水性モノマーユニット及び疎水性モノマーユニット以外のモノマーユニットとしては、前記一般式(1)~(7)で表されるモノマーユニット、 α -ヒドロキシアクリル酸ユニット、ビニルアルコールユニット、アクリル酸ポリエチレングリコールエステルユニット、メタクリル酸ポリエチレングリコールユニット、メチルビニルエーテルユニット、スチレンスルホン酸ユニット、酢酸ビニルユニット、プロピオン酸ビニルユニット、メタクリル酸アダマンチルユニット、エチレンユニット、及びプロピレンユニットからなる群より選ばれる1種以上が例示できる。
- [0092] 前記三次元造形用可溶性材料中の前記重合体Bの含有量は、アルカリ水溶液への溶解速度向上の観点から30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、70質量%以上がより更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましい。前記三次元造形用可溶性材料中の前記重合体Bの含有量は、同様の観点から、98質量%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましく、90質量%以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると前記三次元造形用可溶性材料中の前記重合体Bの含有量は、30~98質量%が好ましく、50~98質量%がより好ましく、60~98質量%が更に好ましく、70~95質量%がより更に好ましく、80~90質量%がより更に好ましい。

[0093] 前記重合体が前記重合体Bを含有する場合において、前記三次元造形用可溶性材料は、本実施形態に係る三次元造形用可溶性材料の効果を損なわない範囲で前記重合体B以外の重合体を含めても良い。前記重合体B以外の重合体の例としては、前記共重合体A、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉等の水溶性ポリマー、ハードセグメントとソフトセグメントからなるエラストマーであるポリエーテルエステルやポリエーテルエステルアミド、疎水性のゴムに親水性基を有するポリアクリル酸等のポリマーをグラフトさせたグラフトポリマー、シリコーンにポリオキサゾリンがグラフトしたグラフトポリマー、イオン性エラストマー等の親水性の熱可塑性エラストマー；、スチレン-ブタジエン共重合体、熱可塑性エラストマー等の水不溶性ポリマーが挙げられる。

[0094] 前記三次元造形用可溶性材料が、前記重合体B以外の重合体を含む場合、前記重合体BのSP値と、前記重合体B以外の重合体のSP値は、前記重合体Bと前記重合体B以外の重合体との相溶性の観点から、いずれもが8以上が好ましく、8.5以上がより好ましく、9以上が更に好ましい。また、前記重合体BのSP値と、前記重合体B以外の重合体のSP値は、同様の観点から、いずれもが13以下が好ましく、12以下がより好ましく、11.5以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記重合体BのSP値と、前記重合体B以外の重合体のSP値は、いずれもが8~13が好ましく、8.5~12がより好ましく、9~11.5が更に好ましい。

[0095] [可塑剤]

前記三次元造形用可溶性材料は、3Dプリンタによる造形の際、粘度を下げて造形を容易にする観点、及びサポート材への韌性付与の観点から、可塑剤を含有するのが好ましい。

[0096] 前記可塑剤としては、3Dプリンタによる造形の際、粘度を下げて造形を容易にする観点、及びサポート材への韌性付与の観点から、ポリエステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、及びリン酸エステル系可塑剤からなる群より選ばれる1種以上が好まし

い。当該可塑剤としては、特表2008-507619号公報段落0036に例示され、特に、多価カルボン酸エステル系可塑剤としては、多価カルボン酸と、好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~6、更に好ましくは炭素数1~4のモノアルコール又はその(ポリ)オキシアルキレン付加物とのモノ、ジ又はトリエステルなどを挙げることができる。多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等を挙げることができる。モノアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及び1-ブタノールなどを挙げることができる。具体的には、コハク酸とエチレンオキサイドの平均付加モル数が2~3のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(水酸基1個あたりエチレンオキサイドを2~3モル付加)とのエステル、コハク酸とトリエチレングリコールモノメチルエーテルとのジエステル化合物、コハク酸と1,3-プロパンジオール及びメタノールのジエステルなどを挙げることができる。より具体的にはダイファティー101(アジピン酸メチルジグリコール/ベンジルアルコール1:1混合エステル、大八化学工業株式会社製、sp値10.0)及びエコラA1010(コハク酸メチルトリグリコールジエステル、花王株式会社製、sp値9.57)が例示できる。

[0097] リン酸エステル系可塑剤としては、リン酸と上記モノアルコール又はその(ポリ)オキシアルキレン付加物とのモノ、ジ又はトリエステルなどを挙げることができる。具体例としては、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、トリス(エトキシエトキシエチル)ホスフェートなどを挙げることができる。

[0098] 前記三次元造形用可溶性材料中の前記可塑剤の含有量は、3Dプリンタによる造形の際、粘度を下げて造形を容易にする観点、及びサポート材への靱性付与の観点から、前記三次元造形用可溶性材料中の重合体100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、3質量部以上が更に好ましい。前記三次元造形用可溶性材料中の前記可塑剤の含有量

は、3Dプリンタによる造形性の観点から前記三次元造形用可溶性材料中の重合体100質量部に対して、30質量部以下が好ましく、25質量部以下がより好ましく、20質量部以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記三次元造形用可溶性材料中の前記可塑剤の含有量は、前記三次元造形用可溶性材料中の重合体100質量部に対して、1~30質量部が好ましく、2~25質量部が好ましく、3~20質量部がより好ましい。

[0099] 前記三次元造形用可溶性材料が、前記可塑剤を含む場合、前記共重合体A及び重合体BのSP値と、前記可塑剤のSP値は、前記共重合体A及び重合体Bと、前記可塑剤の相溶性の観点から、いずれもが8以上が好ましく、8.5以上がより好ましく、9以上が更に好ましい。また、前記共重合体A及び重合体BのSP値と、前記可塑剤のSP値は、同様の観点から、13以下が好ましく、12以下がより好ましく、11.5以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記共重合体A及び重合体BのSP値と、前記可塑剤のSP値は、8~13が好ましく、8.5~12がより好ましく、9~11.5が更に好ましい。

[0100] 前記三次元造形用可溶性材料の形状は特に限定されず、ペレット状、粉末状、フィラメント状等が例示できるが、3Dプリンタによる造形性の観点からフィラメント状が好ましい。

[0101] 前記フィラメントの直径は、3Dプリンタによる造形性の観点、三次元物体の制度向上の観点から0.5mm以上が好ましく、1.0mm以上がより好ましい。また、前記フィラメントの直径は、3Dプリンタによる造形性の観点、三次元物体の制度向上の観点から3.0mm以下が好ましく、2.0mm以下がより好ましく、1.8mm以下が更に好ましい。

