

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 189**

51 Int. Cl.:
C08L 77/00 (2006.01)
B29B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07788975 .6**
- 96 Fecha de presentación: **11.06.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2027211**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

54 Título: **Mezclas y aleaciones con base en un copolímero amorfo a semicristalino, con estructuras amida y estructuras éter, teniendo estos materiales propiedades ópticas mejoradas**

30 Prioridad:
14.06.2006 FR 0605286
16.08.2006 US 838021 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2012

73 Titular/es:
ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR

72 Inventor/es:
MONTANARI, Thibaut y
BLONDEL, Philippe

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 384 189 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas y aleaciones con base en un copolímero amorfo a semicristalino, con estructuras amida y estructuras éter, teniendo estos materiales propiedades ópticas mejoradas.

- 5 La presente invención trata acerca de nuevas mezclas o aleaciones transparentes que comprenden un copolímero con base en estructuras amida y estructuras flexibles poliéter, siendo amorfo este copolímero o teniendo una cristalinidad que va hasta la semicristalinidad.
- Para situar mejor la invención y el problema que se resuelve, se citarán 5 categorías de materiales de poliamida existentes. Por "materiales de poliamida", se entienden composiciones con base en poliamida, copoliamida y aleaciones de poliamida o a base de poliamida.
- 10 1) Materiales de poliamida modificados al impacto (PA impacto)
- Estas son aleaciones de poliamida con una cantidad minoritaria de elastómero, típicamente alrededor del 20% en peso. La poliamida es típicamente una poliamida semicristalina. Estas aleaciones tienen la ventaja de una muy buena resistencia al impacto, muy mejorada con respecto a la poliamida sola, típicamente tres veces mejor o más. Poseen igualmente una buena resistencia química, una resistencia a la deformación al calor (60°C) suficiente. Tienen la desventaja de ser opacos, lo que puede ser molesto para las piezas decorativas.
- 15 (2) Materiales de poliamida amorfos transparentes (amPA TR)
- Estos son materiales transparentes, amorfos o muy pocos semicristalino, rígidos (módulo de flexión ISO >1300 MPa), no se deforman con el calor, a 60 °C, pues usualmente la temperatura de transición vítrea Tg es superior a 75 °C. Sin embargo, son bastante poco resistentes al choque, presentando un impacto ISO Charpy con muesca muy menor por comparación con las poliamidas modificadas al impacto (típicamente 5 veces menor), y su resistencia química no es excelente, típicamente debido al hecho de su naturaleza amorfa. Existe igualmente - pero se trata de materiales menos corrientes - las poliamidas transparentes semicristalinas (o microcristalinas), siendo igualmente estos materiales bastante rígidos y con un modulo de flexión ISO > 1000 MPa.
- 20 (3) Poliéter- bloque amida y copolímero con estructuras éter y amida (PEBA)
- 25 Estas son copoliamidas con base en estructuras éter y estructuras amida: las poliéteramidas, y, en particular, las poliéster-bloque-amida (PEBA). Estos son materiales muy flexibles, resistentes al impacto, pero cuya transparencia es bastante baja (45 a 65% de transmisión luminosa a 560 nm para un espesor de 2 mm), como para todos los homólogos de poliamidas sin estructuras éter: los Pebax de Arkema son una ilustración de lo mismo.
- (4) Poliamidas semicristalinas (PA)
- 30 Estas son típicamente poliamidas alifáticas lineales. Su cristalinidad se manifiesta por la presencia de esferulitos, cuyo tamaño es suficientemente grande para que el material no sea muy transparente (transmisión luminosa inferior a 75% a 560 nm). Los PA11, PA12, PA6.12 son una ilustración de lo mismos.
- (5) Poliamidas transparentes semicristalinos (scPA TR)
- 35 Estas son más precisamente poliamidas microcristalinas en donde el tamaño de los esferulitos es suficientemente bajo para conservar la transparencia.
- En la Tabla A aquí más adelante, se resumen las diferentes propiedades de las cinco categorías de poliamidas que se acaban de indicar.
- Definiciones de la Tabla A:
- 40 (a) Transparencia: Se caracteriza por la medida de transmitancia a 560 nm a través de una placa pulida de 2 mm de espesor.
- (b) Resistencia al impacto/a la ruptura: Se caracteriza por una prueba de plegado rápido o por un impacto Charpy con muesca ISO179.
- (c) Flexibilidad: Se caracteriza por el módulo de flexión ISO178.
- 45 (d) Resistencia al impacto: Capacidad de la poliamida a no deformarse si se coloca en atmósfera caliente, hacia 60 °C, y bajo el efecto de un peso más o menos importante. Para un polímero amorfo o sustancialmente amorfo la resistencia al impacto es otro tanto mejor que la Tg (temperatura de transición vítrea) se eleva hasta y es superior a 75 °C. Para un polímero esencialmente semicristalino, la resistencia al impacto es otro tanto mejor que la Tm (temperatura de fusión) se eleva y es superior a 100 °C, y sobre todo, que la entalpía de fusión se eleva, siendo esta entalpía el reflejo de la tasa de cristalinidad.
- 50 (e) Resistencia química: Actitud de la poliamida a no deteriorarse (opacarse, agrietarse; fisura, ruptura) al contacto con

un producto químico (alcohol...) y, en particular, si se coloca bajo tensión, es decir "stress-cracking".

(f) Fatiga elástica: Actitud de la poliamida a ser plegada un gran número de veces sin rotura, retorno elástico, por Ejemplo la prueba "Ross-Flex".

5 (g) Utilización, inyectabilidad: Actitud de la poliamida a colocarse fácilmente en obra por un procedimiento de inyección (Tiempos de ciclos cortos, desmoldado fácil, pieza no deformada).

El documento EP1227131 describe una composición transparente con base en poliamida constituida de una mezcla de poliamida que contiene estructuras cicloalifáticas y de poliéteramida.

10 El objeto de la invención es encontrar nuevas composiciones transparentes, resistentes al impacto, no rígidas e incluso hasta muy flexible, que posean un buen aguante o resistencia a la deformación al calor (60 °C) y/o una buena resistencia química. La actitud a la resistencia y al plegado alternado (fatiga) y la actitud para emplearse fácilmente por inyección son también cualidades buscadas. Dicho de otra manera, se ha buscado una composición que combine lo esencial, o al menos el número, más grande de ventajas de las tres primeras categorías precedentes (PA, impacto amPA TR, PEBA).

15 Los copolímeros PEBA pertenecen a la clase particular de las poliésteresteramidas cuando resultan de la copolicondensación de secuencias poliamida con extremos carboxílicos reactivos con secuencias poliéter con extremos reactivos, que son poliéterpolioles (poliéter dioles, siendo las uniones entre los bloques de poliamidas y los bloques flexibles poliéter uniones éster o incluso con la clase de poliéteramidas cuando las secuencias poliéter son en un extremo amina.

20 Diferentes PEBA son conocidos por sus propiedades físicas tales como su flexibilidad, su resistencia al impacto, su facilidad de utilización por inyección.

La mejora de la transparencia de los PEBA ha sido ya el objeto de diferentes investigaciones.

25 Se han realizado mezclas entre los PEBA semicristalinos pero la mejora de la transparencia obtenida sigue siendo modesta y muy inferior al 75% de la transmitancia (a 560 nm, a través de una placa pulimentada de 2 mm). En el caso de una mezcla de un PEBA semicristalino de Tg inferior a 50 °C tipo bloque PA12/bloque-PTMG con otro PEBA semicristalino de Tg inferior a 50 °C tipo bloque-PA11/bloque-PTMG, la mejora de la transparencia alcanzado al menos una transmisión de 49% a 560 nm en 2 mm de espesor, lo que corresponde con un objeto aun muy claramente combado a la vista. Este tipo de mezclas no puede apenas convenir más que a los objetos de bajo espesor; esto es, allí donde el combado sea menos perceptible.

30 De una manera general los copolímeros con estructuras éter y amida conocidos están constituidos de secuencias de poliamidas alifáticas lineales y semicristalinos (Por ejemplo, los "Pebax" de Arkema).

