



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713158-5 A2**

(22) Data de Depósito: 08/06/2007
(43) Data da Publicação: 03/04/2012
(RPI 2152)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 69/40

(54) Título: COPOLÍMEROS COM PORÇÕES AMIDAS E PORÇÕES ÉTERES TENDO PROPRIEDADES ÓTICAS MELHORADAS

(30) Prioridade Unionista: 14/06/2006 FR 0605284,
16/08/2006 US 60/838.011

(73) Titular(es): Arkema France

(72) Inventor(es): Frédéric Malet, Inci Turan, Philippe Blondel,
Thibaut Montanari

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT FR2007051390 de
08/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/006987de
17/01/2008

(57) Resumo: COPOLÍMEROS COM PORÇÕES AMIDAS E PORÇÕES ÉTERES TENDO PROPRIEDADES ÓTICAS MELHORADAS. A presente invenção tem por objeto um copolímero a base de porções amidas e a base de porções éteres, as porções amidas sendo constituídas majoritariamente de uma associação equimolar de pelo menos uma diamina e de pelo menos um diácido carboxílico, a ou as diaminas sendo majoritariamente cicloalifáticas e o ou os diácidos carboxílicos sendo majoritariamente alifáticos lineares, as porções amidas podem eventualmente compreender, mas de maneira minoritária, pelo menos um outro comonomero de poliamida, as proporções respectivas de monômeros das porções éteres e amidas escolhidos de modo que: - o referido copolímero apresenta uma transparência elevada que é tal que a transmitância a 560 nm sobre placa de 2 mm de espessura é superior a 75%; - o referido copolímero apresenta uma cristalinidade tal que a entalpia de fusão durante de o segundo aquecimento de uma DSC ISO (delta Hm (2)) seja pelo menos igual a 30 J/g, a massa sendo aplicada à quantidade de porções amidas contidas ou poliamida contida, esta fusão corresponde às porções amidas; - o referido copolímero tem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos igual a 75°C.

**COPOLÍMEROS COM PORÇÕES AMIDAS E PORÇÕES ÉTERES TENDO
PROPRIEDADES ÓTICAS MELHORADAS**

A presente invenção trata-se de novos copolímeros a base de porções amidas e de porções poliéteres, estes
5 copolímeros sendo tipicamente transparentes e amorfos sendo ou apresentando uma cristalinidade que vai de "muito baixa semicristalinidade" a uma "cristalinidade intermediária".

Para melhor situar a invenção e o problema que a resolve, vamos citar cinco categorias de materiais
10 poliamidas existentes. Por "materiais poliamidas", entende-se as composições a base de poliamidas, copoliamidas e ligas de poliamidas ou a base de poliamidas.

(1) Materiais poliamidas modificados choque (PA choque)

15 São ligas de poliamida com uma quantidade minoritária de elastômero, tipicamente em torno de 20% em peso. A poliamida é tipicamente uma poliamida semicristalina. Estas ligas tem a vantagem de uma muito boa resistência ao choque, muito melhorada em relação à poliamida sozinha,
20 tipicamente três vezes melhor ou mais. Possuem igualmente uma boa resistência química, uma resistência à deformação pelo calor (60°C) suficiente. Tem a desvantagem de serem opacas, o que pode ser prejudicial para peças decorativas. Um exemplo de poliamida choque conhecido é a "Zytel ST801"
25 de DuPont.

(2) Materiais poliamidas amorfos transparentes (amPA TR)

São materiais transparentes, amorfos ou muito pouco semicristalinos (entalpia de fusão durante o segundo
30 aquecimento DSC inferior a 30 J/g), rígidos (módulo de

flexão ISO > 1300 MPa), que não deforma pelo calor, a 60°C, pois a temperatura de transição vítrea Tg é superior a 75°C. Contudo, são pouco resistentes ao choque, apresentando um choque ISO Charpy entalhado bem menor em
5 comparação com as poliamidas modificados choque, e a sua resistência química não é especialmente excelente devido à sua natureza amorfa. Existe igualmente, - mas trata-se de materiais menos correntes - as poliamidas transparentes semicristalinas (ou microcristalinas), tipicamente com as
10 entalpias de fusão durante o segundo aquecimento DSC entre 2 e 30 J/g, estes materiais sendo igualmente bastante rígidos, tendo um módulo de flexão ISO > 1000 MPa.

(3) Poliéter-bloco-amida e copolímeros com porções éteres e amidas (PEBA)

15 São copoliamidas a base de porções éteres e de porções amidas, as poliéteramidas e, em particular, a poliéter-bloco-amida (PEBA). São materiais muito flexíveis, bem resistentes ao choque, mas cuja transparência é bastante fraca (45 a 65% de transmissão luminosa a 560 nm para uma
20 espessura de 2mm), da mesma maneira que os seus homólogos poliamidas sem porções éteres.

(4) Poliamidas semicristalinas (PA)

São tipicamente poliamidas alifáticas lineares. A sua cristalinidade manifesta-se pela presença de esferólitos, cujo tamanho é suficientemente grande de modo que o
25 material não seja muito transparente (transmissão luminosa inferior a 75%).

(5) Poliamidas transparentes semicristalinas (scPA TR)

São mais precisamente poliamidas microcristalinas onde
30 o tamanho dos esferólitos é suficientemente pequeno para

conservar a transparência; (ver patentes européias EP 550.308 e EP 725.101) (transparência > 75%).

No Tabela 1A a seguir, resumiu-se as diferentes propriedades das cinco categorias de poliamidas que vem-se
5 indicar:

Tabela 1A

Categoria de poliamida	Transparência (a)	Resistência ao choque/ã fissura (b)	Flexibilidade (c)	Resistência ao calor (d)	Resistência química (e)	Fadiga elástica (f)	Aplicação (g)
(1) PA choque	--	+++	+	++	+++	+	+++
(2) amPA TR ⁽¹⁾	+++	-	- a ---	++ a +++	- a ---	-- a +	-
(3) PEBA ⁽²⁾	-- a +	+ a +++	+ a +++	+ a ++	+ a ++	+++	++ a +++
(4) PA	-- a -	+	+	++	+++	+	+++
(5) scPA TR	++ a +++	+	- a +	- a +	+ a +++	- a +	-

Notas de -- = muito ruim a +++ = muito bom

DEFINIÇÕES da tabela 1A:

(a) Transparência: é caracterizada pela medida de transmitância a 560 nm através de uma placa polida de 2 mm de espessura.

5 (b) Resistência ao choque/à ruptura: é caracterizada por um teste de dobragem rápida ou um choque Charpy entalhado ISO179.

(c) Flexibilidade: é caracterizada pelo módulo de flexão ISO178.

10 (d) Resistência ao calor: capacidade da poliamida não se deformar se for colocada em atmosfera quente, próxima de 60°C, e sob o efeito de um peso mais ou menos importante.