[0102] 前記三次元造形用可溶性材料のガラス転移温度は、3Dプリンタによる造形性の観点から60℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく、75℃以上が更に好ましい。また、前記三次元造形用可溶性材料のガラス転移温度は、同様の観点から200℃以下が好ましく、160℃以下がより好ましく、140℃以下が更に好ましい。

[0103] 前記三次元造形用可溶性材料は、本実施形態の効果を損なわない範囲で前記繊維状フィラー及び前記板状フィラー以外の他の成分を含有していても良い。当該他の成分の例としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、黒鉛、カーボンブラック、ウォラストナイト、マイカ、アルミナ、シリカ、カオリン、ウイスキー、炭化珪素等の充填材が挙げられる。

[0104] 前記三次元造形用可溶性材料は、公知の手法により製造することができ、例えば、重合体とフィラーとを溶融混練する手法、ポリマー溶液及び分散液にフィラーを分散させ、乾燥又は重合体の貧溶媒を用いて析出させる手法、重合体合成時（重合時）にモノマー（溶液、分散液）にフィラーを添加、分散させて重合を行う手法が挙げられる。

[0105] <三次元物体の製造方法>

本実施形態の三次元物体の製造方法は、三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程、及び当該三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び／又は水に接触させ、サポート材を除去するサポート材除去工程を有する、熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法であって、前記サポート材の材料が、前記三次元造形用可溶性材料である。当該三次元物体の製造方法によれば、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物体の製造に用いても、発泡を抑制し、三次元物体の精度低下を抑制することができる。当該三次元物体の製造方法がこの様な効果を奏する理由は定かでないが、前記三次元造形用可溶性材料が効果を奏する理由と同様の理由が考えられる。

[0106] [三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程]

三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程は、前記サポート材の材料が前記三次元造形用可溶性材料である点を除けば、公知の熱溶融積層方式の3Dプリンタによる三次元物体の製造方法における三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程を利用することができる。

[0107] 三次元物体の材料である造形材は、従来のFDM方式の三次元物体の製造

方法に造形材として用いられる樹脂であれば特に限定なく用いることが出来る。当該造形材としては、ABS樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びポリフェニルサルフォン樹脂等の熱可塑性樹脂が例示でき、これらの中でも3Dプリンタによる造形性の観点からABS樹脂及び／又はポリ乳酸樹脂がより好ましく、ABS樹脂が更に好ましい。

[0108] [三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び／又は水に接触させ、サポート材を除去するサポート材除去工程]

前記サポート材除去工程において、サポート材の除去は三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び／又は水に接触させることによって行われる。三次元物体前駆体をアルカリ水溶液に接触させる手法は、コストの観点、及び作業の容易さの観点から、三次元物体前駆体をアルカリ水溶液に浸漬させる手法が好ましい。サポート材の除去性を向上させる観点から、浸漬中に超音波を照射し、サポート材の溶解を促すこともできる。

[0109] [アルカリ水溶液]

前記三次元造形用可溶性材料において共重合体Aを含む場合、カルボン酸が導入されているため、当該三次元造形用可溶性材料を造形して得られたサポート材は、アルカリ剤で中和することによりアルカリ水溶液に溶解する。

[0110] 前記アルカリ水溶液は、アルカリ剤を溶解させた水溶液である。前記アルカリ剤は、サポート材の溶解性の観点から水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、アミンからなる群より選ばれる1種以上が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムからなる群より選ばれる1種以上がより好ましい。

[0111] 前記アルカリ水溶液のpHは、サポート材の溶解性の観点から10以上が好ましく、11以上がより好ましい。また、前記アルカリ水溶液のpHは、造形材へのダメージ抑制又は低減の観点から14以下が好ましく、13以下がより好ましい。これらの観点を総合すると、前記アルカリ水溶液のpHは、10～14が好ましく、10～13がより好ましく、11～13が更に好ましい。

[0112] 前記アルカリ水溶液及び／又は水は、サポート材の溶解性を損なわない範囲で、更に他の成分を含んでも良い。当該他の成分としては、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性ポリマーが挙げられる。

[0113] 前記アルカリ水溶液及び／又は水の使用量は、サポート材の溶解性の観点から当該サポート材に対して10質量倍以上が好ましく、20質量倍以上がより好ましい。前記アルカリ水溶液の使用量は、作業性の観点から当該サポート材に対して10000質量倍以下が好ましく、5000質量倍以下がより好ましく、1000質量倍以下が更に好ましく、100質量倍以下が更に好ましい。

[0114] 前記三次元造形用可溶性材料をアルカリ水溶液及び／又は水に接触させる時間は、サポート材の除去性の観点から5分以上が好ましい。また、前記三次元造形用可溶性材料をアルカリ水溶液に接触させる時間は、長時間アルカリ水溶液を浸漬することによって三次元物体が受けるダメージを軽減する観点から180分以下が好ましく、120分以下がより好ましく、90分以下が更に好ましい。これらの観点を総合すると、前記三次元造形用可溶性材料をアルカリ水溶液に接触させる時間は、5～180分が好ましく、5～120分がより好ましく、5～90分が更に好ましい。

[0115] <サポート材>

本実施形態のサポート材は、熱熔融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材であって、少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、前記フィラーは分散されており、前記フィラーが、繊維長0.1～1000 μm 、繊維径0.001～20 μm の繊維状フィラー、及び／又は粒径0.1～20 μm 、厚み0.01～10 μm の板状フィラーであり、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01～200質量部である。当該サポート材は、高湿度下に暴露された後に3Dプリンタによる三次元物体の製造に用いても、発泡を抑制し、三次元物体の精度低下を抑制することができる。当該サポート材がこの様な効果を奏する理由は定かでない

が、前記三次元造形用可溶性材料が効果を奏する理由と同様の理由が考えられる。サポート材に含まれる成分としては、前記三次元造形用可溶性材料に含まれる成分と同様のものが好ましい。

[0116] 上述した実施形態に関し、本明細書は更に以下の組成物、及び製造方法を開示する。

[0117] <1>熱溶解積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材の材料として用いられる三次元造形用可溶性材料であって、少なくとも1種以上の重・BR>≡フと、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、前記フィラーが、繊維長 0.02~1000 μm、繊維径0.0001~20 μmの繊維状フィラー、及び/又は粒径0.1~20 μm、厚み0.01~10 μmの板状フィラーであり、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である、三次元造形用可溶性材料。

