(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 762 582**

(51) Int. CI.:

C08G 71/04 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/83 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2015 PCT/KR2015/008762**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16043440**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2015 E 15842012 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3196227**

(54) Título: **Composición de resina de ácido poliláctico para impresión 3D**

(30) Prioridad:

17.09.2014 KR 20140123892

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2020

(73) Titular/es:

SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
310, Pangyo-ro, Bundang-gu, Seongnam-si
Gyeonggi-do 13494 , KR

(72) Inventor/es:

KIM, MIN-YOUNG;
KIM, JONG RYANG;
KIM, TAE-YOUNG y
JEON, SUNG-WAN

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

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 de resina de ácido poliláctico para impresión 3D

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina de ácido poliláctico para impresión tridimensional (3D), que no sólo tiene una temperatura de fusión menor que las de las composiciones de resina de ácido poliláctico convencionales, para experimentar de ese modo un procesamiento de baja temperatura y alta velocidad, sino también una tasa de solidificación alta y características respetuosas con el medio ambiente.

Antecedentes de la técnica

La impresión tridimensional (3D) se refiere a un modo de formar un objeto estereoscópico, en comparación con la técnica convencional de impresión bidimensional (2D) (es decir, plana) para dibujar una imagen en la superficie de un papel o un objeto. En la impresión 3D, un objeto se fabrica imprimiendo una tinta que sirve como materia prima para constituir el objeto en una forma deseada a través del diseño asistido por ordenador (CAD). La impresión 3D se utiliza principalmente para la preparación rápida de prototipos con el fin de reducir el tiempo y los gastos necesarios para la preparación de dichos prototipos. Por lo tanto, la impresión 3D se puede emplear en diversas áreas, tal como productos personales, productos médicos, piezas de automóviles, productos de construcción o similares.

La impresión 3D se puede clasificar en un método basado en láser, tal como la estereolitografía (SLA), la sinterización selectiva por láser (SLS) y el modo de inyección de tinta UV, y un método no basado en láser, tal como el plan de desarrollo de tránsito (TDP), el modelado por deposición en estado fundido (FDM), etc.

Los materiales de impresión 3D utilizados en la fabricación de un objeto mediante la técnica de impresión 3D son diversos y pueden incluir, por ejemplo, plásticos termoplásticos, metales, papel, nailon, caucho, resinas, madera, arena, cerámica o similares. FDM es el método de impresión 3D más utilizado en el que una resina termoplástica se funde y se extruye para formar un objeto. Las materias primas comúnmente utilizadas en el método FDM pueden incluir, por ejemplo, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), ácido poliláctico (PLA) o similares.

Como uno de los materiales principales, el ABS es un plástico modificado por ingeniería que tiene buenas propiedades mecánicas, tales como tenacidad y se puede aplicar de varias maneras en el campo de la impresión 3D. Sin embargo, tiene la desventaja de que tiene altas temperaturas de fusión, sufre deformación (por ejemplo, contracción) durante un proceso y genera gases nocivos; por lo tanto, no es apropiado para trabajar en una oficina o estudio.

Recientemente, las resinas de PLA han llamado la atención como material de impresión 3D, ya que no son tóxicas cuando se procesan, tienen una temperatura de fusión relativamente baja que permite el procesamiento a baja temperatura y se obtienen a partir de materiales de biomasa, de modo que los productos finales también son ecológicos y biodegradables. Además, las resinas PLA se encogen menos que las resinas olefínicas cuando se enfrían, y son transparentes y se tiñen fácilmente. A pesar de las ventajas mencionadas anteriormente, se solidifican lentamente y son propensas a la deformación por calor debido a la baja temperatura de transición vítrea (Tg) y las bajas cristalinidades. Como tienen una elongación de aproximadamente un 5 % o inferior, son poco flexibles y propensas a romperse. Además, las resinas PLA pueden tener propiedades mecánicas insuficientes, como resistencia al impacto y tenacidad. Para superar las deficiencias que se han descrito anteriormente, puede ser necesario modificar las resinas PLA según se desee.

Se ha intentado hacer que las resinas de PLA convencionales sean flexibles mediante la adición de un agente plastificante o un extensor de cadena o mediante la mezcla adicional de un componente de goma con el mismo, y para reforzar propiedades físicas como la resistencia al impacto y la tenacidad de las resinas de PLA convencionales mediante la adición de varios agentes de refuerzo a esto (véanse las Publicaciones de Patente china abiertas a inspección pública N.ºs 103146164, 103467950 y 103087489). Sin embargo, todavía existe la necesidad de mejorar aún más las tasas de solidificación de las resinas de PLA requeridas cuando se procesan y la flexibilidad de los productos finales.

Los presentes inventores han estudiado la provisión de una composición de resina de ácido poliláctico útil para la impresión 3D, con una flexibilidad y características térmicas mejoradas. Como resultado, se ha proporcionado una resina de PLA copolimerizada con un componente flexible.

Divulgación de la invención

Las realizaciones de la presente invención se reflejan en las reivindicaciones independientes 1 y 8.

Las realizaciones preferentes de la presente invención se reflejan en las reivindicaciones dependientes 2 a 7.

Problema técnico

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina de ácido poliláctico útil para impresión 3D, que puede experimentar procesamiento a baja temperatura y alta velocidad, y que tiene un aumento de la flexibilidad y características térmicas.

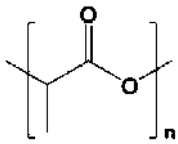
Otro objeto de la presente invención es proporcionar un filamento de PLA para impresión 3D, que comprende la composición de resina de ácido poliláctico.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método de impresión 3D usando la composición de resina de ácido poliláctico.