(e) Resistência Química: aptidão da poliamida de não se danificar (matificação, fenda, fissura, ruptura) ao
15 contato de um produto químico (álcool...) e, em particular, se for colocado sob tensão, isto é, "stress-cracking".

(f) Fadiga elástica: aptidão da poliamida a ser dobrada um grande número de vezes sem ruptura, retorno elástico, por exemplo teste "Ross-Flex".

20 (g) Aplicação: aptidão da poliamida a ser aplicada facilmente por um método de injeção (tempo de ciclo curto, desmoldagem fácil, peça não deformada).

O objetivo da invenção é encontrar novas composições transparentes, resistentes ao choque, não demasiadamente
25 rígidas e mesmo até muito flexíveis, possuindo uma boa resistência ou comportamento à deformação pelo calor (60°C) e/ou uma boa resistência química. A aptidão à resistência à dobragem alternada (fadiga) e a aptidão aplicada facilmente por injeção são também qualidades que podem ser procuradas.
30 Em outros termos, procurou-se uma composição que combina o

essencial, ou pelo menos um maior número de vantagens das três primeiras categorias precedentes (PA choque, amPA TR, PEBA).

Os copolímeros PEBA pertencem a classe particular dos poliésterésteramidas quando resultam da copolicondensação de sequências poliamida com extremidades carboxílicas reativas com as sequências poliéster com extremidades reativas, que são os poliésterpolióis (poliésterdióis), as ligações entre os blocos poliamida e os blocos poliéster sendo ligações éster, ou ainda com a classe das poliésteramidas quando as sequências poliéster são com extremidades aminas.

Diferentes PEBA são conhecido pelas suas propriedades físicas, tais como sua flexibilidade, sua resistência ao choque, sua facilidade de aplicação por injeção.

A melhoria da transparência das PEBA já foi objeto de diferentes pesquisas.

A patente francesa FR 2846332 descreve a utilização de PEBA na qual o bloco poliamida é uma copoliamida microcristalina não miscível com o bloco poliéster. Em particular, o Exemplo 1 descreve uma poliamida sobre base 6/11/12, controlada com o ácido adípico e acoplada com politetrametileno glicol (abreviado PTMG). Contudo, estes copolímeros tem uma temperatura de transição vítrea T_g próxima de 70°C . Conseqüentemente, este copolímero amacia-se e deforma-se demasiadamente logo que a temperatura se aproxima da T_g , a partir de cerca de 60°C , que se encontra frequentemente nas condições de vida usuais do produto, por exemplo sob um pára-brisas de automóvel ou ao interior de um container em pleno sol. Além disso, este copolímero não comporta porções cicloalifáticas.

De uma maneira geral os copolímeros com porções éteres e amidas conhecidos são constituídos de sequências poliamidas alifáticas lineares e semicristalinas (por exemplo, os "Pebax" de Arkema, os "Vestamid E" de Degussa).

5 A Sociedade requerente descobriu de maneira surpreendente que se, pelo contrário, utiliza-se monômeros de poliamidas de caráter cicloalifático, por conseguinte não alifático linear, e se os copolimerizamos com os poliéteres, obtém-se copolímeros transparentes e amorfos ou
10 muito pouco semicristalinos. Além disso, obtém-se materiais que resistentes à deformação pelo calor a 60°C - pois a temperatura de transição vítrea, Tg, é superior ou igual a 75°C - e possuindo uma muito boa resistência ao choque e uma boa flexibilidade.

15 A presente invenção tem, por conseguinte por objeto um copolímero a base de porções amidas e de porções éteres, as porções amidas constituídas majoritariamente de uma associação equimolar de pelo menos uma diamina e de pelo menos um diácido carboxílico, onde a ou as diaminas são
20 majoritariamente cicloalifáticas e o ou os diácidos carboxílicos são majoritariamente alifáticos lineares, as porções amidas podem eventualmente compreender, mas de maneira minoritária, pelo menos um outro comonômero de poliamida, as proporções respectivas de monômeros das
25 porções éteres e amidas escolhidas de modo que:

- o referido copolímero apresenta uma transparência elevada que é tal que a transmitância a 560 nm sobre placa de 2 mm de espessura é superior a 75%;

- o referido copolímero é amorfo ou apresenta uma
30 cristalinidade tal que a entalpia de fusão (ΔH_m (2))

durante o segundo aquecimento de uma DSC ISO seja mais igual a 30 J/g, a massa sendo aplicada com quantidade de porções amidas contidas ou poliamida contida, esta fusão corresponde às porções amidas;

5 -o referido copolímero tendo uma temperatura de transição vítrea pelo menos igual a 75°C.

Pelo termo "majoritariamente", entende-se "à razão de mais de 50% em peso (> 50%)".

Pela expressão "de maneira minoritária", entende-se "a
10 razão com menos de 50% em peso (< 50%)".

Por delta Hm (2), entende-se a entalpia de fusão durante o segundo aquecimento de uma DSC de acordo com a norma ISO, a DSC ("*Differential Scanning Calorimetry*") sendo a análise calorimétrica diferencial.

15 A ou as diaminas cicloalifáticas, de acordo com a presente invenção são escolhidas vantajosamente entre o bis(3-metil-4-aminociclohexila)-metano (BMACM), o para-aminodieciclohexila metano (PACM), a isoforonadiamina (IPD), o bis(4-aminociclohexila)-metano (BACM), o 2,2-bis(3-metil-
20 4-aminociclohexila)propano (BMACP), o 2,6-bis(amino metil)norbornano (BAMN).

Vantajosamente, só uma diamina cicloalifática, em particular o bis(3-metil-4-aminociclohexila)-metano foi utilizado como diamina para a obtenção das porções amidas.

25 Pelo menos uma diamina não cicloalifática pode ser colocada na composição dos monômeros das porções amidas, com razão de mais de 30% em mol em relação às diaminas da referida composição. Como diamina não cicloalifática, pode-se citar as diaminas alifáticas lineares, tais como a 1,4-
30 tetrametileno diamina, a 1,6-hexametilenodiamina, a 1,9-

nonadiamina e a 1,10-decametilenodiamina.

O ou os diácidos carboxílicos alifáticos podem ser escolhidos entre diácidos carboxílicos alifáticos tendo de 6 a 36 átomos de carbono, de preferência de 9 a 18 átomos de carbono, em particular o ácido 1,10-decanodicarboxílico (ácido sebácico), o ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, o ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico e o ácido 1,18-octadecanodicarboxílico.

Pelo menos um diácido carboxílico não alifático pode ser colocado na composição dos monômeros das porções amidas com razão de mais de 15% em mol em relação aos diácidos carboxílicos da referida composição. De preferência, diácido carboxílico não alifático é escolhido entre diácidos aromáticos, em particular o ácido isoftálico (I), a ácido tereftálico (T) e suas misturas.