<2>前記繊維状フィラーの繊維長が、0.02 μm以上であり、0.1 μm以上が好ましく、0.2 μm以上がより好ましく、1000 μm以下であり、500 μm以下が好ましく、100 μm以下がより好ましく、50 μm以下が更に好ましく、10 μm以下がより更に好ましく、5 μm以下がより更に好ましく、0.02~1000 μmであり、0.1~500 μmが好ましく、0.2~100 μmがより好ましく、0.2~50 μmが更に好ましく、0.2~10 μmがより更に好ましく、0.2~5 μmがより更に好ましい前記<1>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<3>前記繊維状フィラーの繊維径が、0.0001 μm以上であり、0.001 μm以上が好ましく、20 μm以下であり、10 μm以下が好ましく、0.1 μm以下がより好ましく、0.05 μm以下が更に好ましく、0.01 μm以下がより更に好ましく、0.0001~20 μmであり、0.001~10 μmが好ましく、0.001~0.1 μmがより好ましく、0.001~0.05 μmが更に好ましく、0.001~0.01 μmがより更に好ましい前記<1>又は<2>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<4>前記繊維状フィラーのアスペクト比が、20以上が好ましく、30以上がより好ましく、40以上が更に好ましく、50以上がより更に好ましく、70以上がより更に好ましく、10000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましく、500以下がより更に好ましく、300以下がより更に好ましく、20~10000が好ましく、30~5000がより好ましく、40~1000が更に好ましく、50~500がより更に好ましく、70~300がより更に好ましい前記<1>~<3>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<5>前記板状フィラーの粒径が、0.1 μm 以上であり、0.2 μm 以上が好ましく、0.5 μm 以上がより好ましく、1 μm 以上が更に好ましく、20 μm 以下であり、15 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、8 μm 以下が更に好ましく、0.1~20 μm が好ましく、0.2~15 μm がより好ましく、0.5~10 μm がより好ましく、1~8 μm が更に好ましい前記<1>~<4>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<6>前記板状フィラーの厚みが、0.01 μm 以上であり、0.02 μm 以上が好ましく、0.05 μm 以上がより好ましく、0.1 μm 以上が更に好ましく、10 μm 以下であり、7 μm 以下が好ましく、5 μm 以下がより好ましく、1 μm 以下が更に好ましく、0.01~10 μm であり、0.02~7 μm がより好ましく、0.05~5 μm が更に好ましく、0.1~1 μm がより更に好ましい前記<1>~<5>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<7>前記フィラーの配合量が、前記重合体100質量部に対して0.01質量部以上であり、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、5質量部以上が更に好ましく、200質量部以下であり、100質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましく、40質量部以下が更に好ましく、35質量部以下がより更に好ましく、30質量部以下がより更に好ましく、0.01~200質量部であり、0.01~100質量部が好ましく

、0.01～50質量部がより好ましく、1～40質量部が更に好ましく、2～35質量部がより更に好ましく、5～30質量部がより更に好ましい前記<1>～<6>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<8>前記フィラーが、ガラス、セルロース、粘土鉱物、及びその改質物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましい、セルロースがより好ましい前記<1>～<7>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<9>前記ガラスが、ガラス繊維及び／又はガラスフレークが好ましく、ガラス繊維がより好ましい前記<8>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<10>前記セルロースが、セルロース繊維、セルロース繊維を機械的に微細化したセルロースナノファイバー、N-オキシル化合物を作用して得られるセルロースであるセルロースシングルナノファイバーからなる群より選ばれる1種以上が好ましく、セルロースナノファイバー及びセルロースシングルナノファイバーからなる群より選ばれる1種以上がより好ましく、セルロースシングルナノファイバーが更に好ましい前記<8>又は<9>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<11>前記セルロースシングルナノファイバー中のカルボキシ基含有量が、0.1mmol/g以上であり、0.4mmol/g以上が好ましく、0.8mmol/g以上がより好ましく、3mmol/g以下が好ましく、2.5mmol/g以下がより好ましく、2.0mmol/g以下が更に好ましい前記<10>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<12>前記粘土鉱物が、タルク、マイカ、合成マイカ、クレーからなる群より選ばれる1種以上が好ましく、タルク及び／又はマイカがより好ましく、タルクが更に好ましい前記<8>～<11>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<13>前記改質物が、炭化水素基、フッ素、パーフルオロアルキル、シラン、ポリマーグラフト、及び界面活性剤からなる群より選ばれる1種以上によって表面を改質されたものであり、炭化水素基及び／又はシランによって表面を改質したものが好ましく、炭化水素基で表面を改質したものがより好

ましい前記<8>~<12>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。
<14>前記改質物が改質セルロースである前記<8>~<13>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<15>前記ガラス繊維及びその改質物の繊維長は、 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上がより更に好ましく、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $700\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $500\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $0.02\sim 1000\ \mu\text{m}$ であり、 $0.1\sim 700\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 500\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ がより更に好ましい前記<9>~<14>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<16>前記ガラス繊維及びその改質物の繊維径が、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.01\sim 20\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ が更に好ましい前記<9>~<15>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<17>前記ガラス繊維及びその改質物のアスペクト比が、 20 以上が好ましく、 30 以上がより好ましく、 40 以上が更に好ましく、 50 以上がより更に好ましく、 70 以上がより更に好ましく、 10000 以下が好ましく、 5000 以下がより好ましく、 1000 以下が更に好ましく、 500 以下がより更に好ましく、 300 以下がより更に好ましく、 $20\sim 10000$ が好ましく、 $30\sim 5000$ がより好ましく、 $40\sim 1000$ が更に好ましく、 $50\sim 500$ がより更に好ましく、 $70\sim 300$ がより更に好ましい前記<9>~<16>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<18>前記セルロースナノファイバー及びセルロースシングルナノファイバー、並びにそれらの改質物の繊維長は、 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上であり、 0.1

μm 以上が好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $500\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $0.02\sim 1000\ \mu\text{m}$ であり、 $0.1\sim 500\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 100\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2\sim 50\ \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.2\sim 10\ \mu\text{m}$ がより更に好ましい前記<10>~<17>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<19>前記セルロースナノファイバー及びセルロースシングルナノファイバー、並びにそれらの改質物の繊維径が、 $0.0001\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $0.0001\sim 20\ \mu\text{m}$ であり、 $0.001\sim 10\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.001\sim 0.1\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.001\sim 0.05\ \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.001\sim 0.01\ \mu\text{m}$ がより更に好ましい前記<10>~<18>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<20>前記セルロースナノファイバー及びセルロースシングルナノファイバー、並びにそれらの改質物のアスペクト比が、 20 以上が好ましく、 30 以上がより好ましく、 40 以上が更に好ましく、 50 以上がより更に好ましく、 70 以上がより更に好ましく、 10000 以下が好ましく、 5000 以下がより好ましく、 1000 以下が更に好ましく、 500 以下がより更に好ましく、 300 以下がより更に好ましく、 $20\sim 10000$ が好ましく、 $30\sim 5000$ がより好ましく、 $40\sim 1000$ が更に好ましく、 $50\sim 500$ がより更に好ましく、 $70\sim 300$ がより更に好ましい前記<10>~<19>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<21>前記タルク及びマイカ、並びにそれらの改質物の粒径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $15\ \mu\text{m}$ 以下が好まし