35 La sociedad solicitante ha descubierto de manera sorprendente que si, al contrario, se utilizan monómeros de poliamidas de carácter cicloalifático (por lo tanto no alifático lineal), que se copolimerizan con poliéteres flexibles, lo que produce un copolímero amorfo (A), y que a continuación se mezcla el dicho copolímero obtenido con otra poliamida(B), en particular con una PEBA semicristalina conocida u otros copolímeros con estructuras éter y amida conocidas), se obtienen composiciones transparentes, con propiedades muy mejoradas. Se obtienen particularmente materiales resistentes a la deformación al impacto a 60 °C. Estas composiciones poseen una resistencia al impacto y una flexibilidad mejorada. Estas composiciones combinan las cualidades del constituyente amorfo (A), particularmente su Tg que permanece de manera sorprendente casi sin cambios, y las cualidades del PEBA semicristalino, particularmente su punto de fusión y su entalpía de fusión que permanecen de manera sorprendente casi sin cambios. Estas composiciones no presentan prácticamente los defectos de cada uno de sus constituyentes, en particular no presentan un comportamiento menor en fatiga en flexión alternada ("Rossflex") de (A), y la transparencia baja de (B).

45 En el estado de la técnica anterior, para mejorar las propiedades citadas precedentemente, se han probado mezclas transparentes (o aleaciones) de polímeros. Por ejemplo, la EP 550 308 y la EP 725 101 describen aleaciones de poliamida amorfa transparente combinada con una poliamida semicristalina no transparente, produciendo un material transparente y menos rígido. Sin embargo, este material retarda una rigidez elevada (>1200 MPa del módulo de flexión ISO) y posee propiedades al impacto modestas (impacto Charpy con muesca ISO del orden de 7 KJ/m2, para comparar con 50 o más para una poliamida de impacto). Además, su Tg ha caído fuertemente si se compara con la del compuesto amorfo solo. Por ejemplo la Cristamid MS1100 de Arkema, mezcla de una poliamida amorfa de Tg 170 °C y de 30% de PA12 semicristalino tiene una Tg de 110 °C. Y lo que es más, esta mezcla no tiene prácticamente ni el punto de fusión ni la entalpía de fusión del componente PA12, reduciéndose a la cantidad de PA12 contenido. Otro ejemplo de este tipo de material es Grilamid TR90LX (Société EMS), con una Tg muy inferior a su componente mayoritario, el Grilamid TR90.

55 Otra posibilidad conocida de mejora consiste en mezclar poliamida amorfa, un copolímero semicristalino a base de estructuras amida y estructuras éter. Sin embargo, el nivel de transparencia obtenido es mucho menor que en el caso precedente, es necesario calentar fuertemente la mezcla para obtener una transparencia aceptable. Además, estas

mezclas tienen incluso el inconveniente de que permanecen bastante rígidas, en todo caso mucho más rígida que la mezcla de la presente invención. Estas mezclas tienen también el inconveniente de un comportamiento a la fatiga en flexión alternada ("Rossflex") significativamente inferior a las mezclas de la presente invención.

5 Si se utiliza en lugar de poliamida amorfa transparente, el dicho copolímero (A), y se combina con una poliamida semicristalina, en particular un copolímero semicristalino con estructuras éter y con estructuras amida (por ejemplo, un poliéster amida o un poliéter bloque amida PEBA), se obtiene no sólo un material transparente y resistente a la deformación con calentamiento a 60 °C, sino incluso un material significativamente menos rígido y más resistente al impacto. Esta mezcla posee igualmente una resistencia química mejorada con respecto al dicho copolímero (A), solo y una resistencia a la fatiga elástica mejorada.

10 El problema que consiste en encontrar nuevas composiciones transparentes, resistentes al impacto, no demasiado rígidas e incluso hasta muy flexible, fáciles de emplear, que poseen una buena resistencia a la deformación al calor (60 °C) y/o una buena resistencia química, y/o una buena resistencia a la fatiga puede por lo tanto ser resuelta mediante la utilización del copolímero (A), en combinación de éste bajo forma de mezclas o de aleaciones o de otras poliamidas, ventajosamente poliamidas semicristalinas, incluso más ventajosamente su forma copolimerizada con estructuras éter, en particular los PEBA.

15 La figura única del dibujo anexo es una gráfica de impacto (ordenadas) y rigidez (abscisas) en las cuales se han hecho figurar tres nuevas familias de composiciones o materiales ventajosos de la invención, reuniendo cada una más de las propiedades ventajosas que las tres categorías existentes de los materiales poliamidas, a saber, las poliamidas de impacto (PA impacto), las poliamidas transparentes amorfas (am PART) y las copoliamidas elastoméricas con estructuras éter de (PEBA). En esta gráfica, las tres nuevas familias de la invención son representadas por los puntos referenciados 1, 1a, 1b; 2, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e; y 3, 3a, 3b, 3c, estando ilustrados los copolímeros (A) por los puntos referenciados D y M.

20 En esta gráfica se muestran por lo tanto tres familias de composiciones transparentes, presentando cada una, una composición de propiedades ventajosas significativamente distintas y que pueden así responder de manera más precisa a un problema expuesto. En el interior de las familias, las composiciones pueden ser llevadas a variación incluso más finamente para optimizar el perfil de las propiedades, con el fin de responder incluso más precisamente a un problema expuesto.

25 Por problema expuesto se entiende, desde luego, la obtención de las propiedades de transparencia, resistencia al impacto, nivel de flexibilidad, resistencia a la deformación al calor o la resistencia química, pero siendo cada una susceptible de ser ponderada de manera diferente con el fin de responder más precisamente al problema expuesto.

30 Para manejar finamente la ponderación de estas propiedades deseadas, se manejarán los parámetros de las composiciones siguientes:

35 - Naturaleza del copolímero (A): Particularmente proporción de estructuras éter y/o segmentos poliéter pues su aumento incrementa la flexibilidad y la resistencia al impacto pero también la naturaleza del poliéter (hidrófilo y otras propiedades típicas de los PEBA), e igualmente la naturaleza de las estructuras amida y/o segmentos poliamida, lo que permite manejar la Tg y por lo tanto la resistencia en temperatura, y finalmente tasas de estructuras amida, lo que permite también manejar la Tg. La variación de estos parámetros maneja igualmente otras propiedades, lo que permite responder más ventajosamente al problema y/o responder a otros problemas.

40 - Tasa de copolímero (A): si éste es elevado la Tg será más elevada lo que es benéfico para la resistencia a la deformación por temperatura (60°C).

45 - Naturaleza del otro o de otros ingredientes de la mezcla (ingredientes B): el ingrediente B puede ser un PEBA muy flexible lo que será benéfico para el impacto y la flexibilidad; esto puede ser un PEBA medianamente flexible lo que hace la muestra particularmente fácil de obtener y conduce a un compromiso armonioso de todas las propiedades; puede ser un PEBA bastante rígido, incluso una poliamida, lo que aumentaría particularmente la resistencia química; esto puede incluso ser una composición de PA alifático semicristalino (o microcristalino es decir semicristalino, cristalino bajo forma de edificios cristalinos, esferulitos, suficientemente finos, las cuales no difractan la luz y conducen a un material transparente), incluso mayoritario este último, lo que producirá un material transparente con las propiedades de impacto mejoradas; esto puede aun ser una composición de PA amorfa, incluso mayoritaria en este último, lo que puede conducir a propiedades intermedias con las de los PA amorfos, en el caso en el cual, por ejemplo, es necesario conservar un mínimo de rigidez mejorando el impacto;

50 - Proporciones del otro o de otros ingredientes de la mezcla (ingredientes B): Una proporción elevada de PEBA flexible mejora la flexibilidad y la resistencia al impacto; una proporción elevada de poliamida semicristalina mejora la resistencia química;

55 - Utilización de las mezclas de los dichos copolímeros (A): la utilización de un copolímero muy blando y de un copolímero menos blando puede ser ventajoso para aumentar la resistencia al choque conservando un cierto nivel de rigidez;

- Utilización de las mezclas en lo que concierne a otras poliamidas, copoliamidas o aleaciones: mezclando, en particular, un PEBA con un PA, este puede conducir a una combinación ventajosa de resistencia al choque y de resistencia química elevadas, y/o a la obtención de un mejor nivel de transparencia particularmente utilizando una poliamida catalizada (en particular por compuestos de fósforo tales como H₃PO₄, H₃PO₃, H₃PO₂);

- 5 - Utilización de los aditivos usuales de poliamidas tales como estabilizantes, colorantes, plastificantes, modificantes al impacto, se escogen ventajosamente con un índice de refracción cercano para conservar una transparencia elevada.