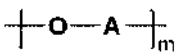
Solución al problema

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina de ácido poliláctico para impresión 3D, que comprende (a) un segmento duro que comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico representada por la Fórmula 1; y (b) un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano poliol en el que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter representadas por la Fórmula 2 están unidas de forma lineal mediante enlaces uretano, en el que la composición tiene una temperatura de fusión de 170 ºC o inferior, una temperatura de transición vítrea de 55 ºC o inferior, un peso molecular promedio en número de 50.000 o superior, y una viscosidad de 1.000 Pa·s o inferior cuando se mide a una temperatura de 200 ºC y una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1}:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



en la que n en la Fórmula 1 es un número entero que varía de 700 a 5.000; y, en la Fórmula 2, A es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, y m es un número entero que varía de 10 a 100.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un filamento de PLA para impresión 3D, que comprende la composición de resina de ácido poliláctico.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método de impresión 3D que usa la composición de resina de ácido poliláctico.

Efectos ventajosos de la invención

La composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención tiene no sólo las características respetuosas con el medio ambiente sino también una temperatura de fusión baja y una viscosidad baja, en comparación con las resinas de ácido poliláctico convencionales, permitiendo de este modo un procesamiento de alta velocidad a temperaturas bajas. Además, gracias a su casa de cristalización elevada, la composición se puede solidificar rápidamente después de la impresión. Por lo tanto, la presente invención mejora de forma significativa la procesabilidad y los entornos de trabajo de la impresión 3D.

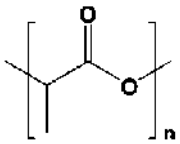
Mejor modo para llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle.

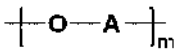
La composición de resina de ácido poliláctico para impresión 3D de acuerdo con la presente invención comprende (a) un segmento duro que comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico representada por la Fórmula 1; y (b) un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano poliol en el que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter representadas por la Fórmula 2 están unidas de forma lineal mediante enlaces uretano,
en el que la composición tiene una temperatura de fusión de 170 ºC o inferior, una temperatura de transición vítrea

de 55 ºC o inferior, un peso molecular promedio en número de 50.000 o superior, y una viscosidad de 1.000 Pa·s o inferior cuando se mide a una temperatura de 200 ºC y una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1}:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



en la que n en la Fórmula 1 es un número entero que varía de 700 a 5.000; y, en la Fórmula 2, A es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, y m es un número entero que varía de 10 a 100.

En la composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención, la unidad de repetición de ácido poliláctico representada por la Fórmula 1 comprendida en el segmento duro se pretende mediante un método convencional para la preparación de un homopolímero de ácido poliláctico bien conocido en la técnica. Por ejemplo, la unidad de repetición mencionada anteriormente se puede obtener mediante la preparación de L-lactida o D-lactida, un dímero cíclico, a partir de ácido L-láctico o ácido D-láctico, respectivamente, y a continuación realizando una polimerización de apertura del anillo de la L-lactida o la D-lactida, o mediante una policondensación directa de ácido L-láctico o de ácido D-láctico. Entre estos, la polimerización por apertura del anillo es precedente para proporcionar la unidad de repetición de ácido poliláctico con un grado de polimerización más elevado. Además, la unidad de repetición de ácido poliláctico se puede formar mediante la copolimerización de L-lactida y D-lactida a una cierta proporción con el fin de hacer que el copolímero no sea cristalino. Con el fin de aumentar adicionalmente la resistencia al calor de la composición de resina de ácido poliláctico, sin embargo, la unidad de repetición de ácido poliláctico se prepara preferentemente mediante homopolimerización de cualquiera de L-lactida o D-lactida.

La unidad de repetición de poliuretano poliol comprendida en el segmento blando tiene una estructura en la que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter representadas por la Fórmula 2 están unidas de forma lineal mediante enlaces uretano (-C(=O)-NH-). De forma específica, la unidad de repetición de poliol a base de poliéter se refiere a un polímero formado mediante (co)polimerización por apertura del anillo de un monómero tal como óxido de alquileno, o una unidad de repetición que constituye un polímero de ese tipo. La unidad de repetición de poliol a base de poliéter puede tener grupos hidroxilo en sus extremos terminales. Este grupo hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliol a base de poliéter puede reaccionar con un compuesto de diisocianato para formar un enlace de uretano, y las unidades de repetición de poliol a base de poliéter se pueden unir de forma lineal a través de sus enlaces de uretano para formar de ese modo una unidad de repetición de poliuretano poliol.

Dado que la composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención comprende la unidad de repetición de poliuretano poliol como un segmento blando, puede tener una temperatura de fusión (Tm) más baja y una temperatura de transición vítrea (Tg) más baja que las de las resinas de ácido poliláctico convencionales, junto con una flexibilidad elevada y una tasa de cristalización elevada.

La unidad de repetición de poliol a base de poliéter puede ser un (co)polímero de poliéter poliol preparado mediante (co)polimerización por apertura del anillo de, por ejemplo, uno o más monómeros de óxido de alquileno, o una unidad de repetición que constituye este polímero. Los ejemplos del óxido de alquileno incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano y similares. La unidad de repetición de poliol a base de poliéter a modo de ejemplo preparada a partir del óxido de alquileno es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en una unidad de repetición de polietilenglicol (PEG), una unidad de repetición de poli(1,2-propilenglicol), una unidad de repetición de poli(1,3-propanodiol), una unidad de repetición de politetrametilenglicol, una unidad de repetición de polibutilenglicol, una unidad de repetición de un polígono formado por copolimerización de óxido de propileno y tetrahidrofurano, una unidad de repetición de un poliol formado por copolimerización de óxido de etileno y tetrahidrofurano, y una unidad de repetición de un poliol formado por copolimerización de óxido de etileno y óxido de propileno. Para impartir flexibilidad a una resina de ácido poliláctico y en vista de su afinidad hacia una unidad de repetición de ácido poliláctico y capacidad de contener humedad, una unidad de repetición de poli(1,3-propanodiol) o politetrametilenglicol es preferente como la unidad de repetición de poliol a base de poliéter. Además, la unidad de repetición de poliol a base de poliéter puede tener un peso molecular promedio en número de 400 a 9.000, preferentemente de 1.000 a 3.000.