く、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 15\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1\sim 8\ \mu\text{m}$ が更に好ましい前記<12>~<20>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<22>前記タルク及びマイカ、並びにそれらの改質物の厚みが、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $0.01\sim 10\ \mu\text{m}$ であり、 $0.02\sim 7\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05\sim 5\ \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ がより更に好ましく、 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ がより更に好ましい前記<12>~<21>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<23>前記重合体が、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとを有する共重合体A、又はポリビニルアルコール、ポリ(2-エチルー2-オキサゾリン)、ポリエチレングリコール、エチレングリコールプロピレングリコール共重合体、スルホン酸塩、カルボン酸塩、並びにポリエチレンオキシドユニットが導入された水溶性ポリエステル及び／又はポリアミドからなる群より選ばれる1種以上の重合体Bを含み、前記共重合体Aが、下記(1)~(1V)からなる群より選ばれる少なくとも1種以上である、前記<1>~<22>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

(1) 前記一般式(1)で表される親水性モノマーユニットと、前記一般式(5)~(7)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20~80質量%である共重合体(1)

(11) 前記一般式(2)で表される親水性モノマーユニットと、前記一般式(8)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20~80質量%である共重合体(11)

(111) 前記一般式(3)で表される親水性モノマーユニットと、前記一般式(9)で表される疎水性モノマーユニットとを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20~80質量%である共重合体

(1V) 前記一般式(4)で表される親水性モノマーユニットと、前記一般式(5)~(6)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20~80質量%である共重合体(111)

<24> 前記共重合体(1)中の前記一般式(1)で表される親水性モノマーユニットの含有量が、20質量%以上であり、22質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、20~80質量%であり、22~60質量%が好ましく、30~55質量%がより好ましい前記<1>~<23>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<25> 前記一般式(5)において、R¹は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、及び2-エチルヘキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上が好ましく、メチル基、エチル基、及びn-ブチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上がより好ましく、メチル基及び/又はエチル基が更に好ましい前記<23>又は<24>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<26> 前記一般式(5)~一般式(7)で表される疎水性モノマーユニットの中では、前記一般式(5)において、R¹がメチル基、エチル基、n-ブチル基のモノマーユニット、前記一般式(6)で表されるスチレンモノマーユニットが好ましく、前記一般式(5)において、R¹がメチル基、エチル基のモノマーユニット、前記一般式(6)で表されるスチレンモノマーユニットがより好ましい前記<23>~<25>いずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<27> 前記共重合体(1)中の前記一般式(5)~(7)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の含有量の

合計が、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上が更に好ましく、45質量%以上がより更に好ましく、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましく、20～80質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましく、40～75質量%がより好ましく、45～70質量%が更に好ましい前記<23>～<26>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<28>前記共重合体(11)中の前記一般式(2)で表される親水性モノマーユニットの含有量が、20質量%以上であり、22質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上が更に好ましく、80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましく、20～80質量%であり、22～60質量%が好ましく、30～55質量%がより好ましく、35～50質量%が更に好ましい前記<23>～<27>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<29>前記一般式(8)において、R¹は、メチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上であり、これらの中でもアルカリ水溶液への溶解速度向上の観点からメチル基が好ましい前記<23>～<28>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<30>前記共重合体(11)中の、前記一般式(8)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の含有量の合計が、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましく、50質量%以上がより更に好ましく、80質量%以下が好ましく、78質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましく、65質量%以下が更に好ましく、20～80質量%が好ましく、40～78質量%がより好ましく、45～70質量%が更に好ましく、50～65質量%がより好ましい前記<23>～<29>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<31>前記共重合体(111)中の前記一般式(3)で表される親水性モ

ノマーユニットの含有量が、20質量%以上であり、22質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましく、45質量%以下がより更に好ましく、20~80質量%であり、22~60質量%が好ましく、30~55質量%がより好ましく、30~50質量%が更に好ましく、30~45質量%がより更に好ましい前記<23>~<30>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<32>前記共重合体(III)中の一般式(9)で表される疎水性モノマーユニットの含有量が、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましく、50質量%以上がより更に好ましく、55質量%以上がより更に好ましく、80質量%以下が好ましく、78質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましく、20~80質量%が好ましく、40~78質量%がより好ましく、45~70質量%が更に好ましく、50~70質量%がより更に好ましく、55~70質量%がより更に好ましい前記<23>~<31>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<33>前記共重合体(IV)中の前記一般式(4)で表される親水性モノマーユニットの含有量が、20質量%以上であり、22質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、80質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、20~80質量%であり、22~60質量%が好ましく、30~55質量%がより好ましい前記<23>~<32>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<34>前記一般式(5)及び前記一般式(6)で表される疎水性モノマーユニットは、前記一般式(5)において、R¹がメチル基、エチル基、n-ブチル基のモノマーユニット、前記一般式(6)で表されるスチレンモノマーユニットが好ましく、前記一般式(5)において、R¹がメチル基、エチル基のモノマーユニットがより好ましい前記<23>~<33>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<35>前記共重合体(ⅠⅤ)中の前記一般式(5)~(6)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の含有量の合計が、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましく、80質量%以下が好ましく、78質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましく、20~80質量%が好ましく、40~78質量%がより好ましく、45~70質量%が更に好ましい前記<23>~<34>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<36>前記共重合体(Ⅰ)~(ⅠⅤ)の各ガラス転移温度が、50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、70℃以上が更に好ましく、75℃以上がより更に好ましく、85℃以上がより更に好ましく、90℃以上がより更に好ましく、200℃以下が好ましく、180℃がより好ましく、160℃以下が更に好ましく、140℃以下がより更に好ましく、130℃以下がより更に好ましい前記<23>~<35>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<37>前記共重合体(Ⅰ)~(ⅠⅤ)の各重量平均分子量が、20000以上が好ましく、50000以上がより好ましく、70000以上が更に好ましく、500000以下が好ましく、400000以下がより好ましく、300000以下が更に好ましく、250000以下がより更に好ましく、200000以下がより更に好ましく、150000以下がより更に好ましく、20000~500000が好ましく、20000~400000がより好ましく、50000~300000が更に好ましく、70000~250000がより更に好ましく、70000~200000がより更に好ましく、70000~150000がより更に好ましい前記<23>~<36>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<38>前記三次元造形用可溶性材料中の前記共重合体(Ⅰ)~(ⅠⅤ)の含有量の合計が、30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、70質量%以上がより更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましく、98質量%以下が好ましく、95質量