Las composiciones según la invención aportan una combinación de ventajas que se pueden resumir en la tabla A aquí más adelante:

Abreviaturas:

- 10
- AmPA TR: poliamida amorfa (o casi) y transparente
 - PA: poliamida semicristalina
 - ScPA TR: poliamida semicristalina transparente (microcristalina)

Tabla A

Categoría poliamida	Transparencia (a)	Resistencia al impacto/ a la rotura (b)	Flexibilidad (c)	Resistencia al calor (d)	Resistencia química (e)	Fatiga elástica (f)	Utilización (g)
(1) PA Impacto	-	+++	+	++	+++	+	+++
(2) amPA TR	+++	-	-a--	++a+++	-a---	-a+	-
(3) PEBA	-a+	+a+++	+a+++	+a++	+a++	+++	++a+++
(4) PA	-a-	+	+	++	+++	+	+++
(5) scPA TR	++a+++	+	-a+	-a+	+a+++	-a+	-
Presente invención	++a+++	+a+++	+a++	+a++	+a++	-a++	++
Notas de -- = muy malo a +++ = muy bueno							

- 15 La presente invención tiene por lo tanto por objeto una mezcla o aleación transparente que comprende, en peso siendo el total 100%:

(A) 1 a 99% de al menos un constituyente de copolímero:

- que presenta una transparencia elevada que es tal que la transmitancia a 560 nm en placa de 2 mm de espesor es superior a 65%;

- 20 - presentando una temperatura de transmisión vítrea al menos igual a 75°C.

- siendo amorfa o presentando una cristalinidad que va hasta la semicristalinidad; y

- que comprende

(A1) estructuras de amida en las cuales se encuentra al menos una estructura cicloalifáticas;

(A2) estructuras flexibles éter;

- 25 (B) 99 a 1 % de al menos un constituyente polimérico escogido entre:

(Ba) las copoliamidas semicristalinas con estructura de amida (Ba1) y con estructura éter (Ba2), que tiene una temperatura de transmisión vítrea (T_g) inferior a 75°C;

(Bb) las poliamidas o copoliamidas semicristalinas sin estructura éter, que tienen una temperatura de fusión (T_m)

superior a 100°C;

(Bc) las poliamidas o copoliamidas transparentes, sin estructura éter, que tienen una temperatura de transición del segundo calentamiento en un DSC ISO (delta Hm (2)) inferior a 25J/g, siendo reportada la masa en la cantidad de estructuras amida contenidas y de poliamida contenida, correspondiendo esta fusión con la de las estructuras amida; y las aleaciones a base de tales poliamidas o copoliamidas;

(C) 0 a 50% en peso de al menos una poliamida, copoliamida, copoliamida con estructura éter o aleaciones de tales poliamidas o copoliamidas diferentes que las utilizadas en (A) y (B) aquí anteriormente; y/o de al menos un aditivo usual para polímeros y copolímeros termoplásticos;

La selección de las estructuras o monómeros que entran en la composición de (A), (B) y (C), así como la selección de proporciones de las dichas estructuras o de los dichos monómeros siendo tal que la mezcla o aleación resultante presenta una transparencia elevada tal como la transmitancia a 560 nm en placa de 2 mm de espesor es superior a 50%.

El constituyente copolímero (A) puede ser amorfo. Puede también ser casi amorfo, teniendo una cristalinidad tal que la entalpía de fusión durante el segundo calentamiento de un DCS ISO (delta HM(2)) sea inferior a 10J/g, siendo la masa relacionada con la cantidad de estructuras amida contenidas o de poliamida contenidas, siendo esta fusión la de las estructuras amida; puede finalmente tener una cristalinidad (llamada intermedia) tal que la entalpía de fusión durante el segundo calentamiento de un DCS ISO (delta HM(2)) esté comprendido entre 10 y 30 J/g preferiblemente entre 10 y 25 J/g siendo reportada la masa con la cantidad de estructuras amida contenida o de poliamida contenida, siendo esta fusión la de las estructuras amida. Tales materiales son productos del comportamiento intermedio entre dos polímeros amorfos o esencialmente amorfos, es decir una entalpía de fusión con el segundo calentamiento entre 0 y 10 J/g que no están más en el estado sólido por encima de su Tg, y polímeros verdaderamente semicristalinos, que son polímeros que conservan el estado sólido, por lo tanto, conservan bien su forma más allá de su Tg. Estos productos del comportamiento intermedio están por lo tanto en un estado más o menos sólido, pero fácilmente deformables más allá de su Tg. Como su Tg es elevada, en la medida en que no se utiliza más allá de este Tg, tales materiales son interesantes, en tanto que su resistencia química es superior a la de los materiales amorfos.

Por delta Hm(2), se entiende la entalpía de fusión durante el segundo calentamiento de un DCS según la norma ISO, siendo el DSC ("Differential Scanning Calorimetry") el análisis calorimétrico diferencial.

El constituyente copolímero (A) puede presentar una temperatura de transición vítrea (Tg) al menos igual a 90 °C.

El constituyente copolímero (A) puede igualmente presentar una transparencia que es tal que la transmitancia a 560 nm en placa de 2mm espesor es superior a 75%.

El constituyente copolímero (A) con estructura amida (A1) y con estructura éter (A2) puede presentarse bajo la forma de bloques de poliamidapoliéter.

Las estructuras (A1) pueden estar constituidas principalmente de una asociación equimolar de al menos una diamina y de al menos un diácido carboxílico, siendo la o las aminas principalmente cicloalifáticas y siendo el o los ácidos carboxílicos principalmente alifáticos lineales, las estructuras amida pueden eventualmente comprender, pero de manera minoritaria, al menos otro comonomero de poliamida. Por el término "principalmente" se entiende "a razón de más de 50% en peso (> 50%)" por la expresión "de manera minoritaria" se entiende "a razón de menos de 50% en peso (< 50%)".

La o las diaminas cicloalifáticas pueden ser ventajosamente escogidas entre bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano (BMACM) para-aminodieciclohexil metano (PACM), isophoronediamina (IPD), bis (4-aminociclohexil)-metano (BACM), 2,2-bis (3-metil-4-aminociclohexil) propano (BMACP), 2,6-bis (amino metil) norbornano (BAMN).

Ventajosamente, una sola diamina cicloalifática en particular bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano se ha utilizado como diamina para la obtención de estructuras amida (A1).

Al menos una diamina no cicloalifática puede entrar en la composición de los monómeros de estructuras amida (A1) a razón de al menos 30% en moles con respecto a las diaminas de la dicha composición. Como diamina no cicloalifática se pueden citar las diaminas alifáticas lineales tales como las 1,4-tétrametilen diamina, la 1,6-hexametilenediamina, la 1,9-nonametilendiamina y la 1,10-décametilendiamina.

La o los diácidos carboxílicos alifáticos pueden escogerse entre los diácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 6 a 36 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 18 átomos de carbono, en particular el ácido 1,10-décanodicarboxílico (ácido sebácico), el ácido 1,12-dodecanedicarboxílico, el ácido 1, 14-tetradecanedicarboxílico y el ácido 1,18-octadecanodicarboxílico.

Al menos un diácido carboxílico no alifático puede entrar en la composición de monómeros de las estructuras amida a razón a lo sumo de 15% en moles con respecto a los diácidos carboxílicos de la dicha composición. Preferiblemente el diácido carboxílico no alifático se elige entre los diácidos aromáticos en particular el ácido isoftálico (I), el ácido tereftálico (T) y sus mezclas.

En los monómeros entran de manera minoritaria la composición de monómeros de estructuras amida (A1) pueden ser escogidos entre las lactamas y los ácidos alfa-omega amino-carboxílicos.

La lactama está, por ejemplo, escogida entre la caprolactama, la oenantolactama y la laorilactama.

El ácido alfa-omega aminocarboxílico está, por ejemplo, elegido entre el ácido aminocaproico, el ácido amino-7-heptanoico, el ácido amino-11-undecanoico o el ácido amino-12 dodecanoico.

5 Ventajosamente el constituyente copolímero (A) cuenta con estructuras amida (A1) cuyo número de carbonos por amida es en promedio al menos igual a 9.

Los bloques poliamida son, por ejemplo, escogidos entre MACM.6, BMACM.9, BMACM.10, BMACM.12, BMACM.14, BMACM.16, BMACM.18 y sus mezclas.

La masa molecular en número de bloques poliamida está comprendida ventajosamente entre 500 Y 12000 g/mole, preferiblemente entre 2000 Y 6000 g/mole.

10 Las estructuras éter (A2) son, por ejemplo provenientes de al menos un polialquilen éter polioliol, particularmente un polialquilen éter diol, escogido preferiblemente entre el polietilen glicol (PEG), el polipropileno glicol (PPG), la politrimetilen glicol (PO3G) el politetrametilen glicol (PTMG) y sus mezclas y sus copolímeros.