El compuesto de diisocianato, que reacciona con los grupos hidroxilo terminales de la unidad de repetición de poliol a base de poliéter para formar un enlace de uretano, puede ser cualquier compuesto que tenga dos grupos

isocianato en su molécula. Por ejemplo, el compuesto de diisocianato es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 1,3-xileno, diisocianato de 1,4-xileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bisfenileno, diisocianato de isoforona, y diisocianato de difenilmetano hidrogenado. Además, se pueden usar otros diversos compuestos de diisocianato bien conocidos en la técnica sin limitaciones particulares. Para impartir flexibilidad a una resina de ácido poliláctico, es preferente el diisocianato de 1,6-hexametileno.

Mientras tanto, la composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con una realización de la presente invención puede comprender un copolímero de bloques preparado por copolimerización del segmento duro y el segmento blando. De forma específica, el copolímero de bloques puede tener una estructura en la que una unidad de repetición de ácido poliláctico en el segmento duro se acopla con una unidad de repetición de poliuretano poliol en el segmento blando. Más específicamente, un grupo carboxilo terminal de la unidad de repetición de ácido poliláctico se puede unir a un grupo hidroxilo terminal de la unidad de repetición de poliuretano poliol a través de un enlace de éster. Por ejemplo, la estructura química del copolímero de bloque puede estar representada por la fórmula general 1:

[Fórmula general 1] Unidad de repetición de ácido poliláctico (L) - Éster - unidad de repetición de poliuretano poliol (E-U-E-U-E) - Éster - unidad de repetición de ácido poliláctico (L)

en la que E representa una unidad de repetición de poliol a base de poliéter,
U representa un enlace de uretano, y
Éster representa un enlace éster.

Todas las unidades de repetición de ácido poliláctico comprendidas en la composición de resina de ácido poliláctico no están necesariamente acopladas a las unidades de repetición de poliuretano poliol para formar el copolímero de bloques; en cambio, al menos parte de las unidades de repetición de ácido poliláctico pueden permanecer como un homopolímero de ácido poliláctico sin estar unido a la unidad de repetición de poliuretano poliol. En este caso, la composición de resina de ácido poliláctico se puede proporcionar en forma de una mezcla que comprende el copolímero de bloques y la unidad de repetición de ácido poliláctico que no está acoplada con la unidad de repetición de poliuretano poliol, es decir, en forma de un material poliláctico homopolímero ácido

Además, la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención puede comprender de aproximadamente un 65 a un 95 % en peso ('% en peso') del segmento duro y de aproximadamente un 5 a un 35 % en peso del segmento blando, basándose en el peso total (es decir, el peso del copolímero de bloques o, si el homopolímero de ácido poliláctico está opcionalmente presente, una suma de pesos de este homopolímero así como el copolímero de bloques). Preferentemente, la composición de resina de ácido poliláctico puede comprender (i) de aproximadamente un 80 a un 95 % en peso del segmento duro y de aproximadamente un 5 a un 20 % en peso del segmento blando; (ii) de aproximadamente un 82 % en peso a un 92 % en peso del segmento duro y de aproximadamente un 8 a un 18 % en peso del segmento blando; o (iii) de aproximadamente un 85 a un 90 % en peso del segmento duro y de aproximadamente un 10 a un 15 % en peso del segmento blando.

Si el contenido de el segmento blando es de un 35 % en peso o inferior, se puede proporcionar una resina de ácido poliláctico que tiene un alto peso molecular, que puede producir un producto que tiene buenas propiedades mecánicas tales como resistencia. Además, si el contenido del segmento blando es de un 5 % en peso o más, una resina de ácido poliláctico y un producto preparado a partir de la misma pueden tener preferentemente una flexibilidad mejorada. Especialmente, en este caso, la resina de ácido poliláctico tiene una temperatura de transición vítrea deseable, para mejorar de ese modo la flexibilidad de un producto preparado a partir de la misma. Además, dado que una unidad de repetición de poliuretano poliol en el segmento blando sirve adecuadamente como iniciador, la conversión de polimerización se puede mejorar y la resina de ácido poliláctico puede tener un peso molecular elevado.

Mientras tanto, la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención puede comprender además cualquiera de diversos aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en un antioxidante, un agente de refuerzo y una combinación de los mismos.

Por ejemplo, la composición de resina de ácido poliláctico puede comprender además un antioxidante (o un estabilizante) para evitar la oxidación o descomposición térmica del segmento blando en un proceso de fabricación. El antioxidante puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un antioxidante de fenol impedido, un antioxidante a base de amina, un antioxidante tio y un antioxidante fosfato. Estos antioxidantes se conocen bien en la técnica. El antioxidante usado en la presente invención puede estar presente en una cantidad de 100 a 3.000 ppm en peso con respecto al peso total de monómeros usados para formar unidades de repetición de la composición de resina de ácido poliláctico.

La composición de resina de ácido poliláctico puede comprender además un agente de refuerzo para mejorar su

propiedad de antibloqueo o similar. Los ejemplos del agente de refuerzo pueden incluir al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en sílice, sílice coloidal, alúmina, sol de alúmina, talco, mica, y carbonato cálcico. Los expertos en la materia conocen bien los tipos específicos o vías de adquisición del agente de refuerzo.

Además, la composición de resina de ácido poliláctico puede comprender además cualquier otro aditivo utilizado en impresión 3D, por ejemplo, plastificantes, estabilizantes de UV, agentes anticolorantes, agentes de acabado mate, desodorizantes, retardantes de llama, agentes impermeabilizantes, agentes antiestáticos, agentes liberadores, antioxidantes, intercambiadores de iones, pigmentos colorantes, partículas inorgánicas u orgánicas, o similares, siempre que la composición no se vea afectada negativamente. Los expertos en la materia conocen bien los tipos específicos o vías de adquisición de estos aditivos.