%以下がより好ましく、90質量%以下が更に好ましく、50~98質量%が好ましく、50~98質量%がより好ましく、60~98質量%が更に好ましく、70~95質量%がより更に好ましく、80~90質量%がより更に好ましい前記<23>~<37>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<39>前記重合体Bが、ポリビニルアルコール、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、ポリエチレングリコール、エチレングリコールプロピレングリコール共重合体、スルホン酸塩、カルボン酸塩、並びにポリエチレンオキシドユニットが導入された水溶性ポリエステル及び/又はポリアミド、ポリメチルビニルエーテル、ポリスチレンスルホン酸塩からなる群より選ばれる1種以上が好ましく、ポリビニルアルコール、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)からなる群より選ばれる1種以上がより好ましく、ポリビニルアルコールが更に好ましい前記<23>~<38>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<40>前記重合体Bのガラス転移温度が、60℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく、75℃以上が更に好ましく、160℃以下が好ましく、140℃以下がより好ましい前記<23>~<39>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<41>前記重合体Bの重量平均分子量が、20000以上が好ましく、50000以上がより好ましく、70000以上が更に好ましく300000以下が好ましく、250000以下がより好ましく、230000以下が更に好ましく、20000~300000が好ましく、50000~250000がより好ましく、70000~230000が更に好ましい前記<23>~<40>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<42>前記三次元造形用可溶性材料中の前記重合体Bの含有量が、30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、70質量%以上がより更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましく、98質量%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましく、

90質量%以下が更に好ましく、30～98質量%が好ましく、50～98質量%がより好ましく、60～98質量%が更に好ましく、70～95質量%がより更に好ましく、80～90質量%がより更に好ましい前記<23>～<41>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<43>前記三次元造形用可溶性材料が、可塑剤を含有する前記<1>～<42>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<44>前記可塑剤が、ポリエステル系可塑剤、多価アルコールエステル系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、及びリン酸エステル系可塑剤からなる群より選ばれる1種以上が好ましい前記<43>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<45>前記三次元造形用可溶性材料中の前記可塑剤の含有量が、前記三次元造形用可溶性材料中の共重合体100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、3質量部以上が更に好ましく、30質量部以下が好ましく、25質量部以下がより好ましく、20質量部以下が更に好ましく、1～30質量部が好ましく、2～25質量部がより好ましく、3～20質量部が更に好ましい前記<43>又は<44>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<46>前記三次元造形用可溶性材料が、ペレット状、粉末状、フィラメント状が好ましく、フィラメント状がより好ましい前記<43>～<45>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<47>前記フィラメントの直径が、0.5mm以上が好ましく、1.0mm以上がより好ましく、3.0mm以下が好ましく、2.0mm以下がより好ましく、1.8mm以下が更に好ましい前記<46>に記載の三次元造形用可溶性材料。

<48>前記三次元造形用可溶性材料のガラス転移温度が、60℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましく、75℃以上が更に好ましく、200℃以下が好ましく、160℃以下がより好ましく、140℃以下が更に好ましい前記<1>～<47>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料。

<49>三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程、及び当該三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び／又は水に接触させ、サポート材を除去するサポート材除去工程を有する、熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法であって、前記サポート材の材料が、前記<1>～<48>のいずれかに記載の三次元造形用可溶性材料である、三次元物体の製造方法。

<50>前記三次元物体の材料である造形材が、ABS樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びポリフェニルサルフォン樹脂からなる群より選ばれる1種以上が好ましく、ABS樹脂及び／又はポリ乳酸樹脂がより好ましく、ABS樹脂が更に好ましい<49>に記載の三次元物体の製造方法。

<51>前記サポート材除去工程において、三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び／又は水に接触させる手法が、三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び／又は水に浸漬させる手法が好ましく、当該浸漬中に超音波を照射し、サポート材の溶解を促すことがより好ましい<49>又は<50>に記載の三次元物体の製造方法。

<52>前記アルカリ水溶液のpHが、10以上が好ましく、11以上がより好ましく、14以下が好ましく、13以下がより好ましく、10～14が好ましく、10～13がより好ましく、11～13が更に好ましい<49>～<51>いずれかに記載の三次元物体の製造方法。

<53>前記三次元造形用可溶性材料をアルカリ水溶液及び／又は水に浸漬させる時間が、5分以上が好ましく、180分以下が好ましく、120分以下がより好ましく、90分以下が更に好ましく、5～180分が好ましく、5～120分がより好ましく、5～90分が更に好ましい<49>～<52>のいずれかに記載の三次元物体の製造方法。

<54>熱溶融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材であって、前記<1>～<48>に記載の三次元造形用可溶性材料に用いられる重合体と、前記<1>～<48>

>に記載の三次元造形用可溶性材料に用いられるフィラーとを含有し、前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である、サポート材。

<55>前記三次元物体が、前記<49>~<53>のいずれかに記載の三次元物体の製造方法により製造された前記<54>に記載のサポート材。

<56>前記<1>~<48>に記載の三次元造形用可溶性材料のサポート材の材料としての使用。

実施例

[0118] <評価方法>

[分子量及び分子量分布]

下記条件により、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法を用いて標準ポリスチレンから校正曲線を作成し、重量平均分子量(Mw)を求めた。

(測定条件)

装置：HLC-8320 GPC (東ソー株式会社、検出器一体型)

カラム： α -M \times 2本 (東ソー株式会社製、7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液：60mmol/l リン酸+50mmol/l 臭素化リチウムジメチルホルムアミド溶液

流量：1.0ml/min

カラム温度：40℃

検出器：RI 検出器

標準物質：ポリスチレン

[0119] [ガラス転移温度]

前記非晶状態の膜の一部を切り取り5~10mg精秤し、アルミパンに封入後、DSC装置(セイコーインスツル株式会社製DSC7020)を用い、25℃から250℃まで10℃/minで昇温させ後、急速に25℃まで冷却した。再び10℃/minで250℃まで昇温させて得られたDSC曲線より、ガラス転移温度(℃)を求めた。

[0120] [親水性ユニット含有量]

プロトンNMR測定により、親水性ユニット含有量を計算した。

[0121] [繊維状フィラーの繊維径及び繊維長、並びに板状フィラーの厚み]