A lactama é, por exemplo, escolhida entre a caprolactama, a oenanolactama e a laurilactama.

O ácido alfa-ômega aminocarboxílico, por exemplo, é escolhido entre o ácido aminocapróico, o ácido amino-7-heptanóico, o ácido amino-11-undecanóico ou o ácido amino-12-dodecanóico.

Vantajosamente, os blocos PA representam 50 a 95% em peso do referido copolímero.

Os blocos PA, por exemplo, são escolhidos entre: BMACM.9, BMACM.10, BMACM.12, BMACM.14, BMACM.18 e suas misturas.

A massa molecular em número dos blocos PA é compreendida vantajosamente entre 500 e 12000 g/mol, de preferência entre 2000 e 6000 g/mol.

Os blocos PE (poliéter) são, por exemplo, procedentes

de pelo menos um polialquileno éter polioliol, especialmente polialquileno éter diol, de preferência escolhido entre o polietileno glicol (PEG), o polipropileno glicol (PPG), o politrimetileno glicol (PO3G), o politetrametileno glicol
5 (PTMG) e as suas misturas ou os seus copolímeros.

Os blocos PE podem compreender as sequências polioxialquileno com extremidades de cadeias NH_2 , tais sequências que podem ser obtidas por cianoacetilação de sequências polioxialquileno alfa-ômega dihidroxiladas
10 alifáticas chamadas poliéterdióis. Mais particularmente, poderá utilizar os Jeffaminas (por exemplo, Jeffamina® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, produtos comerciais da sociedade Huntsman. Ver igualmente patentes JP 2004346274, JP 2004352794 e EP1482011).

15 A massa molecular em número de blocos PE é compreendida vantajosamente entre 200 e 4000 g/mol, de preferência entre 300 e 1100 g/mol.

O copolímero de acordo com a invenção pode ser amorfo ou ter uma cristalinidade tal que delta Hm (2) do referido
20 copolímero é inferior ou igual a 10 J/g.

O copolímero de acordo com a invenção pode igualmente apresentar uma cristalinidade intermediária, tal que delta Hm (2) do referido copolímero seja compreendido entre 10 e 30 J/g, de preferência entre 10 e 25 J/g, a massa sendo
25 aplicada com quantidade de porções amidas contidas ou poliamida contida, esta fusão correspondendo às das porções amidas. Tais materiais são os produtos ao comportamento intermediário entre os polímeros amorfos ou essencialmente amorfos, isto é, com uma entalpia de fusão ao segundo
30 aquecimento entre 0 e 10 J/g, que não estão mais ao estado

sólido acima da sua Tg, e dos polímeros verdadeiramente semicristalinos, que são os polímeros que permanecem no estado sólido, por conseguinte que conservam efetivamente a sua forma para além da sua Tg. Estes produtos ao
5 comportamento intermediário estão, por conseguinte em um estado mais ou menos sólido, mas facilmente deformáveis para além da sua Tg. Como sua Tg é elevada, na medida em que não os utilizam para além desta Tg, tais materiais são interessantes, de tanto que sua resistência química é
10 superior a dos materiais amorfos. O Exemplo 32 do presente pedido ilustra tais materiais com comportamento intermediário.

O copolímero de acordo com a presente invenção pode vantajosamente ser transparente com mais de 75% de
15 transmissão a 550 nm dos 2 mm de espessura.

O copolímero de acordo com a presente invenção pode vantajosamente compreender, além disso pelo menos um aditivo escolhido entre os estabilizantes térmicos, os estabilizantes ao UV, os corantes, os agentes de nucleação,
20 os plastificantes, os agentes que melhoram a resistência aos choques, o referido ou os referidos aditivos tendo de preferência um índice de refração próximo do referido copolímero.

Uma forma particular da presente invenção consiste em
25 escolher um copolímero caracterizado pelo fato das suas porções flexíveis éteres serem escolhidas de natureza muito absorvente, de preferência natureza bloco poliéter do tipo PEG, PPG ou PO3G, o que confere um acréscimo vantajoso de propriedades antiestáticas e impermeáveis-respirantes com a
30 composição (isto é, permitindo a passagem do vapor de água,

mas não da água líquida). Esta composição pode, além disso, aditivada por aditivos antiestáticos terceiros a fim de reforçar o efeito antiestático global, e também para os aditivos permitindo aumentar a compatibilidade de mistura com outros polímeros. O copolímero, sozinho ou assim aditivado, pode ser utilizado em seguida tanto como aditivo de um outro polímero ou material a fim de conferir a este último um acréscimo de propriedades antiestáticas ou impermeáveis-respirantes.

10 A presente invenção tem igualmente por objeto um processo de preparação de um copolímero tal como definido acima, caracterizado pelo fato de que:

- em uma primeira etapa, prepara-se os blocos poliamida PA por policondensação

15 . da ou das diaminas;

. do ou dos diácidos carboxílicos; e

se for caso, do ou dos comonômeros escolhidos entre as lactamas e os ácidos alfa-ômega aminocarboxílicos;

20 . em presença de um limitador de cadeia escolhido entre diácidos carboxílicos;

- em uma segunda etapa, faz-se reagir os blocos poliamida PA obtidos com blocos poliéter PE, em presença de um catalisador.

25 O método geral de preparação em duas etapas dos copolímeros da invenção é conhecido e descrito, por exemplo, na patente francesa FR 2.846.332 e na patente européia EP 1.482.011.

30 A reação de formação do bloco PA faz-se habitualmente entre 180 e 300°C, de preferência de 200 a 290°C, a pressão no reator se estabelece entre 500 e 3000 KPa, e mantém-se

cerca de 2 a 3 horas. Reduz-se lentamente a pressão colocando o reator em pressão atmosférica, em seguida destila-se a água excedente, por exemplo durante uma hora ou duas.

5 A poliamida com extremidades de ácido carboxílico tendo sido preparada, acrescenta-se em seguida o poliéter e um catalisador. Pode-se acrescentar o poliéter uma ou várias vezes, do mesmo modo para o catalisador. De acordo com uma forma vantajosa, acrescenta-se de uma vez o
10 poliéter, a reação das extremidades OH do poliéter e as extremidades COOH da poliamida começam com formação de ligações éster e eliminação de água. Elimina-se tanto quanto possível a água do meio reacional por destilação, em seguida introduz-se o catalisador para terminar a ligação
15 dos blocos poliamidas e dos blocos poliéteres. Esta segunda etapa se efetua sob agitação, de preferência sob um vácuo de pelo menos 15 mm Hg (2000 Pa) com uma temperatura tal que os reagentes e os copolímeros obtidos estejam ao estado fundido. A título de exemplo, esta temperatura pode ser
20 compreendida entre 100 e 400°C e geralmente 200 e 300°C. A reação é seguida pela medida do torque de torção exercido pelo polímero fundido sobre o agitador ou pela medida da potência elétrica consumida pelo agitador. O fim da reação é determinado pelo valor do torque ou da potência alvo.