Los ejemplos del plastificante incluyen plastificantes a base de éster de ácido ftálico tales como ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diciclohexilo y similares; plastificantes a base de éster de ácido dibásico alifático tales como adipato de di-1-butilo, adipato de di-n-octilo, sebacato de di-n-butilo, azelato de di-2-etilhexilo y similares; plastificantes a base de éster de ácido fosfórico tales como fosfato de difenil 2-etilhexilo, fosfato de difenil octilo y similares; plastificantes a base de ésteres de ácido polihidroxicarbónico tales como citrato de acetil tributilo, citrato de acetil tri-2-etilhexilo, citrato de tributilo y similares; plastificantes a base de éster de ácido graso tales como ricinoleato de metil acetilo, estearato de amilo y similares; plastificantes a base de ésteres de alcohol polihídrico tales como triacetato de glicerina y similares; y plastificantes a base de epoxi tales como aceite de soja epoxidado, ésteres de butilo epoxidado de ácidos grasos de aceite de linaza, estearato de octilo y epoxi y similares.

Los ejemplos del pigmento colorante pueden incluir pigmentos inorgánicos tales como negro de humo, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro y similares; y pigmentos orgánicos tales como cianinas, fósforo, quinonas, perinonas, isoindolinonas y tioíndigos.

Los ejemplos de las partículas inorgánicas u orgánicas pueden incluir poliestireno, metacrilato de polimetilo, silicio y similares.

La composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, el copolímero de bloques comprendido en la misma puede tener un peso molecular promedio en número (Mn) de 50.000 o superior, preferentemente de aproximadamente 50.000 a 200.000, y más preferentemente de aproximadamente 50.000 a 150.000.

Además, la composición de resina de ácido poliláctico puede tener un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 100.000 a 500.000, y preferentemente de aproximadamente 100.000 a 320.000. Dichos pesos moleculares pueden tener impactos en la procesabilidad o las propiedades mecánicas de la composición de resina de ácido poliláctico.

Si el peso molecular es demasiado pequeño (por ejemplo, un Pm de menos de 100.000), la viscosidad de fusión de la composición puede ser demasiado baja en un proceso de fusión, tal como la extrusión para impresión 3D, lo que da como resultado un deterioro en la procesabilidad de la composición, así como en las propiedades mecánicas de la composición, tal como la resistencia. Por el contrario, si el peso molecular es demasiado grande (por ejemplo, un Pm de más de 500.000), la viscosidad de la composición en estado fundido puede ser demasiado alta en un proceso de fusión, reduciendo de ese modo considerablemente la productividad del proceso.

La composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, el copolímero de bloques comprendido en la misma puede tener una distribución de peso molecular definida como una relación (Pm/Mn) de peso molecular promedio en peso (Pm) con respecto al peso molecular promedio en número (Mn), que puede variar de aproximadamente 1,60 a 2,30, y de preferencia de aproximadamente 1,80 a 2,20.

Como la composición de resina de ácido poliláctico tiene una distribución de peso molecular que se encuentra dentro de los intervalos mencionados anteriormente, puede tener una temperatura de fusión y propiedades de fusión adecuadas en un proceso de fusión tal como extrusión, lo que da como resultado una excelente capacidad de extrusión y procesabilidad para un producto impreso en 3D. Además, un producto preparado a partir de la composición de resina de ácido poliláctico puede tener excelentes propiedades mecánicas, por ejemplo, alta resistencia. Por otro lado, si la distribución del peso molecular es demasiado estrecha, la viscosidad de fusión de la composición a temperaturas de procesamiento para extrusión o similar es excesivamente alta, causando de ese modo un problema en un proceso para formar un producto impreso en 3D. Por el contrario, si la distribución del peso molecular es demasiado amplia, las propiedades mecánicas pueden verse afectadas o las características de fusión se deterioran, por ejemplo, dando como resultado una viscosidad muy baja. Como resultado, puede ser difícil imprimir un producto en 3D, o la calidad del producto impreso en 3D puede ser deficiente.

Además, la composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención puede tener una temperatura de fusión (Tm) de 170 ºC o inferior, de preferencia de aproximadamente 145 a 170 ºC, y más preferentemente de aproximadamente 150 a 170 ºC.

Si la temperatura de fusión está dentro del intervalo mencionado anteriormente, la composición de resina de ácido poliláctico se puede someter a un proceso de fusión, tal como extrusión con una viscosidad de fusión adecuada a bajas temperaturas, en comparación con las resinas de ácido poliláctico convencionales, mejorando de ese modo su procesabilidad para formar un producto.

Además, la composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención puede tener una temperatura de transición vítrea (Tg) de 55 ºC o inferior, de preferencia de aproximadamente 25 a 55 ºC, y más preferentemente de aproximadamente 35 a 55 ºC.

Dado que la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención tiene una temperatura de fusión y una temperatura de transición vítrea en los intervalos mencionados anteriormente, se puede someter a un proceso de fusión a bajas temperaturas para la impresión 3D, en comparación con las resinas de ácido poliláctico convencionales. Además, se puede someter a procesamiento de alta velocidad. Además, la flexibilidad optimizada de la resina mejora su velocidad de cristalización, dando como resultado una temperatura de cristalización (Tc) que oscila entre aproximadamente 85 y 110 ºC, que no se observó en los análisis térmicos de resinas de ácido poliláctico convencionales. Como resultado, la composición de resina se puede solidificar rápidamente, mejorando de ese modo en gran medida la velocidad de impresión 3D. En este sentido, se observa que las resinas de ácido poliláctico convencionales no se cristalizan fácilmente debido a los problemas de movilidad de las cadenas de polímeros. Por el contrario, en la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención, el segmento blando comprendido en el copolímero asegura la movilidad de las cadenas de polímero, facilitando de ese modo la cristalización de la composición de resina.