固形分濃度で0.0001質量%の繊維状フィラーに水を加えて分散液を調製し、該分散液を、マイカ（雲母）上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子力間顕微鏡（AFM、Nanoscope III Tapping mode AFM、Digital Instrument社製、プローブはナノセンサーズ社製Point Probe（NCH）を使用）を用いて、該観察試料中の繊維状フィラーの繊維高さを測定する。そして、繊維状フィラーが確認できる顕微鏡画像において、繊維状フィラーを5本以上抽出し、それらの繊維高さから平均繊維径を、長さから繊維長を算出する。板状フィラーの厚みは、電界放出型走査電子顕微鏡（日立製作所社製、FE-SEM S-4000）により撮影した倍率3000~6000のSEM像から板状と確認できるフィラーを10以上抽出し、その厚みを測定し、平均値を算出した。

[0122] [繊維状フィラーのアスペクト比]

繊維状フィラーの繊維長を繊維径で除することで求めた。

[0123] [粒子径]

平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置「LA-920」（株式会社堀場製作所製）を用いて測定した。粒径測定前に試料を超音波で1分間処理し、試料の分散媒体としてエタノールを用い、体積基準のメジアン径を温度25℃にて測定した。

[0124] <フィラーの合成>

[合成例1：セルロース・シングル・ナノファイバー（CSNF）]

針葉樹の漂白クラフトパルプ繊維3gを297gのイオン交換水で十分攪拌後、パルプ質量の3gに対し、TEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル：アルドリッチ社製）1.25wt%、5%次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬社製）14.2wt%、臭化ナトリウム（和

光純薬社製) 12.5 wt %をこの順で添加し、pHスタッドを用い、0.5 M水酸化ナトリウム (和光純薬社製) を滴下し、pHを10.5、温度を20°Cに保持し、酸化反応を60分間行い、酸化パルプ (CSNF (1)) を得た。次に、酸化パルプをイオン交換水にて十分に洗浄し、脱水処理後、23°Cの雰囲気下で自然乾燥した。その後、酸化パルプの0.75 gとイオン交換水74.25 gをミキサーにて10分間攪拌することにより、繊維の微細処理を行い、半透明のCSNF (1) 懸濁液を得た。得られた分散液中のCSNF (1) 量 (固形分濃度) は、1.0 wt %であった。このCSNF (1) の繊維長は0.5 μ m、アスペクト比は220、カルボキシ基含有量は1.6 mmol/gであった。また、繊維長の異なる針葉樹の漂白クラフトパルプを用い、上記の方法で酸化反応を行ったところ、繊維長0.3 μ m、アスペクト比75のCSNF (2) 懸濁液 (濃度 = 1.0 wt %) を得た。

[0125] [合成例2 : 酸型CSNF]

前記合成例1で得られたCSNF (1) 懸濁液に1 N 塩酸を添加、攪拌し、CSNF (1) に生成したカルボン酸をプロトン化した。プロトン化したCSNF (1) 懸濁液にジメチルスルホキシド (DMF) を加えて混合し、ろ過を行った。ろ取された固形物に再びDMFを加えてろ過を繰り返し、DMFへの溶媒置換を行った。得られた酸型CSNF DMF懸濁液は3.2 wt %の固形分を有していた。

[0126] <重合体の合成>

[合成例3 : ポリマー1]

2本の滴下ロート、冷却管、温度計、攪拌羽を備えた内容量3リットルのガラス製反応器にアセトン150 g、エタノール150 gを仕込み、30分間窒素バブリングを行った後、60°Cまで昇温した。ついで、下記の配合1と配合2をそれぞれ60分で滴下した。その後60°Cで保持し、5時間重合反応を継続した。エバポレーションにより溶媒を除去した後、60°C真空乾燥機で一晩乾燥してポリマー1を得た。得られたポリマーの重量平均分子量

はMw 105000、ガラス転移温度は115℃であった。また、ポリマー中のアクリル酸ユニット含有量は37wt%であった。

・配合1：アクリル酸(関東化学株式会社製)200g、メタクリル酸メチル(和光純薬株式会社製)300g、アセトン250g、エタノール250g

・配合2：V-65B(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、和光純薬株式会社製)7.17g、アセトン100g、エタノール100g

[0127] [合成例4：ポリマー2]

合成例3において、配合1を配合3に、配合2を配合4に、重合温度を70℃に変更した以外は同様にしてポリマー2を得た。ポリマーの重量平均分子量はMw 57800、ガラス転移温度は115℃であった。また、ポリマー中のアクリル酸ユニット含有量は39wt%であった。

・配合3：アクリル酸(関東化学株式会社製)120g、メタクリル酸メチル(和光純薬株式会社製)180g、アセトン150g、エタノール150g

・配合4：V-65B(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、和光純薬株式会社製)4.30g、アセトン60g、エタノール60g

[0128] 実施例、比較例に用いた重合体、及びフィラーを以下に示す。

・CNF：セルロース・ナノファイバー、BiNFies(スギノマシン社製、比表面積=100~200(m²/g))

・タルク：タルク、MICRO ACE P-6(日本タルク株式会社製、見掛け密度(JIS-K5101)=0.13(g/ml)、比表面積(BET法)=10.5(m²/g))

・PVA：ポリビニルアルコール、クラレポパール117(クラレ製、数平均分子量：75000)

[0129] <膜の調整>

[膜1の調整]

前記ポリマー1をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ、前記ポリマー1の含有量が2.8wt%のDMF溶液(以下、前記ポリマー1の2.

8%DMF溶液)を調製した。この溶液101gと前記合成例2で得られた酸型CSNF(固形分3.2wt%)のDMF溶液19gを高圧ホモジナイザー(吉田機械興業社製、Nanomizer System NMII)にて混合し、高粘度の溶液が得られた。この溶液をテフロン(登録商標)シャーレに展開し、100℃の真空乾燥機で一晩乾燥し、フィラーを配合した約0.25mm厚の乾燥膜(膜1)を得た。

[0130] [膜2の調整]

酸型CSNF(固形分3.2wt%)のDMF溶液量を8.5gにして行った以外は膜1の調製と同様にしてフィラーを配合した膜2を調整した。

[0131] [膜3の調整]

ポリマー1の2.8wt%DMF溶液を20g、CNFの水分散液(固形分3.0wt%)5.9gを混合し、超音波照射を20分行い、ポリマー溶液にCNFを分散させた。この溶液をテフロン(登録商標)シャーレに展開し、100℃の真空乾燥機で一晩乾燥し、フィラーを配合した約0.25mm厚の乾燥膜(膜3)を得た。

[0132] [膜4の調整]