25 Poderá-se igualmente acrescentar durante a síntese, ao momento julgado mais oportuno, uma ou várias moléculas utilizadas como antioxidante, por exemplo a Irganox® 1010 ou Irganox® 245.

30 A presente invenção tem igualmente por objeto um processo de preparação de um copolímero, tal como definido

acima, caracterizado pelo fato de acrescenta todos os monômeros ao início, esteja em uma só etapa, para efetuar a policondensação:

- da ou das diaminas;
- 5 - do ou dos diácidos carboxílicos; e
- se for caso, de outro ou dos outros comonômeros de poliamida;
- em presença de um limitador de cadeia escolhido entre diácidos carboxílicos;
- 10 - em presença dos blocos PE (poliéter);
- em presença de um catalisador para a reação entre os blocos PE e os blocos PA.

Vantajosamente utiliza-se como limitador de cadeia o referido diácido carboxílico, que é introduzido em excessos
15 em relação estequiométrica da ou das diaminas.

Vantajosamente, utiliza-se, como catalisador, um derivado de um metal escolhido no grupo formado pelo titânio, pelo zircônio e o háfnio ou um ácido forte como o ácido fosfórico, o ácido hipofosforoso ou o ácido bórico.

20 Pode-se conduzir a policondensação em uma temperatura de 240 com 280°C.

A presente invenção tem igualmente por objeto um artigo formado, tal como fibra, tecido, filme, folha, junco, tubo, peça injetada, especialmente transparente ou
25 translúcido, compreendendo o copolímero, tal como definido acima ou foi fabricado por um processo tal como foi definido acima.

Assim, o copolímero de acordo com a presente invenção é vantajoso para a fabricação fácil de artigos, em
30 particular de artigos ou elementos de artigos de esporte,

devendo especialmente apresentar ao mesmo tempo uma boa transparência, uma boa resistência ao choque e uma boa resistência às agressões mecânicas, químicas, UV, térmicas. Entre estes artigos de esporte, pode-se citar elementos de calçados de esportes, utensílios de esporte como patins para gelo ou outros artigos de esportes de inverno e alpinismo, as fixações de esquis, as raquetes, os bastões de esporte, as pranchas, as ferraduras, os pés de pato, as bolas de golfe, os veículos de lazer, em particular os destinados às atividades para o tempo frio.

Pode-se igualmente mencionar, de uma maneira geral, os artigos de lazer, reforma, os instrumentos e equipamentos calçados sujeitos às agressões climáticas e mecânicas, os artigos de proteção, como as viseiras dos capacetes, os óculos, bem como as armações de óculos. Pode-se citar também, a título de exemplos não limitativos, os elementos de automóvel, como protetor de farol, retrovisores, pequenas peças de automóveis de qualquer terreno, os tanques, em particular, motocicletas, motos, scooters, sujeitos às agressões mecânicas e químicas, os artigos cosméticos sujeitos às agressões mecânicas e químicas, os batões vermelhos para lábios, os manômetros, os elementos de proteção estéticos tal como botijões de gases. Além disso, referindo ao domínio dos parafusos, o PMMA sendo particularmente frágil, é difícil de aparafusar. Um parafuso transparente em um material bastante mole será suscetível de evitar quebrar a PMMA quando se forçar para aparafusar.

Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção sem, contudo limitar o alcance.

Nestes exemplos, as percentagens estão em peso salvo indicação contrária e as abreviaturas seguintes foram utilizadas:

5 - BMACM: 3,3'dimetil 4,4'diamino dicitclo hexila metano.

- PACM: 4,4'diamino dicitclo hexila metano, que encontra-se com os isômeros variáveis; pode-se assim distinguir "PACM20" de Ar Product e o PACM mais rico em isômero trans-trans, a Dicycan de BASF, que contém mais de 10 45% de isômero trans-trans e que se chamará "PACM45".

- AT: ácido tereftálico.

- Al: ácido isoftálico.

- C14: ácido tetra decanodióico.

- C12: ácido dodecanodióico.

15 - C10: ácido sebácico.

- C6: ácido adípico.

- PTMG: um poliéter, especialmente o poli-tetra-metil-glicol.

- PEG: poli-etileno-glicol.

20 - PE: poliéter.

No caso de mistura de diácido, indica-se sua proporção em mol (ver tabela 2).

Preparou-se os copolímeros de acordo com o modo operacional seguinte:

25 > COMPARATIVOS 1 a 3 de Poliamidas transparentes (ver tabela 2 abaixo)

Modo operacional geral:

Preparou-se as PA a base de diaminas cicloalifáticas na 1 etapa de acordo com o modo operacional seguinte:

30 Em uma autoclave de 80 L, carregou-se os diferentes

monômeros, mais 3% de água. O reator fechado e purgado com nitrogênio, aquecido a 270°C sob pressão e sob uma agitação de 40 rpm. Manteve-se 3 horas em seguida, relaxou-se até pressão atmosférica em duas horas e continuou-se a policondensação sob nitrogênio 280°C (ou mesmo 300°C) durante cerca de 2 horas para atingir a viscosidade desejada. Os produtos foram granulados. Os 25 Kg de polímero obtido foram secos a 90°C sob vácuo.

COMPARATIVO 4

10 Trata-se do Exemplo 1 descrito na patente francesa FR 2.846.332 tendo blocos PA 6/11/12. e os blocos PTMG.

> EXEMPLOS 6 a 10 de acordo com a invenção (ver tabelas 1B e 2 abaixo)

Modo operacional geral:

15 Preparou-se os PEBA em 2 etapas a partir de blocos PA a base de diaminas cicloalifáticas de acordo com o modo operacional seguinte:

Carregou-se a diamina cicloalifática e os diácidos em uma autoclave de 80L. O reator purgado com nitrogênio e fechado, aqueceu-se a 260°C sob pressão e sob agitação de 40 rpm. Após uma manutenção de uma hora, relaxou-se sob pressão atmosférica e acrescentou-se o poliéter e o catalisador. Colocou-se o reator sob vácuo em 30 minutos para atingir 5 kPa (50 mbar) - 2 kPa (20 mbar) se necessário. O aumento do torque durou cerca de duas horas. A viscosidade atingida, o reator foi entregue a pressão atmosférica e o produto foi granulado e seco sob vácuo a 75°C.