También es importante en la preparación de la composición de resina de ácido poliláctico que cumpla con el requisito de temperatura de transición mencionado anteriormente para controlar adecuadamente el peso molecular del polímero de poliol a base de poliéter o la cantidad de polímero que tiene la unidad de repetición de poliuretano poliol responsable del segmento blando. Además, es posible preparar la composición de resina de ácido poliláctico satisfaciendo los requisitos de temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión anteriores ajustando la pureza óptica de L-lactida o D-lactida, dos isómeros ópticos de lactida, para, por ejemplo, aproximadamente un 98 % o más, de preferencia aproximadamente un 99 % o más, y lo más preferentemente aproximadamente un 99,5 % o más.

La composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención puede tener una viscosidad de 1.000 Pa·s o inferior, preferentemente de 50 a 900 Pa·s, y más preferentemente de 80 a 850 Pa·s, cuando se mide a una temperatura de 200 ºC y una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1}. Una característica de viscosidad baja de ese tipo como en comparación con las resinas de ácido poliláctico convencionales, puede permitir el procesamiento a baja temperatura y alta velocidad para la impresión 3D, a la vez que mejora la capacidad de procesamiento y la productividad.

Mientras tanto, la composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención es respetuosa con el medio ambiente ya que puede tener un contenido de carbono orgánico a base de biomasa (% de C_{bio}), representado por la Ecuación 1, de aproximadamente un 60 % o superior, aproximadamente un 70 % o superior, aproximadamente un 80 % o superior, aproximadamente un 85 % o superior, aproximadamente un 90 % o superior, o aproximadamente un 95 % o superior.

[Ecuación 1]

% Cbio = [relación de peso de isótopo ^{14}C con respecto a isótopo ^{12}C de átomos de carbono en una resina de ácido poliláctico] / [relación en peso de isótopo ^{14}C con respecto a isótopo ^{12}C de átomos de carbono en un material convencional a base de biomasa] x 100

Los contenidos de carbono orgánico a base de biomasa de acuerdo con la Ecuación 1 se pueden medir mediante un procedimiento de acuerdo con el patrón de la norma ASTM D6866.

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá con más detalle un método para la preparación de la composición de resina de ácido poliláctico para impresión 3D de acuerdo con la presente invención.

En primer lugar, un (co)polímero que tiene una unidad de repetición de poliol a base de poliéter se forma mediante (co)polimerización por apertura de anillo de al menos un monómero tal como óxido de alquileno. Esto se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier proceso convencional para la preparación de un (co)polímero de poliol a base de poliéter.

A continuación, el (co)polímero que tiene una unidad de repetición de poliol a base de poliéter, un compuesto de diisocianato y un catalizador de reacción de uretano se cargan en un reactor, seguido de calentamiento y agitación de la mezcla para llevar a cabo una reacción de uretano. En esta reacción, cada uno de los dos grupos isocianato en el compuesto de diisocianato se acopla con un grupo hidroxilo terminal en el (co)polímero para formar un enlace de uretano. Como resultado, se puede formar un (co)polímero que tiene una unidad de repetición de poliuretano poliol,

en la cual las unidades de repetición de poliol a base de poliéter están unidas de forma lineal mediante enlaces uretano, y puede servir como un segmento blando en la composición de resina de ácido poliláctico. En este caso, el (co)polímero de poliuretano poliol puede estar en forma de E-U-E-U-E en el que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter (E) están unidas de forma lineal mediante enlaces uretano (U) con las unidades de repetición de poliol a base de poliéter en ambos extremos terminales.

El óxido de alquileno y las unidades de repetición de poliol a base de poliéter preparadas a partir de los mismos se pueden obtener a partir de un material de biomasa tal como un recurso vegetal. Por lo tanto, el (co)polímero de poliuretano poliol puede tener un contenido de carbono orgánico a base de biomasa (% C_{bio}) de aproximadamente un 60 % o más, y de preferencia de aproximadamente un 70 % o más.

La reacción de uretano se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores de estaño habituales, por ejemplo, 2-etilhexanoato de estaño (u octoato estannoso), dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, etc. Además, la reacción de uretano se puede llevar a cabo en condiciones de reacción habituales para preparar una resina de poliuretano. Por ejemplo, un compuesto de diisocianato y un (co)polímero de poliol a base de poliéter se mezclan en una atmósfera de nitrógeno y a continuación se introducen un catalizador de reacción de uretano en la mezcla para llevar a cabo una reacción a una temperatura de reacción de 70 a 80 ºC durante 1 a 5 horas, preparando de ese modo un (co)polímero que tiene una unidad de repetición de poliuretano poliol.

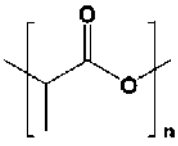
Mientras tanto, la polimerización por apertura de anillo de lactida se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador metálico que incluye, por ejemplo, un metal alcalinotérreo, un metal de tierras raras, un metal de transición, aluminio, germanio, estaño, antimonio, etc. De forma específica, dicho catalizador metálico puede estar en forma de carboxilatos, alcoxilatos, haluros, óxidos o carbonatos del metal anterior. Los catalizadores metálicos preferentes pueden ser 2-etilhexanoato de estaño, tetraisopropóxido de titanio, triisopropóxido de aluminio, etc. Además, se puede usar un antioxidante junto con este catalizador para producir una composición de resina de ácido poliláctico con amarillamiento reducido y un aspecto excelente.

Además, la formación de una unidad de repetición de ácido poliláctico a través de la polimerización por apertura del anillo de lactida se puede llevar a cabo posteriormente en el mismo reactor en el que se ha llevado a cabo la reacción de uretano. Es decir, un polímero de poliéter poliol y un compuesto de diisocianato se someten a un rechazo de uretano para producir un polímero que tiene una unidad de repetición de poliuretano poliol, y un monómero tal como lactida y un catalizador se puede añadir posteriormente al mismo reactor para producir una unidad de repetición de ácido poliláctico. Como resultado, el polímero que tiene una unidad de repetición de poliuretano poliol puede funcionar como un iniciador, lo que permite la producción continua de una unidad de repetición de ácido poliláctico y una resina de ácido poliláctico que lo comprende con rendimientos y productividad elevados.