ポリマー1の2.8wt%DMF溶液を20g、タルク0.126gを混合し、超音波照射を20分行い、ポリマー溶液にタルクを分散させた。この溶液をテフロン(登録商標)シャーレに展開し、100℃の真空乾燥機で一晩乾燥し、フィラーを配合した約0.25mm厚の乾燥膜(膜4)を得た。

[0133] [膜5の調整]

攪拌翼を備え付けたフラスコに水を入れ、攪拌しながらPVAを分散させた。その分散液を攪拌しながら90℃以上に昇温してPVAを溶解させ4wt%のPVA水溶液を得た。調製された4wt%PVAの水溶液に対しCSNF(1)懸濁液が20部となる比率で混合し、超音波分散後、この混合液をシャーレに展開した。40℃で一日乾燥した後、50℃で真空乾燥を2日以上行い、厚さ0.2mmの乾燥膜(膜5)を得た。

[0134] [膜6の調整]

攪拌翼を備え付けたフラスコに水を入れ、攪拌しながらPVAを分散させた。その分散液を攪拌しながら90℃以上に昇温してPVAを溶解させ4wt%のPVA水溶液を得た。調製された4wt%PVAの水溶液に対しCSNF(2)懸濁液が10部となる比率で混合し、超音波分散後、この混合液をシャーレに展開した。40℃で一日乾燥した後、50℃で真空乾燥を2日以上行い、厚さ0.2mmの乾燥膜(膜6)を得た。

[0135] [膜7の調整]

膜の調製1において、酸型セルロース・シングル・ナノファイバーを配合せずに、膜1の調製と同じ方法で乾燥膜(膜7)を得た。

[0136] [膜8の調整]

膜5の調製において、セルロース・シングル・ナノファイバーを配合せずに、膜5の調製と同じ方法で乾燥膜(膜8)を得た。

[0137] [膜9の調整]

ポリマー2の10wt%DMF溶液11gとセルロース粉末(和光純薬製)0.22gを混合し、20分超音波照射を行い、セルロース粉末を分散させた。この溶液をテフロン(登録商標)シャーレに展開し、100℃の真空乾燥機で一晩乾燥し、フィラーを配合し、BR>ス約0.25mm厚の乾燥膜(膜9)を得た。

[0138] [膜10の調整]

膜9の調製において、セルロース粉末を日東紡社製ガラス繊維に変えて配合し、膜9の調整と同じ方法で乾燥膜(膜10)を得た。

[0139] <実施例及び比較例>

[実施例1～7及び比較例1～3]

得られた乾燥膜を適当な大きさに切断し、相対湿度98%に調整されたデシケーター中に室温で2日以上保存した。保存後すぐに赤外水分計(島津製作所社製 MOISTURE BALANCE MOC-120H)にて150℃、5分間加熱し、膜の発泡の有無や変形を目視で確認した。膜の発泡及び変形が全くないものはAとし、膜の発泡はややあるものの変形がみられ

ないものはBとし、明確な膜の発泡及び／又は変形があるものはCとした。
 A及びBは耐発泡性があるものとし、Cは耐発泡性がないものとした。評価結果を表1に示す。

[0140] [表1]

	膜	重合体	ファイバー							性能 耐発泡性	
			ファイバー種	形状	繊維長 (μm)	繊維径 (μm)	粒径 (メジアン径) (μm)	厚み (μm)	重合体100質量部 に対する質量部		
実施例1	膜1	ポリマー1	酸型CSNF	繊維	0.5	0.0025				20	A
実施例2	膜2	ポリマー1	酸型CSNF	繊維	0.5	0.0025				10	A
実施例3	膜3	ポリマー1	CNF	繊維	2	0.0055				20	A
実施例4	膜4	ポリマー1	タルク	板状				4	0.32	20	B
実施例5	膜5	PVA	CSNF(1)	繊維	0.5	0.0025				20	A
実施例6	膜6	PVA	CSNF(2)	繊維	0.3	0.003				10	A
実施例7	膜10	ポリマー2	ガラス繊維	繊維	500	13				20	A
比較例1	膜7	ポリマー1	なし								C
比較例2	膜8	PVA	なし								C
比較例3	膜9	ポリマー2	セルロース	球状				38		20	C

請求の範囲

- [請求項1] 熱溶融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材の材料として用いられる三次元造形用可溶性材料であって、
- 少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、
- 前記フィラーが、繊維長 $0.02\sim 1000\mu\text{m}$ 、繊維径 $0.0001\sim 20\mu\text{m}$ の繊維状フィラー、及び／又は粒径 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 、厚み $0.01\sim 10\mu\text{m}$ の板状フィラーであり、
- 前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して $0.01\sim 200$ 質量部である、三次元造形用可溶性材料。
- [請求項2] 前記繊維状フィラーが、繊維長、 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 、繊維径 $0.001\sim 0.01\mu\text{m}$ である、請求項1に記載の三次元造形用可溶性材料。
- [請求項3] 前記板状フィラーが、粒径 $0.5\sim 15\mu\text{m}$ 、厚み $0.05\sim 5\mu\text{m}$ である、請求項1又は2に記載の三次元造形用可溶性材料。
- [請求項4] 前記フィラーが、ガラス、セルロース、粘土鉱物、及びその改質物からなる群より選ばれる少なくとも1種以上である、請求項1～3いずれか1項に記載の三次元造形用可溶性材料。
- [請求項5] 前記フィラーが、セルロースである、請求項1～4いずれか1項に記載の三次元造形用可溶性材料。
- [請求項6] 前記セルロースが、セルロース繊維、セルロース繊維を機械的に微細化したセルロースナノファイバー、N-オキシル化合物を作用して得られるセルロースであるセルロースシングルナノファイバーからなる群より選ばれる1種以上である、請求項4又は5に記載の三次元造形用可溶性材料。
- [請求項7] 前記セルロースシングルナノファイバーが、カルボキシ基を 0.1mmol/g 以上含有する、請求項6に記載の三次元造形用可溶性材

料。

[請求項8]

前記重合体が、親水性モノマーユニットと疎水性モノマーユニットとを有する共重合体A、又はポリビニルアルコール、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、ポリエチレングリコール、エチレングリコールプロピレングリコール共重合体、スルホン酸塩、カルボン酸塩、並びにポリエチレンオキシドユニットが導入された水溶性ポリエステル及び／又はポリアミドからなる群より選ばれる1種以上の重合体Bを含み、

前記共重合体Aが、下記(Ⅰ)～(Ⅳ)からなる群より選ばれる少なくとも1種以上である、請求項1～7いずれか1項に記載の三次元造形用可溶性材料。

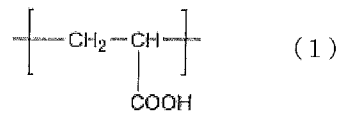
(Ⅰ) 下記一般式(1)で表される親水性モノマーユニットと、下記一般式(5)～(7)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20～80質量%である共重合体