Tabela 1B

	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo 9	

Monômero ou matéria- prima	Quant. Carregadas Kg	Quant. Carregadas Kg	Quant. Carregadas Kg	Quant. Carregadas Kg	
BMACM	16,446	16,446	14,313	11,805	13,309
C10 ácido sebácico	15,085	6,967			
C14 ácido tetradeca- nodióico			17,039	8,126	8,117
Ácido dodecano- dióico		9,27		7,135	7,160
PTMG 650	3,51	3,51	3,707	8,066	
PTMG 1000					6,470
Água	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Butilato de zircônio em (g)	45,5	45,5	45,5	45,5	45,5

Para os outros exemplos, procede-se de maneira semelhante, bem como descrito no tabela 3, em 1 etapa ou em 2 etapas segundo o caso, a percentagem de PE é expressa em massa, as massas Mn das porções PA e PE são indicadas (colunas "Mn PE", "Mn PA"), a composição do PA sendo descrita em mol (colunas "diamina", "diácido" expressos em mol).

> EXEMPLOS 11 a 32 (ver tabela 3 a seguir)

Modo operacional geral: Preparou-se as PEBA de acordo com o modo operacional seguinte. Todos os monômeros foram introduzidos em um reator em vidro, mergulhado em um banho de óleo e equipado de um agitador. A mistura de cerca de 5 60g de diamina cicloalifática, diácido e poliéteres assim formada foi submetida a atmosfera inerte e aquecida até que a temperatura atinja 260°C. Após uma policondensação sob nitrogênio, de cerca de 1 hora, acrescentou-se o catalisador $Zr(OBu)_4$ e colocou-se sob vácuo (1 kPa a 5 Kpa 10 (10 a 50 mbar)) para terminar a polimerização a 260°C. Uma vez a viscosidade atingida, entregou-se o reator sob nitrogênio e resfriou-se.

EXEMPLO 11:

Carregou-se em uma etapa: BMACM 27,1 g, diácido em 15 C10: 13,5g, diácido em C12: 13,1 g, PTMG 650: 6,4 g. A adição do catalisador $Zr(OBu)_4$ é de 0,4 ml. O limitador de cadeia é o diácido em C10. A razão molar C10/C12 é 50/50.

Para os copolímeros dos Exemplos 1 a 10, das placas de 100 x 100 x 2 mm foi modelado por injeção dos referidos 20 copolímeros a 270°C com um molde frio com 10°C.

Para os copolímeros dos Exemplos 11 a 32, as pastilhas foram preparadas por compressão a 270°C sob prensa.

As propriedades óticas e mecânicas destas placas ou pastilhas foram medidas (ver tabelas 2 e 3).

25 **DEFINIÇÕES das tabelas 2 e 3**

h) Aumento na viscosidade: Representa a aptidão para 30 polimerização e conseqüentemente a obtenção de um polímero de massa suficiente, e por conseguinte de viscosidade suficiente, o que se traduz em um aumento do torque ou da potência do motor de agitação do polimerizador. Este

aumento na viscosidade realiza-se sob nitrogênio ou vácuo. Este aumento na viscosidade pode ser possível (notar "sim" nas tabelas que seguem) ou não (notar "não" nas tabelas que seguem).

5 i) Tg: Ponto de flexão ("ponto médio") à segunda passagem por DSC que é uma análise térmica diferencial ou Differential Scanning Calorimetry ISO 11357.

10 j) Transparência: a transmissão da luz a 560 nm é medida sobre placas de 2 mm. "TB" significa que a transmissão é > 85%; "B" significa que a transmissão é > 80% e "AB" significa que a transmissão é > 75%.

15 k) Opacidade - Transparência: corresponde ao relatório de contraste e percentagem de luz transmitida ou refletida ao comprimento de onda de 560 nm sobre uma placa de 2 mm de espessura.

i) MFI (índice de fluidez ao estado fundido) medido 275°C, 2,16 Kg: Quanto mais o MFI é elevado, mais a síntese do copolímero é fácil.

20 m) Rigidez (e flexibilidade): É caracterizada pela medida do módulo de flexão sobre barra de 80*10*4mm de acordo com a norma ISO178. Também é caracterizada pela medida do módulo E' obtido durante um teste de DMA que é uma análise mecânica diferencial ou Differential Mechanical Analysis ISO 6721.

25 n) Elasticidade e fadiga: o coeficiente α (alfa) é determinado graficamente ao curso de uma análise de nervosidade (amplitude em função do tempo). Quanto mais o valor é elevado, mais o material é nervoso e elástico. A resistência em fadiga é caracterizada por um teste Ross-Flex ASTM1052 a -10°C sobre proveta não perfurado que
30

dobra-se alternativamente a 90°, mede-se o número de ciclos suportados antes de ruptura.

o) Alongamento com ruptura (%): Mede-se a tração sobre proveta do tipo haltere de acordo com a norma ISOR527.

5 p) Viscosidade: A viscosidade inerente em dl/g é medida a partir de 0,5g de produto solubilizado a 25°C no metacresol.

q) Amarelamento: Mede-se a índice de amarelo (Yellow index) sobre granulados (tabela 2) ou a considera
10 qualitativamente (tabela 3): "0" corresponde ao não amarelamento, "+" a um ligeiro amarelo, "++" a um amarelamento significativo.

r) Semicristalina: um polímero semicristalina, especialmente uma poliamida, é um polímero tendo uma
15 temperatura de fusão com uma entalpia de fusão significativa (notado ΔH_m (2)), superior a 10J/g, de preferência superior a 25J/g (medida realizada durante uma DSC ISO, durante o segundo aquecimento), o que significa que o polímero conserva um estado essencialmente sólido
20 para além da sua temperatura de transição vítrea (Tg).

s) Amorfo: um polímero amorfo, especialmente uma poliamida, é um polímero não tendo ponto de fusão ou tendo um ponto de fusão pouco marcado, isto é, com uma entalpia de fusão inferior a 10 J/g, medida realizada durante uma
25 DSC ISO, durante o segundo aquecimento. Este polímero deixa, por conseguinte seu estado sólido para além da sua temperatura de transição vítrea (Tg).

t) Antiestatismo: Caracteriza-se o antiestatismo por uma medida de resistividade superficial (ohm), de acordo

com ASTM D257 a 20°C sob 65% de umidade relativa, sob uma tensão contínua de 100V.

u) Impermeabilidade-respirabilidade ou permeabilidade ao vapor de água: É considerada de acordo com a norma ASTM 5 96 E BW a 38°C e 50% de umidade relativa sobre um filme de 25µm de espessura.

v) Teste de resistência choque/dobragem. O teste é realizado da maneira seguinte. As barras 80 x 10 x 4 mm são modeladas por injeção em um molde ISO. A barra é dobrada 10 rapidamente a 180° a nível do limiar de injeção, entre a barra e o feixe, onde a espessura é reduzida com cerca de 1 mm. Mede-se em seguida o número de ruptura direta sobre uma série de 20 barras, e exprime-se em percentagem de ruptura.

A resistência química foi igualmente testada e 15 mostrada uma resistência a 100% em etanol e em acetona para o copolímero do Exemplo 7.