15 Los bloques flexible poliéteres pueden comprender secuencias polialquilen con extremos de cadenas NH₂, tales secuencias pueden ser obtenidas por cianoacetilación de secuencias polioxialquileno alfa-omega dihidroxilos alifáticos llamados poliéterdioles. Más particularmente, se podrán utilizar las Jeffaminas Por ejemplo Jeffamina® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, productos comerciales de las sociedad Huntsman. Ver igualmente las patentes JP 2004346274, JP 2004352794 y EP1482011).

La masa molecular media en número de bloques poliéter se comprende ventajosamente entre 200 y 4000 g/mole, de preferencia entre 300 y 1100 g/mole.

20 Copolímero (A) puede ser preparado por el procedimiento siguiente el cual:

- en una primera etapa se preparan los bloques de poliamida PA por policondensación o de las diaminas ;

o de o de los diácidos carboxílicos y en el caso dado, de o de los comonómeros escogidos entre lactamas y ácidos alfa-omega aminocarboxílicos;

25 o en presencia de un limitador de cadena escogido entre los diácidos carboxílicos;

- en una segunda etapa, se hacen reaccionar los bloques poliamida PA obtenidos por bloques poliéter PE en presencia de un catalizador.

El método general de preparación en dos etapas de copolímeros de la invención se conoce y se describe, por ejemplo, en la patente francesa FR 2 846 332 y en la patente europea EP 1 482 011.

30 La reacción de formación del bloque PA se hace habitualmente entre 180 y 300 °C, preferiblemente de 200 a 290 °C, la presión en el reactor se establece entre 5 y 30 bars y se mantiene aproximadamente de 2 a 3 horas. Se reduce lentamente la presión colocando el reactor a la presión atmosférica, luego se destila el agua excedente por ejemplo durante una hora o dos.

35 La poliamida con extremos ácido carboxílico que hayan sido preparados, se agrega a continuación el poliéter y un catalizador. Se puede agregar el poliéter una o varias veces, incluso para el catalizador. Según una forma ventajosa, se agrega inicialmente el poliéter, la reacción de los extremos OH del poliéter y de los extremos COOH de la poliamida comienza con la formación de uniones éster y la eliminación de agua. Se elimina lo más posible el agua del medio de reacción por destilación, luego se introduce el catalizador para que se consuma la unión de los bloques poliamida y de los bloques poliéter. Esta segunda etapa se efectúa bajo agitación, preferiblemente bajo un vacío de al menos 15 mm Hg (2000 Pa) a una temperatura tal que los reactivos y los copolímeros obtenidos estén en estado fundido. A título de ejemplo, esta temperatura puede estar comprendida entre 100 y 400°C y más a menudo entren 200 y 300°C. La reacción es seguida por la medida del par de torsión ejercido por el polímero fundido en la agitación o por la medida de la potencia eléctrica consumida por el agitador. El fin de la reacción se determina por el valor del par o de la potencia objetivo.

45 Se podrá igualmente añadir durante la síntesis, al momento que se juzgue más oportuno, una o varias moléculas utilizadas como antioxidante, por ejemplo el Irganox® 1010 o Irganox® 245.

Se puede también considerara el procedimiento de preparación del copolímero (A) tal como se adicionan todos los monómeros al inicio, ya sea en una sola etapa, para efectuar la policondensación

- de la o de las aminas,

50 - de o de los diácidos carboxílicos; y

- en el caso dado, del otro o de los otros comonómeros de poliamida;

- en presencia de un limitador de cadena escogido entre los diácidos carboxílicos;

- en presencia de los bloques PE (poliéter);
- en presencia de un catalizador para la reacción entre los bloques flexibles PE y los bloques PA.

Ventajosamente, se utiliza como limitador de cadena el dicho diácido carboxílico que se introduce en exceso con respecto a la estequiometría de la o de las diaminas.

- 5 Ventajosamente, se utiliza como catalizador, un derivado de un metal escogido en el grupo formado por titanio, circonio y hafnio o un ácido fuerte tal como el ácido fosfórico, ácido fosforoso o ácido bórico.

Se puede conducir la policondensación a una temperatura de 240 a 280°C.

- 10 Se podrá así escoger un copolímero (A) cuyas estructuras flexibles éter son escogidas de naturaleza muy hidrófila, preferiblemente de naturaleza bloque poliéter de tipo PEG, PPG o PO3G, Lo que confiere un aumento ventajoso de las propiedades antiestáticas e impermeable que son respirantes en la composición (es decir permiten el paso del vapor de agua, pero no del agua líquida). Esta composición puede ser, además, adicionada mediante aditivos antiestáticos terceros con el fin de reforzar el efecto antiestático global, y así mediante aditivos que permitan acrecentar la compatibilidad de la mezcla con otros polímeros.

- 15 El copolímeros (A) solo o así adicionado confiere a la mezcla o a la aleación de la presente invención una aumento de la propiedades antiestáticas o impermeables- respirables.

El polímero (B) puede ser una copoliamina semicristalina (Ba) que tiene una temperatura de fusión superior a 100 °C, preferiblemente superior a 150 °C y temperatura de transición vítrea (Tg) inferior a 65 °C, Y que comprende:

(Ba1) de las estructuras amida o alifáticas y principalmente alifáticas;

(Ba2) de las estructuras éter.

- 20 La copoliamida (Ba1) y con estructura éter (Ba2) puede presentarse ventajosamente bajo la forma de bloques poliamidas-poliéter.

- 25 Las estructuras amida (Ba1) pueden estar constituidas principalmente de una lactama o de un ácido alfa omega-aminocarboxílico y/o de una asociación equimolar de al menos una diamina y de al menos un diácido carboxílico, siendo la o las diaminas principalmente alifática lineales, las estructuras amida pueden eventualmente comprender, pero de manera minoritaria, al menos otro comonomero de poliamida.

El constituyente copolímero (B) puede ventajosamente contar con la estructuras amida (Ba1) de naturaleza alifática lineal cuyo número de carbonos por amida están en promedio al menos igual a 9.

- 30 Los bloques de poliamida alifática lineal precitados pueden ser escogidos entre PA 12, el PA 11, el PA 10.10, el PA 10.12, el PA 10.14, el PA 6.10, el PA 6.12, el PA 6.14 et el PA 6.18, siendo escogidos en particular entre PA 10.10, el PA 10.12, el PA 10.14, el PA 6.10, el PA 6.12, el PA 6.14 et el PA 6.18.

Las estructuras éter (Ba2) pueden ser escogidas entre las indicadas aquí anteriormente para las estructuras éter (A2), siendo ventajosamente de la misma naturaleza y de tamaño o masa cercana que las estructuras éter (A2) de la dicha mezcla o aleación.

- 35 El copolímero (Ba) puede tener particularmente una cristalinidad tal que la entalpía de fusión durante el segundo escaldado de un DCS ISO (delta Hm(2)) es al menos igual a 25 J/g, siendo comparada la masa con la cantidad de estructuras amida contenidas o de poliamida contenidas, correspondiendo esta fusión a la de las estructuras amida.

Ventajosamente, las estructuras amida (A1) representan al menos 50% en peso del dicho constituyente copolímero (A), y las estructuras amida (Ba1) que representan al menos 50% en peso de la copoliamida (Ba).

- 40 Ventajosamente las estructuras éter (A2) representan al menos 15% en peso del dicho constituyente copolímero (A) y las estructuras (Ba2) que representan al menos 15% en peso de (Ba).

Las poliamidas y copoliamidas semicristalinas (Bb) tiene particularmente una temperatura de fusión (Tm) superior a 150°C.

Pueden ser escogidas entre el PA12 Y el PA11. Pueden también ser escogidas entre el PA10.10, el PA10.12, el PA10.14, el PA 6.10, el PA6.12, el PA6.14 y el PA6.18.

- 45 Las poliamidas (Bc) amorfas o casi amorfas, transparentes (Bc) pueden ser escogidas entre las poliamidas tipo BMACM.12, BMACM.14, PACM.12, IPD.12, BMACM.12/12 y, más generalmente, entre las poliamidas con base en diaminas BMACM, PACM, IPD diácidos carboxílicos C14, C12, C10 sus copolímeros o mezclas.