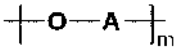
La composición de resina de ácido poliláctico tal como se ha preparado anteriormente comprende un copolímero de bloques en el que se combinan segmentos duros y segmentos blandos específicos; por lo tanto, puede ser biodegradable, lo cual se puede atribuir a la resina de ácido poliláctico, a la vez que tiene una mayor flexibilidad. Además, la composición de resina muestra un sangrado reducido del segmento blando que es responsable de la flexibilidad. El segmento blando comprendido en la composición de resina puede permitir el procesamiento a baja temperatura de la composición con alta eficacia, en comparación con las resinas de ácido poliláctico convencionales. Además, la composición puede experimentar un procesamiento de alta velocidad y mejorar la procesabilidad de la impresión 3D debido a sus mejores tasas de solidificación que se pueden atribuir a las tasas de cristalización elevadas.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de impresión 3D que usa una composición de resina de ácido poliláctico, que comprende (a) un segmento duro que comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico representada por la Fórmula 1; y (b) un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano poliol en el que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter representadas por la Fórmula 2 están unidas de forma lineal mediante enlaces uretano, en el que la composición tiene una temperatura de fusión de 170 ºC o inferior, una temperatura de transición vítrea de 55 ºC o inferior, un peso molecular promedio en número de 50.000 o superior, y una viscosidad de 1.000 Pa·s o inferior cuando se mide a una temperatura de 200 ºC y una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1}:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



en la que n en la Fórmula 1 es un número entero que varía de 700 a 5.000; y, en la Fórmula 2, A es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, y m es un número entero que varía de 10 a 100.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un filamento de PLA para impresión 3D, que comprende la composición de resina de ácido poliláctico.

El filamento de PLA para impresión 3D se puede fabricar secando la composición de resina de ácido poliláctico a presiones reducidas y a continuación sometiéndola a extrusión de acuerdo con un método convencional para preparar un filamento.

De acuerdo con una realización, la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención se seca a presiones reducidas, se mezcla con una carga inorgánica y un aditivo como un antioxidante, y a continuación se extruye por fusión a temperaturas de 190 a 220 ºC en una forma de hebra. La extrusora usada en el presente documento puede ser una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de doble tornillo equipada con cualquiera de diversos aparatos de composición tales como un molino de rodillos, una amasadora, una mezcladora Banbury, etc. A continuación, el hilo extruido se enfría a través de un baño de agua y se enrolla alrededor de una bobina con cierto peso tal como un filamento de PLA para impresión 3D. El diámetro del filamento puede variar con el tipo de impresora 3D, pero, en general, puede variar de 1,75 mm a 3 mm.

Dado que la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención y un filamento que comprende la misma comprenden segmentos duros y segmentos blandos específicos, pueden tener una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión deseadas, por lo que tienen una flexibilidad y rigidez óptimas para la impresión 3D. Además, pueden tener una procesabilidad en estado fundido y resistencia al calor mejoradas. Por lo tanto, la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención puede ser particularmente apropiada para la impresión 3D. Además, dado que la composición de resina de ácido poliláctico de la presente invención y un filamento que comprende la misma pueden tener altos contenidos de carbono orgánico a base de biomasa, son biodegradables y, por lo tanto, respetuosas con el medio ambiente.

[Modo para la invención]

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle mediante los ejemplos que siguen a continuación. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan con la finalidad de ilustrar la presente invención, pero no limitan el alcance de la presente invención.

Definición y medición de propiedades físicas

En los siguientes ejemplos, las propiedades físicas se definen y se miden, como sigue a continuación.

(1) Pm y Mn (g/mol), y distribución de peso molecular (Pm/Mn): se midieron disolviendo una composición de resina de ácido poliláctico en cloroformo en una concentración de un 0,25 % en peso, que se sometió a cromatografía de permeación en gel (Viscotek TDA 305, columna: Shodex LF804 x 2ea) usando poliestireno con un material patrón. Una distribución de peso molecular (MWD) se calculó a partir del Pm y Mn medidos.
(2) La temperatura de transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm), y la temperatura de cristalización (Tc) se midieron usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC, TA Instruments) en el que una muestra se calentó de 30 ºC a 250 ºC a una tasa de 20 ºC/min, se enfrió a 0 ºC a una tasa de 20 ºC/min o 5 ºC/min, y a continuación se calentó de nuevo a 250 ºC a una tasa de 10 ºC/min.

- Tg (ºC): determinada a partir del valor medio de una medida inicial cerca de la curva endotérmica y cada línea tangencial.
- Tm (ºC): determinada a partir del valor máximo del pico endotérmico de fusión de los cristales.
- Tc (ºC): determinada a partir del valor máximo del pico exotérmico de fusión de los cristales. Aquí, una temperatura exotérmica durante el enfriamiento de la muestra a una tasa constante se midió como una temperatura de cristalización (Tmc), y una temperatura exotérmica durante el calentamiento de la muestra inactivada a una tasa constante se midió como una temperatura de cristalización en frío (Tcc).

(3) Contenido de unidad de repetición de poliuretano poliol (% en peso): medido usando un espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear a 600 MHz (NMR) para cada composición de resina de ácido poliláctico.
(4) Viscosidad (Pa· s): medida acusando un reómetro (Anton Paar) a una temperatura de 200 ºC y una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1}.
(5) Contenido de carbono orgánico: medido de acuerdo con la norma ASTM D6866.