Estes ensaios mostram que os copolímeros da presente invenção podem ser também transparentes como as poliamidas do estado anterior da técnica todos tendo maior 20 flexibilidade.

O exemplo 32 constitui um caso particular vantajoso. É caracterizado pelo fato das porções flexíveis éteres serem escolhidas de natureza muito hidrófila, do tipo, que confere propriedades antiestáticas e impermeáveis- 25 respirantes (isto é, que permite a passagem do vapor de água, mas não a água líquida) à composição. Esta composição pode, além disso ser aditivada por aditivos antiestáticos terceiros a fim de reforçar a efeito antiestático global, e por aditivos que permitem aumentar a compatibilidade de 30 mistura com outros polímeros, o copolímero, sozinho ou

assim aditivado, podendo na realidade ser em seguida utilizado tanto como aditivo de outro polímero ou material a fim de conferir-lhe uma melhoria das suas propriedades antiestáticas ou impermeáveis-respirantes. Se o polímero aditivado é transparente, então, vantajosamente, escolherá-se os monômeros PA (e outros aditivos) de modo que o índice de refração do nosso copolímero (eventualmente ele mesmo aditivado) seja muito próximo ao do polímero aditivado.

Tabela 2: Comparativos 1 - 4 e Exemplos 6-10

Exemplo	Etapas(s)	diamina (da PA) (1 mol)	diácido (da PA) (em mol)	PE	%PE (massa)	Mn da PA	Mn da PE	Aumento na viscosidade	Tg (°C)	Delta Hm(2)	Transparência	MFI	Opacidade	Módulo de flexão (MPa)	a (alfa)	Ross-Flex	Alongamento a ruptura (%)	Tensão ao limiar (MPa)	Viscosidade	Amarelamento	Resistência choque/dobra
Comp. 1	1	BMACM	C14		0,00		0	sim	144	0	91	6,5	12,4	1382	7,5	<10000	190	51	1,17		40%
Comp. 2	1	PACM 20	C14	-	0,00		0	sim	125	0	90	18	9,7	1384			198	52			
Comp. 3	1	BMACM	C12	-	0,00		0	sim	152	0	91	6	10,1	1491	8,4		182	55	1,09		50%
Comp. 4		PA 6/11/12		PTMG	0,14	4000	650	sim	70		78		13								
6	2	BMACM	C10	PTMG	0,12	5000	650	sim	131	4	86	13	10,6	1455	10,2		202	50	1,18		0%
7	2	BMACM	C10 (0,5) C12 (0,5)	PTMG	0,12	5000	650	sim	131	0	90	11	9,6	1377	8,9		221	48	1,21		0%
8	2	BMACM	C14	PTMG	0,12	5000	650	sim	108	0	92			1190			260	43	1,11	13,7	0%
9	2	BMACM	C12(0,5)- C14 (0,5)	PTMG	0,25	2000	650	sim	91	0	91			680		50000			1,21	8,7	0%
10	2	BMACM	C12(0,5)- C14 (0,5)	PTMG	0,20	4000	1000	sim	112	0	86			970			290	35	1,21	0,25	0%

15 NB: As composições da coluna "diácido" são dadas em mol. Por exemplo, exemplo 7 significa: 12% massa de PTMG de massa Mn 650g e o complemento de PA, este último sendo de composição: 1 mol de BMACM, 0,5 mol de C10, 0,5 mol de C12. A massa do PA entende-se com mais ou menos 5% perto, e pode ser ajustada neste intervalo para obter um aumento na viscosidade ainda melhor.

Tabela 3: Exemplos 11-26 e Comparativo 17

Ex.	Etapas(s)	diamina (da PA)	diácido (da PA)	PF	%PE	MNPA	MNPE	aumento na viscosidade	Tg (°C) por DSC	Delta Hm(2)	aspecto, transparência	rigidez (módulo) E a 20°C por DMA	tangente delta da DMA	Viscosidade	Amarelamento	Resistividade superficial	Permeabilidade vapor d'água
11	1	BMACM	C10 (0,5) C12 (0,5)	PTMG	11,5	5000	650	sim	118	0	TB	1260	127	1,03	+		
12	1	BMACM	C9	PTMG	11,5	5000	650	sim	129	0	B			1,02	++		
13	1	BMACM	C10 (0,5) C12 (0,5)	PTMG	14	4000	650	sim	111	0	TB			1,02	+		
14	1	BMACM	C10 (0,5) C12 (0,5)	PTMG	16,7	5000	1000	sim	127	0	B			0,93	0		
15	1	BMACM	C10 (0,5) C12 (0,5)	PTMG	17,8	3000	650	sim	100	0	TB	1125	120	0,88	/		
16	1	BMACM	C10 (0,5) C12 (0,5)	PTMG	17,8	3000	650	sim	108	0	TB	766	97	1,15	/		
comp.17	1	BMACM	C6	PTMG	11,5	5000	650	não	110	0	opaco			/	/		
18	1	BMACM	C14	PTMG	11,5	5000	650	sim	107	0	TB	1000	117	1,14	+	5.10 ¹³	450
19	1	BMACM	C18	PTMG	13,9	4000	650	sim	80	0	TB			0,88	+		
20	1	BMACM	C14 (0,5), C18 (0,5)	PTMG	17,8	3000	650	sim	86	0	TB			0,75	+		
21	1	BMACM	C14 (0,5), C18 (0,5)	PTMG	17,8	3000	650	sim	88	0	TB			1,15	+		
22	1	BMACM	C14 (0,5), C18 (0,5)	PTMG	24,5	2000	650	sim	75	0	TB	560	89	1,22	+		
23	1	BMACM	C14 (0,5), C18 (0,5)	PTMG	33,3	2000	1000	sim	85	0	TB	410	111	1,34	+		
24	1	BMACM	C14 (0,5), C18 (0,5)	Jeffamine	16,7	5000	1000	sim	122	0	TB			1,23	+		
25	1	BMACM	C14 (0,8) C6(0,2)	PTMG	16,7	5000	650	sim	111	0	AB			0,74	+		
26	1	BMACM	C14 (0,85) AI (0,15)	PTMG	16,7	5000	650	sim	119	0	TB	1130	123	0,87	++		