El constituyente polímero (B) puede estar esencialmente constituido de:

- 50 - poliamidas o copoliamidas amorfas transparentes y poliamidas y copoliamidas semicristalinas, en particular aleaciones de poliamidas BMACM.12, PACM.12, IPD.12 o de sus copolímeros con el PA12;
- poliamidas o copoliamidas amorfas transparentes y copoliamidas semicristalinas con estructuras éter;
 - poliamidas o copoliamidas semicristalinas y copoliamidas semicristalinas con estructuras éter.

El o los aditivos usuales pueden ser escogidos entre colorantes, estabilizantes tales como estabilizantes térmicos y estabilizantes a los UV, agentes de nucleación, plastificantes, agentes que mejoran la resistencia a los impactos y agentes de refuerzo; el llamado o los llamados aditivos que tienen, preferiblemente, un índice de refracción cercano al del copolímero (A) (B) o eventualmente (C).

- 5 Las naturaleza y las proporciones de (A) (B) y, en el caso dado de un constituyente polímero de (C) pueden ser tales que la composición resultante es amorfa y tiene una temperatura de transición vítrea superior a 75°C.

Igualmente, la naturaleza y las proporciones de (A) (B) y, en el caso dado, de un constituyente polímero de (C) pueden ser tales que la composición resultante es semicristalina, de punto de fusión T_m superior a 100 °C, preferiblemente superior a 150 °C y la con la entalpía de fusión durante el segundo calentamiento de un DCS ISO ($\Delta H_m(2)$) superior a 10 J/g preferiblemente con 25 J/g siendo comparada la masa con la cantidad de estructuras amida contenidas o de poliamida contenidas, con el fin de garantizar una cristalinidad suficiente para permanecer en el estado suficientemente sólido más allá de la temperatura de transición vítrea (T_g) y no se licúa mas allá de su punto de fusión T_m .

- 10
15 Por otro lado, ventajosamente, la selección de las estructuras o monómeros que entran en la composición de (A), (B) y (C), así como la selección de las proporciones de las dichas estructuras o de los dichos monómeros son tales que la mezcla o aleación resultante presenta una transparencia elevada tal como la transmitancia a 560nm en placa de 2m de espesor es superior a 75%.

20 Conforme con una característica particularmente interesante de la mezcla o aleación según la presente invención en (A) o (B) preferiblemente (A) (Ba); las estructuras flexibles éter se escogen de naturaleza muy hidrófila, preferiblemente de naturaleza bloque poliéter de tipo OEG o sus copolímeros PPG o de PO3G, lo que confiere propiedades antiestáticas impermeables-respirantes es decir que permiten el paso del vapor de agua pero no de agua líquida, a la misma mezcla o aleación. Esta mezcla o aleación puede ser aumentada adicionando terceros aditivos antiestáticos con el fin de reforzar el efecto antiestático global, y por aditivos que permiten acrecentar la compatibilidad de la mezcla con otros polímeros, la mezcla o aleación, sola o así adicionada, puede en efecto ser utilizada enseguida tanto como aditivo de otro polímero o material con el fin de conferirle un aumento de propiedades antiestáticas o impermeables-respirantes.

25 En particular la mezcla o aleación adicionada ventajosamente puede ser transparente. Los componentes de la dicha mezcla o aleación pueden ser escogidos de tal manera que el índice de refracción de éste sea muy cercano al del polímero o material que se va adicionar.

- 30 Para preparar las mezclas o aleaciones según la presente invención, se pueden mezclar los constituyentes (A), (B) y en el caso dado (C) estando bajo su forma granulada, siendo esta mezcla a continuación inyectada a una temperatura comprendida entre 230 y 330 °C en una prensa de inyección para obtener los objetos y probetas deseadas.

En el caso en el que la mezcla o aleación comprende aditivos constituyentes (Ba), el procedimiento comprende ventajosamente las siguientes etapas:

- 35 - en una primera etapa se mezcla el constituyente (Ba) en estado fundido con los dichos aditivos, en particular en una extrusora, siendo entonces la composición recuperada bajo forma de gránulos;
- en una segunda etapa, se mezcla la composición obtenida en la primera etapa con los gránulos del constituyente polímero (A).

40 La presente invención tiene igualmente por objeto un artículo conformado, tal como fibra, tejido, película, hoja, junco, tubo, pieza inyectada, particularmente transparente o translúcida que comprende la mezcla o aleación tal como se ha definido anteriormente, la cual puede ser realizada bajo la forma de una mezcla en seco o después de una expansión en extrusora.

45 Así, la mezcla o aleación según la presente invención es ventajosa para la fabricación fácil de artículos, en particular de artículos o elementos de artículos deportivos, particularmente presenta a la vez una buena transparencia, una buena resistencia al impacto y una buena resistencia a las agresiones mecánicas, química, UV, térmicas. Entre estos artículos deportivos, se pueden citar elementos de calzado deportivo; utensilios de deporte, tales como patines para hielo u otros artículos de deportes de invierno y de alpinismo, fijaciones de esquís, raquetas, bates deportivos, planchas, herraduras, palmas, bolas de golf, vehículos de ocio, en particular aquellos destinados a las actividades para tiempo frío.

50 Se puede igualmente mencionar, de una manera general, los artículos de ocio, bricolaje, herramientas y equipos de servicio sometidos a las agresiones climáticas y mecánicas, artículos de protección, tales como viseras de cascos, gafas, así como las patillas de gafas. Se puede citar también a título de, ejemplos no limitativos, los elementos de vehículo, tales como protectores de faros, retrovisores, pequeñas piezas de automóvil todo terreno, depósitos, en particular, de ciclomotores, motos, motos pequeñas sometidos a las agresiones mecánicas y químicas, PMMA, artículos cosméticos sometidos a las agresiones mecánicas y químicas, las barras de labios, manómetros, elementos de protección estética, tales como aerosoles.

55 Los ejemplos, que siguen, ilustran la presente invención sin por ello limitar su alcance.

EJEMPLOS

En los Ejemplos, Ref., Ejemplos Comparativos, Pruebas de más abajo, los porcentajes son en peso salvo indicaciones contrarias y las abreviaciones usadas son las siguientes:

- BMACM: 'dimetil 4,4' 3,3 diamino diciclo hexilo metano
- PACM: 4, 4' diamino diciclo hexil metano, que se encuentra con relaciones de isómeros variables; se puede también distinguir el "PACM20" de Air Product y el PACM más rico en isómero trans-trans, la Dicican de BASF, que contiene más de 45% de isómero trans-trans y que se llamará "PACM45"
- AT: ácido téréftálico (diácido carboxílico)
- AI: ácido isoftálico (diácido carboxílico)
- LA12: lactama 12
- 10 - C14: ácido tétra décanedioico (diácido carboxílico)
- C12: ácido dodécanedioico (diácido carboxílico)
- C10: ácido sebácico (diácido carboxílico)
- PTMG: un poliéter, a saber poli-tetra-metil-glicol.
- PTMG 650: PTMG de masa 650 gramos
- 15 - PTMG 1000: PTMG de masa 1000 gramos
- PEBA 12/PTMG 2000/1000 es un copolímero con bloques de poliamida 12 de masa 2000 g y con bloques flexibles de poliéter de PTMG de masa 1000 g.
- PEBA 12/PTMG 4000/1000 es un copolímero con bloques de poliamida 12 de masa 4000 g y con bloques flexibles de poliéter de PTMG de masa 1000 g.
- 20 - PEBA 12/PTMG 5000/650 es un copolímero con bloques de poliamida 12 de masa 5000 g y con bloques flexibles de poliéter de PTMG de masa 650 g.
- PEBA 11/PTMG 5000/650 es un copolímero de bloques de poliamida 11 de masa 5000 g y con bloques flexibles de poliéter de PTMG de masa 650 g.
- 25 - PEBA 12/PEG 4500/1500 es un copolímero de bloques de poliamida 12 de masa 4500 g y con bloques flexibles de poliéter de PTMG de masa 1500 g.
- PA11 BESHV0: poliamida 11 de Arkema de masa molecular media en peso comprendida entre 45000 y 50000 gramos/mol.
- PA12AESNO: poliamida 12 de masa molecular media en peso comprendida entre 45000 y 50000 gramos/mol.
- BMACM. AT/BMACM. AI/LA12: poliamida amorfa Tg 170 °C y la composición molar: 1 BMACM; 0,7 A; 0.3 AI, 1 LA12.
- 30 - PEG: polietilenglicol
- EP: poliéter
- En el caso de mezcla de diácido, se indica su proporción en mol.