(ⅠⅠ) 下記一般式(2)で表される親水性モノマーユニットと、下記一般式(8)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20～80質量%である共重合体

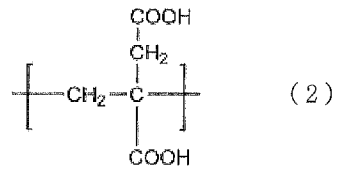
(ⅠⅠⅠ) 下記一般式(3)で表される親水性モノマーユニットと、下記一般式(9)で表される疎水性モノマーユニットとを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20～80質量%である共重合体

(Ⅳ) 下記一般式(4)で表される親水性モノマーユニットと、下記一般式(5)～(6)で表される疎水性モノマーユニットからなる群より選ばれる少なくとも1種以上とを有し、前記共重合体中の前記親水性モノマーユニットの含有量が20～80質量%である共重合体

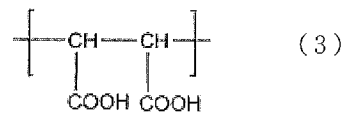
[化1]



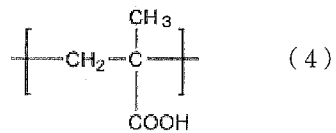
[化2]



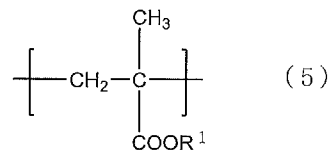
[化3]



[化4]

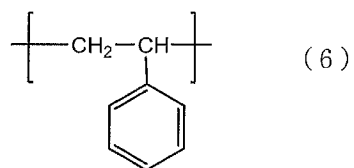


[化5]

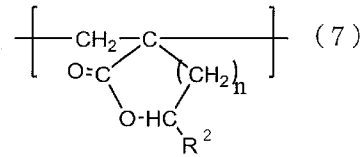


(ただし、式中、R¹は炭素数1～8の直鎖アルキル基または分岐アルキル基を示す。)

[化6]

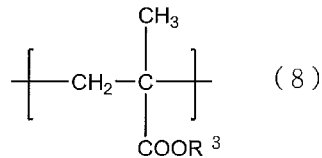


[化7]



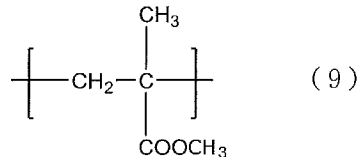
(ただし、式中、nは1～3、R²は水素またはメチル基を示す。)

[化8]



(ただし、式中、R³は炭素数1又は2のアルキル基を示す。)

[化9]



[請求項9]

三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程、及び当該三次元物体前駆体をアルカリ水溶液に接触させ、サポート材を除去するサポート材除去工程を有する、熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法であって、

前記サポート材の材料が、請求項1～8いずれか1項に記載の三次元造形用可溶性材料である、三次元物体の製造方法。

[請求項10]

前記三次元物体の材料である造形材がABS樹脂、及び／又はポリ乳酸樹脂を含む、請求項9に記載の三次元物体の製造方法。

[請求項11]

前記三次元物体前駆体をアルカリ水溶液及び／又は水に浸漬し、前記サポート材を溶解させて除去するサポート材除去工程を含む、請求項9又は10に記載の三次元物体の製造方法。

[請求項12]

熱溶融積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材であって、

少なくとも1種以上の重合体と、少なくとも1種以上のフィラーとを含有し、

前記フィラーが、繊維長 0.02~1000 μm 、繊維径 0.001~20 μm の繊維状フィラー、及び／又は粒径 0.1~20 μm 、厚み 0.01~10 μm の板状フィラーであり、

前記フィラーの含有量が、前記重合体100質量部に対して0.01~200質量部である、サポート材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/078112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C67/00(2006.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y70/00(2015.01)i, C08F220/04(2006.01)i, C08F222/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B29C67/00, B33Y10/00, B33Y70/00, C08F220/04, C08F222/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-509777 A (Stratasys, Inc.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; paragraphs [0008] to [0085] & WO 2010/045147 A2 DETAILED DESCRIPTION; claims & CN 102186918 A & KR 10-2011-0080161 A & HK 1158671 A	1-4, 8-12 5-7
Y	US 7910041 B1 (Stratasys, Inc.), 22 March 2011 (22.03.2011), column 1, lines 44 to 56; column 5, lines 10 to 33 (Family: none)	1-4, 8-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 December 2015 (10.12.15)	Date of mailing of the international search report 22 December 2015 (22.12.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078112

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M. L. Shofner, K. Lozano, F. J. Rodriguez-Macias, E. V. Barrera, Nanofiber-Reinforced Polymers Prepared by Fused Deposition Modeling, Journal of Applied Polymer Science, 2003.09.12, Vol.89, No.11, 3081-3090	1-12
A	JP 2014-511933 A (Evonik Roehm GmbH), 19 May 2014 (19.05.2014), paragraphs [0017] to [0060] & US 2013/0317164 A1 paragraphs [0017] to [0060] & WO 2012/143182 A1 & CN 103380156 A & KR 10-2014-0009442 A & RU 2013151313 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B29C67/00(2006.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y70/00(2015.01)i, C08F220/04(2006.01)i, C08F222/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B29C67/00, B33Y10/00, B33Y70/00, C08F220/04, C08F222/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2012-509777 A (ストラタシス, インコーポレイテッド) 2012.04.26, [特許請求の範囲]、[0008] - [0085] & WO 2010/045147 A2 (DETAILED DESCRIPTION, CLAIMS) & CN 102186918 A & KR 10-2011-0080161 A & HK 1158671 A	1-4, 8-12 5-7
Y	US 7910041 B1 (Stratasys, Inc) 2011.03.22, 第1欄第44行-第56行、第5欄第10行-第33行 (ファミリーなし)	1-4, 8-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.12.2015	国際調査報告の発送日 22.12.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 由美子 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4 R 4662

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	M. L. Shofner, K. Lozano, F. J. Rodriguez-Macias, E. V. Barrera, Nanofiber-Reinforced Polymers Prepared by Fused Deposition Modeling, Journal of Applied Polymer Science, 2003.09.12, Vol.89, No.11, 3081-3090	1-12
A	JP 2014-511933 A (エボニック レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2014.05.19, [0017] - [0060] & US 2013/0317164 A1 ([0017]-[0060]) & WO 2012/143182 A1 & CN 103380156 A & KR 10-2014-0009442 A & RU 2013151313 A	1-12