Tabela 3: (continuação) Exemplos 27-32

Ex.	Etapas(s)	diamina (da PA)	diácido (da PA)	PE	%PE	MnPA	MnPE	aumento na viscosidade	Tg (°C) por DSC	Delta Hm(2)	aspecto, transparência	rigidez (módulo) E' a 20°C por DMA	tangente delta da DMA	Viscosidade	Amarelamento	Resistividade superficial	vapor d'água
27	1	BMACM	C10(0,5)-C14 (0,5)	PTMG	0,2	4000	1000	sim	118	0	AB	886	121	1,33	+		
28	1	BMACM	C12 (0,5)-C14 (0,5)	PTMG	0,245	2000	650	sim	91	0	TB	684	97	1,31	+		
29	1	BMACM	C12 (0,5)-C14 (0,5)	PTMG	0,2	4000	1000	sim	104	0	B	845	121	1,34	+		
30	1	IPD	C10 (0,5), C14 (0,5)	PTMG	0,115	5000	650	sim	105	0	B			1,10	+		
31	1	PACM45	C14	PTMG	0,115	5000	650	sim	102	22	B			1,15	+		
32	1	BMACM	C14 (0,5), C18 (0,5)	PEG	0,23	5000	1500	sim	85	0	AB					4.10 ¹⁰	7300

Aplicação: Montagens de óculos

As montagens de óculos foram modeladas (montagem 1 e montagem 2) utilizando alguns dos copolímeros produzidos acima. As propriedades dos produtos obtidos são apresentadas na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4

Montagem	1	2
Material (exemplo)	Comp. 3	Exemplo 7
Temperatura de moldagem (°C)	90	70
Temperatura da matéria (°C)	290	275
Tempo de manutenção (s)	6	4
Tempo de resfriamento (s)	8	8
Tempos de ciclo (s)	15	13
Presença de bolhas	Sim	Não
Aspecto		Bom, levemente amarelado
Tato	Macio	Muito macio

Os testes foram igualmente efetuados para avaliar a resistência ao choque dos copolímeros da invenção. As barras 80 x 10 x 4 mm foram modeladas por injeção a partir de materiais da Tabela 1. As séries de 16 barras foram dobradas sobre feixes para medir o número de barras quebradas. Um teste foi desenvolvido a partir de feixes de barras 80*10*4 fabricadas utilizando alguns dos copolímeros produzido acima: dobra-se a 180° as barras a nível do seu ponto de injeção (onde a espessura reduzida sob forma de reentrância) e nota-se a percentagem de ruptura. Os resultados são apresentados na Tabela 5 abaixo, em %.

Tabela 5

Barra	% de não rompidas
Comp. 3	50 a 60%
Exemplo 7	100%

Estes resultados mostram que os copolímeros da invenção permitem combinar ao mesmo tempo um bom controle da síntese e boas condições de moldagem (temperatura do molde mais fraca, sem bolhas, boa viscosidade...) com boas propriedades óticas (transparência) e mecânicas (muito boas flexibilidade e resistência ao choque).

REIVINDICAÇÕES

1 - Copolímero a base de porções amidas e base de porções éteres, caracterizado pelo fato das porções amidas sendo constituídas majoritariamente de uma associação equimolar de pelo menos uma diamina e de pelo menos diácido carboxílico, a ou as diaminas sendo majoritariamente cicloalifáticas e o ou os diácidos carboxílicos sendo majoritariamente alifáticos lineares, as porções amidas podendo eventualmente compreender, mas de maneira minoritária, pelo menos um outro comonômero de poliamida, as proporções respectivas de monômeros das porções éteres e amidas escolhidas de modo que:

- o referido copolímero apresenta uma transparência elevada que é tal que a transmitância a 560 nm sobre placa de 2 mm de espessura é superior a 75%;

- o referido copolímero é amorfo ou apresenta uma cristalinidade tal que a entalpia de fusão durante o segundo aquecimento de uma DSC ISO (ΔH_m (2)) seja mais igual a 30 J/g, a massa sendo aplicada à quantidade de porções amidas contidas ou poliamida contida, esta fusão corresponde às porções amida;

- o referido copolímero tem uma temperatura de transição vítrea pelo menos igual a 75°C.

2 - Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da ou das diaminas cicloalifáticas serem escolhidas entre o bis(3-metil-4-aminociclohexila)-metano (BMACM), o para-aminodieciclohexila metano (PACM), a isoforonadiazina (IPD), o bis(4-aminociclohexila)-metano (BACM), o 2,2-bis(3-metil-4-aminociclohexila)propano (BMACP), o 2,6-bis(amino metil)norbornano (BAMN).

3 - Copolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que só uma diamina cicloalifática, em particular o bis(3-metil-4-aminociclohexila)-metano, foi utilizada como diamina para a
5 obtenção das porções amidas.

4 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma diamina não cicloalifática entrou na composição dos monômeros das porções amidas à razão de mais de 30% em
10 mol em relação às diaminas da referida composição.

5 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que o ou os diácidos carboxílicos alifáticos são escolhidos entre os diácidos carboxílicos alifáticos tendo de 6 a 36
15 átomos de carbono, de preferência de 9 a 18 átomos de carbono, em particular o ácido 1,10-decanodicarboxílico, o ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, o ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico e o ácido 1,18-octadecanodicarboxílico.

20 6 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato que pelo menos um diácido carboxílico não alifático entrou na composição dos monômeros das porções amidas com razão de mais de 15% em mol em relação aos diácidos carboxílicos da
25 referida composição.

7 - Copolímero, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o diácido carboxílico não alifático é escolhido entre diácidos aromáticos, em particular o ácido isoftálico (I), o ácido tereftálico (T)
30 e as suas misturas.

8 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato que os monômeros que entram de maneira minoritária na composição dos monômeros das porções amidas são escolhidos
5 entre as lactamas e os ácidos alfa ômega aminocarboxílicos.

9 - Copolímero, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a ou as lactamas são escolhidas entre as lactamas tendo pelo menos 6 carbonos, em particular a caprolactama, a oenanolactama e a
10 laurilactama.

10 - Copolímero, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato que o ou os ácidos alfa-ômega aminocarboxílicos são escolhidos entre aqueles tendo pelo menos 6 carbonos, em particular o ácido aminocapróico, o
15 ácido amino-7-heptanóico, o ácido amino-11-undecanóico ou o ácido amino-12-dodecanóico.

11 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato que as porções amidas representam
20 50 a 95% em peso do referido copolímero.

12 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que conta com porções amidas cujo número de carbonos por amida é em média pelo menos
25 igual a 9.

13 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que é um copolímero com blocos poliamida PA - poliéter PE, os blocos PA sendo escolhidos
30 entre BMACM.9, BMACM.10, BMACM.12, BMACM.14, BMACM.18 e as

suas misturas ou copolímeros.

14 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato que é um copolímero com blocos 5 poliamida PA - poliéter PE, a massa molecular em número dos blocos PA é compreendida entre 500 e 12000 g/mol, de preferência entre 2000 e 6000 g/mol.

15 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 10 14, caracterizado pelo fato que é um copolímero com blocos poliamida PA - poliéter PE, os blocos PE são procedentes de pelo menos um polialquileno éter poliálcool, especialmente polialquileno éter diálcool.

16 - Copolímero, de acordo com a reivindicação 15, 15 caracterizado pelo fato que o polialquileno éter diálcool é escolhido entre o polietileno glicol (PEG), o polipropileno glicol (PPG), o politrimetileno glicol (PO3G), politetrametileno glicol (PTMG) e as suas misturas ou os seus copolímeros.