Definiciones de las tablas más abajo:

- 35 > Elevada en viscosidad: Representa la actitud de polimerización y en consecuencia de la obtención de un polímero de masa suficiente, y por lo tanto de viscosidad suficiente, lo que se traduce en un aumento del par o de la potencia del motor de agitación del polimerizador. Esta elevación en viscosidad se realiza bajo nitrógeno o bajo vacío. Esta elevación en viscosidad puede ser posible (denominado "sí" en las tablas que siguen) o no (denominado "no" en las tablas que siguen)
- 40 > Tg: Punto de inflexión en el segundo paso por DSC (DSC =análisis térmico diferencial) Tg: temperatura de transición vítrea medida según un DMA. Se trata de la temperatura dada por el pico de la tangente delta.
- > Transparencia: Se caracteriza por una medida de transmisión luminosa con una longitud de onda de 560 nm a través de una placa pulida de 2 mm de espesor. Se mide una cantidad de luz transmitida expresada en porcentaje.
- > Opacidad-Transparencia: Corresponde a la relación de contraste y el porcentaje de luz transmitida o reflejada en la longitud de onda de 560 nm en una placa de 2 mm de espesor.
- 45 > Módulo de flexión: Sea según ISO (MPa) barrido en transversal 80*10*4 mm o sea módulo E' a 23 °C obtenido durante una medida de DMA.
- > Elasticidad: coeficiente α (alfa): determinado gráficamente en el transcurso del análisis de agitación: amplitud en función del tiempo. Cuanto más alto sea el valor, más vigoroso y elástico es el material.

- Fatiga: prueba de RossFlex ASTM 1052. Una probeta plana de 2 mm de espesor, perforada con un orificio de 2,5 mm de diámetro, se pliega a la altura de ese orificio, a 90°, alternativamente, a -10 °C, siendo el objetivo soportar el mayor número posible de ciclos sin romperse.
- 5 ➤ Resistencia al impacto: Capacidad de la poliamida a no deformarse si se coloca en atmósfera caliente, hacia los 60 °C, y bajo el efecto de un peso más o menos importante. Para un polímero amorfo o esencialmente amorfo, la resistencia al impacto es otro tanto mejor que la Tg (temperatura de transición vítrea) se eleve y sea superior a 75 °C. Para un polímero esencialmente semicristalino, la resistencia al calor es por lo tanto mejor que el Tm (temperatura de fusión) se eleve y sea superior a 100 °C, y sobre todo, que la entalpía de fusión se eleve, siendo esta entalpía el reflejo de la tasa de cristalinidad.
- 10 ➤ Alargamiento a la ruptura (%): Tracción ISOR527
- Viscosidad: Viscosidad inherente en dl/g a partir de 0,5 g solubilizado en 25 °C en metacresol
- Amarillamiento: Se trata de una medida de *Yellow index* (YI) en gránulos
- Antiestatismo. Se caracterizan el antiestatismo por una medida de resistividad superficial (ohm) según ASTM D257 de 20 °C bajo 65% de humedad relativa, bajo una tensión continua de 100V.
- 15 ➤ Impermeable-respirante o permeable al vapor de agua. Se estima según la norma ASTM E 96 BW a 38 °C y 50% de humedad relativa en una película de 25Pm.
- TM: Temperatura de fusión medida según un DSC ISO durante el segundo calentamiento.
- Tc: Temperatura de cristalización medida según un DSC ISO durante la etapa de enfriamiento.
- DSC: *Differential Scanning Calorimetry* o análisis calorimétrico diferencial ISO 11357.
- 20 ➤ DMA: Análisis mecánico diferencial ISO 6721.
- Prueba de resistencia química (ESC etanol). Los Pesos de 2 mm de espesor se pliegan a 180 ° y se sumergen en soluciones acuosas de etanol, cada vez más concentradas. La concentración en etanol se expresa en %. Se observa si hay rotura o fisuración del peso. Se mantiene como criterio la solución más concentrada que no haya generado fisura o ruptura, mientras más se eleva la cifra, mejor es el material.
- 25 ➤ Prueba de inyectabilidad. Las composiciones se inyectan en un molde espiral con un espesor de 2 mm a una presión dada de 1200 bars. Se mide a continuación la longitud que el material fundido ha sido capaz de alcanzar (en mm).
- Prueba de impacto Charpy con muesca. Se realiza en barras con muescas según la norma ISO179.
- 30 ➤ Semicristalino: Un polímero semicristalino, particularmente, una poliamida, es un polímero que tiene una temperatura de fusión con una entalpía de fusión significativa, superior a 10J/g, preferiblemente superior a 25J/g (medida realizada durante un DSC ISO durante el segundo calentamiento), lo que significa que el polímero conserva un estado esencialmente sólido más allá de su temperatura de transición vítrea (Tg).
- 35 ➤ Amorfo: un polímero amorfo, particularmente una poliamida, es un polímero que no tiene punto de fusión o que tiene un punto de fusión poco marcado, es decir, con una entalpía de fusión inferior a 10 J/g, medida realizada durante un DSC ISO durante el segundo calentamiento. Este polímero abandona por lo tanto su estado sólido más allá de su temperatura de transición vítrea Tg.

Ejemplos de mezclas binarias (A) + (B) según la invención

Preparación de los copolímeros (A), pruebas 1 a 7

- 40 Modo de operación: estos son ensayos en dos números o etapas. Se preparan los PEBA a partir de bloques PA a base de diamina cicloalifática según el modo de operación siguiente: carga de la diamina cicloalifática y de los diácidos en un autoclave de 80 l. Se purga el reactor con nitrógeno y se cierra, se calienta a 260 °C bajo presión y bajo agitación de 40 tr/m después se mantiene una hora, se detiene bajo presión atmosférica y se agrega el poliéter y el catalizador. Se coloca el reactor bajo vacío durante 30 min para alcanzar 50 mbar (20 mbars si es necesario). La elevación del par dura aproximadamente dos horas. Alcanzada la viscosidad, el reactor se vuelve a colocar a presión atmosférica y el producto se granula y se seca bajo vacío a 75 °C.
- 45

Prueba 5

Se carga para la 1ª etapa

- 50 ➤ BMACM: 16.446 kg
- Ácido en C10 (ácido sebácico): 15.085 kg
- Agua: 0,5 kg

Luego para la segunda etapa, se agregan 3,51 kg de PTMG 650 y 45,5 g de catalizador [butirato de zirconio Zr (OBU) 4].

En la Tabla 1 más abajo el PACM 45 corresponde a un PACM con más del 45% de isómero trans-trans y la Ref.2 es un producto que tiene una temperatura de fusión de 229 °C y una entalpía de 26J/g.

La Tabla 2 corresponde con mezclas de PEBA semicristalinas (Ba). Se constata que la transparencia no es nunca > 50%.

5 La Tabla 3 corresponde a las mezclas de PA amorfas transparentes y de PEBA semicristalina (Ba). La poliamida amorfa es cicloalifática y comprende estructuras poliamida cercanas del dicho copolímero (A). El PEBA es el mismo que en el ejemplo citado más adelante. La transparencia de la mezcla de PA semicristalino y PEBA amorfa es ligeramente inferior 75% y la resistencia a la fatiga está muy en retroceso con respecto al PEBA.

10 LA Tabla 4 corresponde a las mezclas de PA amorfa transparente y de PA semicristalinas. El BMACM.AT/BMACM.AI/La12 es una poliamida amorfa de composición molar: 1 mol BMACM; a 0,7 moles, 0,3 mol AI, 1 mol La12. Se muestra que un PA semicristalino hace transparente la composición pero hace bajar su Tg, debido a esto la HDT, resistencia mecánica al calor, será por lo tanto reducida.

15 La tabla 5 corresponde con muestras de (A) y PEBA todas semicristalinas (Ba). La DMA muestra que, con respecto al comparativo 12 (contrariamente a las mezclas de la tabla 4 comp.10 & 11), no hay baja significativa de la Tg ni de la Tm y de su entalpía, siendo esta última relacionada con la cantidad de PA12 semicristalina. La resistencia térmica es por lo tanto mejor preservada. Comparada con los PEBA se sitúan en la misma gama de flexibilidad (módulo) E', se obtienen mejores transparencias. Estos ejemplos se inyectan muy fácilmente (sin defectos en la pieza). El moldeo se efectúa a 275 °C.

20 La Tabla 6 corresponde con las mezclas de (A) y PA semicristalinas (Bb). Es también posible tener una transparencia netamente mejorada colocando muy poco de dicho copolímero (A) en un PA semicristalino. Comparativamente con (A) solo, se mejora la resistencia química. Se efectúa El moldeo a 295 °C.