Materiales sin procesar usados en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos:

(1) Unidad de repetición de poliol a base de poliéter

- PPDO 2.4: poli(1,3-propanodiol); peso molecular promedio en número de 2.400
- PPG: polipropilenglicol; peso molecular promedio en número de 2.000

(2) Compuesto de diisocianato

- HDI: diisocianato de 1,6-hexametileno

(3) Monómero de lactida

- L-lactida o D-lactida: fabricada por Purac Co., pureza óptica de un 99,5 % o más (4) Antioxidante o similar
- U626: difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol
- 1-1076: 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato de octadecilo

Ejemplos 1 a 4: Preparación de composiciones de resina de ácido poliláctico (Resinas A a D)

Los reactivos como se indica en la Tabla 1 a continuación y un catalizador se cargaron en un reactor de 8 l equipado con una entrada de gas nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluente y un sistema de vacío. El dilaurato de dibutilestaño se añadió al reactor como catalizador en una concentración de 130 ppm en peso con respecto al peso total de los reactivos.

En una atmósfera de nitrógeno, una reacción de uretano se llevó a cabo a una temperatura del reactor de 70 ºC durante 2 horas. A continuación se añadieron 4 kg de L- (o D-) lactida, seguido de una descarga de nitrógeno cinco veces. A partir de ese momento, la L- (o D-) lactida se disolvió completamente elevando la temperatura a 150 ºC, y se alimentó 2-etilhexanoato de estaño en 500 ml de tolueno en una concentración de 120 ppm en peso, en relación con el peso total de los reactivos, a través de la entrada de catalizador al reactor.

Bajo 1 kg de presión de nitrógeno, se llevó a cabo una reacción a 185 ºC durante 2 horas, y se añadieron 200 ppm en peso de ácido fosfórico a través de la entrada del catalizador, seguido de mezcla durante 15 minutos para desactivar el catalizador residual. A continuación, se aplicó un vacío hasta que la presión alcanzó 0,5 torr para eliminar la L- (o D-) lactida sin reaccionar (aproximadamente 5 % en peso de la cantidad cargada inicialmente). Tm, Tg, Tc y la viscosidad de la composición de resina obtenida de ese modo se midieron y se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 5 y 6: Preparación de composiciones de resina formadas por ácido poliláctico (Resinas E y F)

Cada una de las composiciones de resina de ácido poliláctico preparadas en los Ejemplos 1 y 3 (Resinas A y C) se secó a presión reducida de 1 torr a 80 ºC durante 6 horas. Una carga inorgánica de talco (SP 3000, Dawon Chemical) en una concentración de un 10 % en peso se añadió a la composición de resina de ácido poliláctico, y también se añadieron 100 ppm del antioxidante usado en los Ejemplos 1 y 3, seguido de la mezcla de la composición en una supermezcladora. La composición se extruyó a continuación a través de una extrusora de doble tornillo que tenía un diámetro de 19 mm a una temperatura de 190 a 220 ºC en forma de filamento. El hilo extruido se enfrió en un baño de agua y se cortó en trocitos en una granuladora. Las astillas se secaron en una secadora de deshumidificación o secadora de aire caliente a 80 ºC durante 4 horas. Tm, Tg, Tc y la viscosidad de la composición de resina obtenida de ese modo se midieron y se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1: Preparación del compuesto de resina de ácido poliláctico (Resina G)

1-Dodecanol, L-lactida y un antioxidante como se indica en la Tabla 1 que sigue a continuación se cargaron en un reactor de 8 l equipado con una entrada de gas nitrógeno, un agitador, una entrada de catalizador, un condensador de efluente y un sistema de vacío, seguido de nitrógeno sonrojándose cinco veces. A continuación, la L-lactida se disolvió por completo elevando la temperatura a 150 ºC, y el 2-etil-hexanoato de estaño diluido en 500 ml de tolueno en una concentración de 120 ppm en peso, en relación con el peso total de los reactivos, se alimentó a través de la entrada del catalizador al reactor

Bajo 1 kg de presión de nitrógeno, se llevó a cabo una reacción a 185 ºC durante 2 horas, y se añadieron 200 ppm en peso de ácido fosfórico a través de la entrada del catalizador, seguido de mezcla durante 15 minutos para desactivar el catalizador residual. A continuación, se aplicó un vacío hasta que la presión alcanzó 0,5 torr para eliminar la L-lactida sin reaccionar. Tm, Tg, Tc (Tmc y Tcc) y la viscosidad de la composición de resina se midieron y se muestran en la Tabla 1.

[TABLA 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 1
		Resina A	Resina B	Resina C	Resina D	Resina E	Resina F	Resina G
L-lactida (g)		4000			4000			4000
D-lactida (g)			4000	4000				
PPDO 2.4 (g)		419	942					
PPG (g)				414	931			
HDI (g)		24,7	57,4	30,3	68,1			
1-dodecanol (g)								11
Unidad de repetición de poliuretano poliol (% en peso)		10 %	20 %	10 %	20 %			0 %
U626 (g)		2	2	2	2	4	4	2
I-1076 (g)		2	2	2	2			2
Resina usada						Resina A	Resina C	
Cantidad de resina usada (g)						3600	3600	
Talco (g)						400	400	
Mn (x 1000, g/mol)		87	85	98	93	85	95	126
Pm (x 1000, g/mol)		190	180	215	205	185	208	256
MWD		2,18	2,12	2,19	2,20	2,18	2,19	2,03
Contenido de carbono orgánico (%)		98,2	98,2	88,5	79,8	80,5	80,3	98,8
Tg (ºC)		43	38	43	35	42	43	65
Tm (ºC)		166	163	165	160	167	168	179
Tc (ºC)	Tcc	91	93	103	105	-	-	No medido
	Tmc	-	-	-	-	110	107	
Viscosidad (Pa. s)		602	598	87,7	85.4	834	829	1150

Como se muestra en la Tabla 1, cada una de las composiciones de resina de ácido poliláctico preparadas en los Ejemplos 1 a 6 tenían un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 300.000, una Tg de 35 a 50 ºC, una Tm de 160 a 170 ºC, y una Tc de 80 a 110 ºC. Por otro lado, la composición de resina de ácido poliláctico convencional preparada en el Ejemplo Comparativo 1 tenía una Tm relativamente elevada de 179 ºC y una Tg relativamente elevada de 65 ºC, pero la Tc no se midió.