17 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato que é um copolímero com blocos poliamida PA - poliéter PE, os blocos poliéter compreendem sequências polioxilalquileno com extremidades de 25 cadeias NH₂.

18 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato que é um copolímero com blocos poliamida PA - poliéter PE, a massa 30 molecular em número blocos poliéter é compreendida entre

200 e 4000 g/mol, de preferência entre 300 e 1100 g/mol.

19 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18, caracterizado pelo fato que a temperatura de transição vítrea do referido polímero é pelo menos igual a 90°C.

20 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 ou 19, caracterizado pelo fato de ter uma cristalinidade tal que a entalpia de fusão durante o segundo aquecimento de uma DSC ISO (ΔH_m (2)) seja inferior ou igual a 10 J/g, a massa sendo aplicada à quantidade de porções amidas contidas ou poliamida contida.

21 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 ou 19, caracterizado pelo fato de ter uma cristalinidade tal que a entalpia de fusão durante o segundo aquecimento de uma DSC ISO (ΔH_m (2)) seja compreendido entre 10 e 30 J/g, de preferência entre 10 e 25 J/g, a massa sendo aplicada à quantidade de porções amidas contidas ou poliamida contida, esta fusão que corresponde com das porções amidas.

22 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato que compreende, além disso pelo menos um aditivo escolhido entre os estabilizantes térmicos, os estabilizantes ao UV, os corantes, os agentes de nucleação, os plastificantes, os agentes que melhoram a resistência aos choques, o referido ou os referidos aditivos tendo de preferência um índice de

refração próximo ao do referido copolímero.

23 - Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 ou 22, caracterizado pelo fato de que as porções flexíveis éteres são escolhidas de natureza muito hidrófila, de preferência de natureza bloco poliéter do tipo PEG ou dos seus copolímeros com o PPG ou o PO3G, que confere propriedades antiestáticas e impermeáveis-respirantes (isto é, que permite a passagem do vapor de água, mas não da água líquida) à composição, esta composição que pode, além disso ser aditivada por aditivos antiestáticos terceiros a fim de reforçar o efeito antiestático global, e por aditivos que permitem aumentar a compatibilidade de mistura com de outros polímeros, copolímero, sozinho ou assim aditivado, podendo na realidade ser utilizado em seguida como aditivo de outro polímero ou material a fim de conferir-lhe um acréscimo de propriedades antiestáticas ou impermeáveis-respirantes.

24 - Processo de preparação de um copolímero tal como foi definido em qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, o referido polímero apresenta-se sob forma de blocos poliamida PA poliéter PE, caracterizado pelo fato de:

- em uma primeira etapa, prepara-se blocos poliamida PA por policondensação

- . da ou das diaminas;
- . do ou dos diácidos carboxílicos;

- e se for caso disso, de outro ou dos outros comonômeros de poliamida;

. em presença de um limitador de cadeia escolhido entre diácidos carboxílicos;

- em uma segunda etapa, faz-se reagir os blocos poliamida PA obtidos com blocos poliéter PE, em presença de um catalisador.

25 - Processo de preparação de copolímero, tal como foi definido em qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, o referido polímero apresenta-se sob forma de blocos poliamida PA poliéter PE, caracterizado pelo fato de que conduz-se uma policondensação em uma etapa

- da ou das diaminas;
- do ou dos diácidos carboxílicos;
- e se for caso disso, de outro ou dos outros comonômeros de poliamida;

- em presença de um limitador de cadeia escolhido entre diácidos carboxílicos;
- em presença dos blocos PE;
- em presença de um catalisador para a reação entre os blocos PE (poliéter) e os blocos PA.

26 - Processo de preparação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 24 ou 25, caracterizado pelo fato de que utiliza-se como limitador de cadeia o referido diácido carboxílico, que introduz-se em excessos em relação estequiométrica a ou as diaminas.

27 - Processo de preparação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 24, 25 ou 26, caracterizado pelo fato de que utiliza-se, como catalisador, um derivado de um metal escolhido no grupo formado pelo titânio, o zircônio e o háfnio ou um ácido forte, tal como o ácido fosfórico, o

ácido hipofosforoso ou o ácido bórico.

28 - Processo de preparação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 24, 25, 26 ou 27, caracterizado pelo fato de que conduz-se a policondensação a uma temperatura
5 de 240 a 280°C.

29 - Artigo formado, tal como fibra, tecido, filme, folha, junco, tubo, peça injetada, especialmente transparentes ou translúcidas, caracterizado por compreender o copolímero tal como definido em qualquer uma
10 das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, ou preparado por um processo tal como foi definido em qualquer uma das reivindicações 24, 25, 26, 27 ou 28.

30 - Artigo formado, de acordo com a reivindicação 29,
15 caracterizado pelo fato que consiste em um artigo ou elemento de artigo de esporte, tal como elemento de sapato de esporte, utensílio de esporte como patins de gelo, fixações de esquis, raquetes, bastões de esportes, pranchas, ferraduras, pés de pato, bolas de golfe, em um
20 artigo de lazer, reforma, em um instrumento ou equipamento de calçadas sujeito às agressões climáticas e mecânicas, em um artigo de proteção como viseiras de capacetes, óculos, armações de óculos, um elemento de automóvel como protetor de farol, retrovisores, pequenas peças de automóveis
25 qualquer terreno, tanques, em particular de scooters, motocicletas, motos.

**COPOLÍMEROS COM PORÇÕES AMIDAS E PORÇÕES ÉTERES TENDO
PROPRIEDADES ÓTICAS MELHORADAS**

A presente invenção tem por objeto um copolímero a base de porções amidas e a base de porções éteres, as porções amidas sendo constituídas majoritariamente de uma associação equimolar de pelo menos uma diamina e de pelo menos um diácido carboxílico, a ou as diaminas sendo majoritariamente cicloalifáticas e o ou os diácidos carboxílicos sendo majoritariamente alifáticos lineares, as porções amidas podem eventualmente compreender, mas de maneira minoritária, pelo menos um outro comonômero de poliamida, as proporções respectivas de monômeros das porções éteres e amidas escolhidos de modo que: - o referido copolímero apresenta uma transparência elevada que é tal que a transmitância a 560 nm sobre placa de 2 mm de espessura é superior a 75%; - o referido copolímero apresenta uma cristalinidade tal que a entalpia de fusão durante de o segundo aquecimento de uma DSC ISO (delta Hm (2)) seja pelo menos igual a 30 J/g, a massa sendo aplicada à quantidade de porções amidas contidas ou poliamida contida, esta fusão corresponde às porções amidas; - o referido copolímero tem uma temperatura de transição vítrea de pelo menos igual a 75°C.