La Tabla 7 corresponde con las mezclas de (A) y PEBA semicristalino (BA). El moldeo se efectúa con moldeo a 280 °C.

La tabla 8 corresponde a una mezcla antiestática e impermeable-respirable

25 El copolímero de la Prueba 3 se distingue esencialmente de la homopoliamida amorfa BMACM, 14 (Comparativo 7) por la presencia del comonomero poliéter. Es sorprendente constatar que se hace posible lograr la transparencia en la mezcla con PEBA semicristalino flexible no transparente (Ejemplos 1 a 3), lo que contrasta con los resultados de transparencia obtenidos con las mezclas comparativas (compuesto 6 y 6b). Se hace entonces también posible conciliar la transparencia y propiedades al impacto y la resistencia a la fatiga de los PEBA flexibles.

30 Es igualmente sorprendente constatar que nuestras composiciones permiten preservar una alta Tg (por ejemplo, 1 a 3 Tg de 95 °C, comparada con su testigo Comparativo 12 Tg 95 °C), contrariamente a las muestras conocidas (Comparativos 10 de Tg 115 °C comparado con su testigo Comparativo de Tg 141°C. La resistencia en temperatura es mejor preservada.

Ejemplos de mezclas ternarias (A+) (B+) (C+) según la invención:

35 Las mezclas ternarias permiten algunas optimizaciones: es posible incluso mejorar más la resistencia química por adición de poliamida semicristalina y la mejora de las propiedades al impacto y elásticas con la adición de PEBA. Se tiene entonces una mezcla ternaria. La tabla 9 corresponde a una mezcla ternaria.

40 Otra combinación ternaria ventajosa es la utilización conjunta de una poliamida transparente amorfa y del dicho copolímero (A) para hacer transparente una poliamida semicristalina no transparente (lo que pueden hacer los dos ingredientes, el PA transparente amorfo y el dicho copolímero (A) el uno o/y el otro), la composición final que debe tener una resistencia al impacto suficiente lo que aporta al dicho copolímero (A) pero sin llegar a ser demasiado flexible la poliamida transparente amorfa rígida BMACM.14 que compensan la flexibilidad debido a la presencia del dicho copolímero (A)).

TABLA 1: Pruebas 1 a 7 t Ref. 1 y 2

45 Copolímero (A)

REFERENCIA	Ref. 1	Ref. 2	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Ensayo 7
------------	--------	--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

TABLA 2: Ejemplos comparativos 1 a 3, 1b y 1c (Mezclas de PEBA semicristalinas (Ba))

Composición	Comparativos 1b	Comparativos 1	Comparativos 2	Comparativos 3	Comparativos 1c
A = PA12/PTMG: 5000/650	100	70	50	30	
B = PA11/PTMG: 5000/650		30	50	70	100
propiedades					
Transparencia (560nm, 2 mm)	23	44	49	49	44

Tabla 3: ejemplos comparativos 4 a 6 y 6b (mezclas de PA amorfos transparentes y PEBA semicristalinos (Ba))

5

composición	Comparativos 4	Comparativos 5	Comparativos 6	Comparativos 6b
Ref. 1	100	0	70	30
PEBA 12/PTMG (2000/1000)	0	100	30	70
propiedades				
Transparencia a 560 mn de 2mn de espesor	91	39	62	40
Resistencia a la fatiga Rossflex (ciclos)	≤5000	>50000	≤10000	

Tabla 4: Ejemplos comparativos 7 a 11, (mezclas de PA amorfas transparentes y de PA semicristalinas)

composición	Comparativos 7	Comparativos 8	Comparativos 9	Comparativos 10	Comparativos 11
Ref. 1	100			80	
BMACM.AT/ BMACM.AI/La1 2		100			70
propiedades					

(continuación)

composición	Comparativos 7	Comparativos 8	Comparativos 9	Comparativos 10	Comparativos 11
PA12 AESNO			100	20	30
Tm	sin	sin	178	Casi sin (entalpía <10J/g)	Casi sin (entalpía <10J/g)
Tg	141	170	54	115	120
Transparencia a 560 nm de 2 mn de espesor	91	90	10	90	90

Tabla 5: Ejemplos 1 a 3, comparativos 1b 5 y 12 (mezclas de (A) y de PEBA semicristalinas (Ba))

composición	Comparativos 12	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Comparativos 5	Comparativos 1b
Prueba 3	100	70	50	30	0	0
PEBA 12/PTMG 2000/1000	0	30	50	70	100	
PEBA 12/PTMG 5000/650						100
Propiedades						
Transparencia a 560 mm de 2mn de espesor	91	88	84,5	77	39	44
Tm (par DSC)	ausente	163	163	163	163	
Entalpía J/g (reflejo de la resistencia al calor relacionado con la masa de PA12 por DSC)	0		60	62	61	

(continuación)

composición	Comparativos 12	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Comparativos 5	Comparativos 1b
TG(reflejo de la resistencia al calor) (determinado por DMA pico tangente delta)	95	95	95	95		<50
E' a23°C en MPa (por DMA) FLEXIBLE	690	560	430	350	150	460
Resistencia fatiga Rossflex (ciclos)	20000	100000	130000	>150000	>150000	50000
inyectabilidad	151	177				
Impacto Charpi con muesca ISO 179	rotura	No rotura				

Tabla 6: Ejemplos 4 a 6, comparativos 14 y 15 (mezclas de (A) y de PA semicristalinas (Bb))

composición	Comparativos 14	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Comparativos 15
PA11 BESHVO	100	95	75	30	
Prueba 2		5	25	70	100
Propiedades					
Transmisión a 560 nm de 2 mm	44	54	69	81	91
ESC Etanol				100	91

5

Tabla 7 comparativo 1B y ejemplo A otros (mezclas de (A) y de PEBA semi- cristalinos (Ba))

composición	Comparativos 1B	Ejemplo A
PEBA 12/PTMG 5000/650	100	75
Prueba 2		25
Propiedades		
Transmisión a 560 nm de 2 mm	23	75

10

Tabla 8: Ejemplo 7 (mezcla anti-estática e impermeable- respirable)

composición	Ejemplo 7
PEBA12/PEG 4500/1500	30
prueba 7	70
Propiedades	
Resistividad superficial (antiestatismo)	9.10 ⁹
Permeabilidad al vapor de agua (impermeable-respirable)	7500
Transmisión a 560mm	66

Tabla 9: Mezcla ternaria, ejemplo 8

Composición	Ejemplo 8
prueba 2	50
PEBA 12/PTMG 4000/1000	30
PA11 BESHVO	20
Propiedades	
Transmisión a 560mm	81

Tabla 10, ejemplo 9

Composición	Ejemplo 9
prueba 3	15
REF. 1	15
PA11 BESHVO	70
Propiedades	
Transmisión a 560mm	71

Si se desea aportar una mejor resistencia al impacto y una mejor resistencia química a la poliamida transparente amorfa (BMACM.14) se puede también considerar composiciones ilustradas por los ejemplos siguientes: el ensayo 2 dará flexibilidad e impacto mientras que PACM45.14 aportará gracias a su cristalinidad la resistencia química.

Tabla 11, Ejemplos 10 y 11

Composición	Ejemplo 10	Ejemplo 10
Prueba 2	30	30
Ref 1	70	50
Ref 2		20
Propiedades		
Transmisión a 560mm	82	75

5 Si con respecto al ejemplo 3 se desea una menor flexibilidad conservando la propiedades esencias de flexibilidad (Rosflex), se prefiere no tomar un PEBA menos flexible y por lo tanto pobre en poliéter, sino mas bien conservar este mismo PEBA 2000/1000 flexible y rico en poliéter y disminuir la flexibilidad introduciendo un poco de PA amorfo líquido.

Tabla 12, Ejemplo D

10

Composición	Ejemplo D
Prueba 3	30
Ref 1	10
PEBA 12/PTMG 2000/1000	60
Propiedades	
Transmisión a 560mm	56

15

20 En el lugar del PA amorfo se puede también utilizar un PA semicristalino alifático, lo que tendrá la ventaja de mejorar la resistencia química.