Si se observa una Tc de una resina PLA, y su valor si se observa, puede servir como un patrón para evaluar una tasa de cristalización. Si la velocidad de cristalización es alta, la cristalización se puede producir durante el enfriamiento o calentamiento de tal manera que se observa Tmc o Tcc. Como resultado del enfriamiento a una velocidad de 20 ºC/min y a continuación calentamiento, Tcc se observó en las composiciones de resinas preparadas en los Ejemplos 1 a 4, y la Tmc se observó en las composiciones de resina preparadas en los Ejemplos 5 and 6. Además, cuando la tasa de enfriamiento se cambió a 5 ºC/min, todavía se observaba una Tmc máxima (112,5 ºC) en la composición de resina preparada en el Ejemplo 1. Por el contrario, no se observó Tc máxima en la composición de resina preparada en el Ejemplo Comparativo 1 en el análisis de DSC debido a su baja tasa de cristalización.

A partir de lo mencionado anteriormente se confirma que las composiciones de resina de ácido poliláctico de la presente invención tenían altas tasas de cristalización y bajos valores de Tm, en comparación con las resinas de ácido poliláctico convencionales, de modo que pueden experimentar extrusión a temperaturas de 180 a 200 ºC. Es difícil que las resinas de ácido poliláctico convencionales se cristalicen debido a problemas de movilidad de las

cadenas de polímeros, mientras que el segmento blando comprendido en el copolímero de las composiciones de resina de acuerdo con la presente invención hace que las cadenas de polímeros sean móviles, facilitando de ese modo la cristalización de las mismas.

Además, cada una de las composiciones de resina preparadas en los Ejemplos 1 a 6 tenía una viscosidad de 11.000 Pa·s o inferior, cuando se midió 200 ºC y una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1}, mientras que la composición de resina preparada en el Ejemplo Comparativo 1 tenía una viscosidad muy por encima de 1.000 Pa·s.

Por lo tanto, la composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con la presente invención tiene una alta tasa de cristalización, una Tm baja y una viscosidad baja, en comparación con las resinas de ácido poliláctico convencionales. Por lo tanto, la composición de resina de la invención se puede someter a un procesamiento a baja temperatura y alta velocidad para la impresión 3D, y es apropiada como material para impresión 3D debido a sus altas tasas de solidificación.

Ejemplo preparativo de filamento de PLA para impresión 3D

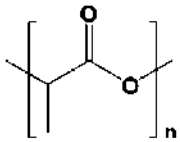
Cada una de las composiciones de resina de ácido poliláctico preparadas en los Ejemplos 1 a 6 se secó a presiones reducidas, se añadió una carga inorgánica de talco (SP 3000, Dawon Chemical) en una cantidad de un 1 a un 30 % en peso, y a continuación U626 y 1-1076 como antioxidante se añadieron a esto, seguido por la mezcla de la composición en una supermezcladora. La composición a continuación se extruyó a través de una extrusora de doble tornillo que tenía un diámetro de 19 mm en forma de filamento a temperaturas de 190 a 220 ºC. A continuación, el filamento extruido se enfrió en un baño de agua y se enrolló alrededor de una bobina con cierto peso como un filamento de PLA para impresión 3D que tenía un diámetro de 1,75 mm o 3 mm.

REIVINDICACIONES

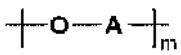
1. Una composición de resina de ácido poliláctico para impresión tridimensional (3D), que comprende:

(a) un segmento duro que comprende una unidad de repetición de ácido poliláctico representada por la Fórmula 1; y (b) un segmento blando que comprende una unidad de repetición de poliuretano poliol en el que las unidades de repetición de poliol a base de poliéter representadas por la Fórmula 2 están unidas de forma lineal mediante enlaces uretano,
en el que la composición tiene una temperatura de fusión de 170 ºC o inferior, una temperatura de transición vítrea de 55 ºC o inferior, un peso molecular promedio en número de 50.000 o superior, y una viscosidad de 1.000 Pa·s o inferior cuando se mide a una temperatura de 200 ºC y una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1}:

[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



en la que n en la Fórmula 1 es un número entero que varía de 700 a 5.000; y, en la Fórmula 2, A es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, y m es un número entero que varía de 10 a 100; y
en la que la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión se miden como se define en la descripción.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición comprende (a) el segmento duro en una cantidad de un 65 a un 95 % en peso y (b) el segmento blando en una cantidad de un 5 a un 35 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la unidad de repetición de poliol a base de poliéter es al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en una unidad de repetición de polieterglicol (PEG), una unidad de repetición de poli(1,2-propilenglicol), una unidad de repetición de poli(1,3-propanodiol), una unidad de repetición de politetrametilenglicol, una unidad de repetición de polibutilenglicol, una unidad de repetición de un poliol formado por copolimerización de óxido de propileno y tetrahidrofurano, una unidad de repetición de un poliol formado por copolimerización de óxido de etileno y tetrahidrofurano, y una unidad de repetición de un poliol formado por copolimerización de óxido de etileno y óxido de propileno.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el enlace de uretano se forma mediante una reacción entre grupo hidroxilo terminal en la unidad de repetición de poliol a base de poliéter y un compuesto de diisocianato.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el compuesto de diisocianato es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 1,3-xileno, diisocianato de 1,4-xileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bisfenileno, diisocianato de isoforona, y diisocianato de difenilmetano hidrogenado.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en un antioxidante de fenol impedido, un antioxidante a base de amina, un antioxidante tio, un antioxidante a base de fosfito, sílice, sílice coloidal, alúmina, sol de alúmina, talco, mica, y carbonato cálcico.

7. Un filamento de ácido poliláctico para impresión 3D, que comprende la composición de resina de ácido poliláctico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Un método de impresión 3D que usa una composición de resina de ácido poliláctico como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6.