Tabla 13 Ejemplos E Y F

Composición	Ejemplo E	Ejemplo F
Prueba 3	30	30
PA11 BESHVO	10	50
PEBA 12/PTMG 2000/1000	60	20
Propiedades		
Transmisión a 560mm	66	55

REIVINDICACIONES

1. Mezcla o aleación transparente que comprende, en peso, siendo el total 100%:
- (A) 1 a 99% de al menos un constituyente de copolímero:
- que presenta una transparencia elevada que es tal que la transmitancia a 560 nm en placa de 2 mm espesor es superior a 65%;
 - presentando una temperatura de transición vítrea al menos igual a 75 °C, y
 - siendo amorfo o presentando una cristalinidad que va hasta la semicristalinidad, y
 - comprende:
- (A1) estructuras amida entre las cuales se encuentra al menos una estructura cicloalifática;
- 10 (A2) estructuras flexibles éter;
- (B) 99 a 1% de al menos un constituyente de polímero escogido entre:
- (Ba) copoliamidas semicristalinas con estructuras amida (Ba1) y estructuras éter (Ba2), teniendo una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior a 65 °C;
- 15 (Bb) poliamidas o copoliamidas semicristalinas sin estructuras de éter, que tiene una temperatura de fusión (Tm) superior a 100 °C;
- (Bc) poliamidas o copoliamidas transparentes, sin estructura éter, que tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) superior a 75 °C y siendo amorfas o débilmente cristalinas con una entalpía de fusión durante el segundo calentamiento de un DSC ISO (delta Hm (2)) inferior a 25 J/g, siendo la masa relacionada con la cantidad de estructuras amida contenidas o de poliamida contenidas, correspondiendo esta fusión a la de estructuras amida, y
- 20 aleaciones a base de tales poliamidas o copoliamidas; y
- (C) 0 a 50% en peso de al menos una poliamida, copoliamida, copoliamida con estructuras éter o aleación a base de tales poliamidas o copoliamidas diferentes a las utilizadas en (A) y (B) más abajo; y/o de al menos un aditivo escogido entre colorantes, estabilizantes, tales como estabilizantes térmicos y estabilizadores UV, agentes de nucleación, plastificantes, agentes que mejoran la resistencia a los choques y agentes de reforzamiento, teniendo el dicho o los dichos aditivos, preferiblemente, un índice de refracción cercano al del copolímero (A), (B) o, eventualmente, (C);
- 25 siendo tal la selección de las estructuras o monómeros que entran en la composición de (A), (B) y (C), así como la selección de las proporciones de las dichas estructuras o de los dichos monómeros, que la mezcla o aleación resultante presenta una transparencia elevada tal que la transmitancia a 560 nm en placa de 2 mm de espesor es superior a 50%.
- 30 2. Mezcla o aleación según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que el constituyente copolímero (A) es amorfo.
3. Mezcla o aleación según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el constituyente de copolímero (A) es casi amorfo, teniendo una cristalinidad tal que la entalpía de fusión durante el segundo calentamiento de DSC ISO (delta Hm (2)) es inferior o igual a 10 J/g, siendo la masa relacionada con la cantidad de estructura amida contenida o de poliamida contenida, correspondiendo esta fusión a la de las estructuras amida.
- 35 4. Mezcla o aleación según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de que el constituyente de copolímero (A) tiene un cristalinidad tal que la entalpía de fusión durante el segundo calentamiento de un DSC ISO (delta Hm (2)) está comprendida entre 10 y 30 J/g, preferiblemente entre 10 y 25 J/g, siendo la masa relacionada con la cantidad de estructura amida contenida o poliamida contenida, correspondiendo esta fusión a la de las estructuras amida.
- 40 5. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por el hecho de que el constituyente del copolímero (A) presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) al menos igual a 90 °C.
6. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por el hecho de que el constituyente copolímero (A) presenta una transparencia que es tal que la transmitancia a 560 nm en placa de 2 mm de espesor es superior a 75%.
- 45 7. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por el hecho de que el constituyente copolímero (A) con estructuras amida (A1) y con estructuras éter (A2) se presenta bajo la forma de bloques poliamida-poliéter.

- 5 8. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por el hecho de que las estructuras amida (A1) están constituidas principalmente de una asociación equimolar de al menos una diamina y de al menos un diácido carboxílico, siendo las diaminas principalmente cicloalifáticas y siendo el o los diácidos carboxílicos principalmente alifáticos lineales, pudiendo las estructuras amida comprender eventualmente, pero de manera minoritaria, al menos otro comonomero de poliamida.
9. Mezcla o aleación según la reivindicación 8, caracterizada por el hecho de que la o las diaminas cicloalifáticas se escogen entre bis-(3-metil-4-aminociclohexil) metano (BMACM), para-aminodiciclohexilmetano (PACM), isoforona (IPD), bis (4-aminociclohexil) metano (BACM), 2,2-bis (3-metil-4-aminociclohexil) propano (BMACP), 2,6-bis (aminometil) norbornano (BAMN).
- 10 10. Mezcla o aleación según la reivindicación 9, caracterizada por el hecho de que una sola diamina cicloalifática, en particular, bis-(3-metil-4-aminociclohexil) metano, se utiliza como diamina para la obtención de estructuras amida (A1).
- 15 11. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizada por el hecho de que al menos una diamina no cicloalifática está entre las composiciones de monómeros de las estructuras de amida (A1) a razón de al menos 30% en moles con relación a las diaminas de dicha composición, siendo particularmente la dicha diamina no cicloalifática una diamina alifática lineal, tal como 1,4-tetrametilen diamina, 1,6 hexametilendiamina, 1,9-nonametilenediamina y 1,10 decametilendiamina.
- 20 12. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizada por el hecho de que el o los diácidos carboxílicos se escogen entre diácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 6 a 36 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 18 átomos de carbono, en particular ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido 1,14-tetradecanodicarboxílico et ácido 1,18-octanedecanodicarboxílico.
- 25 13. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizada por el hecho de que al menos un diácido carboxílico no alifático está entre la composición de los monómeros de estructuras amida a razón de al menos 15% en moles con respecto a los diácidos carboxílicos de la dicha composición.
14. Mezcla o aleación según la reivindicación 13, caracterizada por el hecho de que el diácido carboxílico no-alifático se escoge entre diácidos aromáticos, en particular el ácido isoftálico (I), ácido tereftálico (T) y sus mezclas.
15. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 8 a 14, caracterizada por el hecho de que el o los monómeros que entran de manera minoritaria en la composición de los monómeros de las estructuras amida (A1) se escogen entre lactamas y el ácido alfa-omega amino carboxílicos.
- 30 16. Mezcla o aleación según la reivindicación 15, caracterizada por el hecho de que las lactamas se escogen entre lactamas que tienen al menos 6 carbonos, en particular, caprolactama, oenanolactama, y lauril lactama.
17. Mezcla o aleación según la reivindicación 15, caracterizada por el hecho de que el o los ácidos alfa-omega aminocarboxílicos se escogen entre aquellos que tienen al menos 6 átomos de carbono, en particular, ácido aminocaproico, ácido amino-7-heptanoico, ácido amino-11 undecanoico y ácido amino-12-dodecanoico.
- 35 18. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizada por el hecho de que el constituyente de copolímero (A) cuenta con estructuras amida (A1) cuyo número de carbonos por amida es en promedio al menos igual a 9.
19. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 7 a 18, caracterizada por el hecho de que los bloques de poliamida de constituyente polimérico (A) se escogen entre BMACM, 6, BMACM, 9, BMACM, 10, BMACM, 12, BMACM, 14, BMACM, 16, BMACM, 18 y sus mezclas o copolímeros.
- 40 20. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 7 a 19, caracterizada por el hecho de que la masa molecular media en número de bloques de poliamida está comprendida entre 500 y 12000 g/mol, preferiblemente entre 2000 y 6000 g/ mol.
21. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizada por el hecho de que las estructuras éter (A2) son proveniente de al menos un polialquileno éter polioliol, particularmente un polialquilen éter diol.
- 45 22. Mezcla o aleación según la reivindicación 21, caracterizada por el hecho de que el polialquilen éter diol se escoge entre el polietilen glicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), glicol politrimetileno (PO3G), politetrametilenglicol (PTMG) y sus mezclas o sus copolímeros.
23. Mezcla o aleación según la reivindicación 7 a 22, caracterizada por el hecho de que los bloques flexibles poliéter comprenden secuencias polialquileno con extremos de cadenas NH₂.
- 50 24. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 7 a 23, caracterizada por el hecho de que la masa molecular media en número de bloques poliéter está comprendida entre 200 y 4000 g/mol, preferiblemente entre 300 y 1100 g/mol.

25. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizada por el hecho de que el constituyente polimérico (B) se escoge entre las copoliamidas (Ba).
26. Mezcla o aleación según la reivindicación 25, caracterizada por el hecho de que la copoliamidas (Ba) se escogen entre aquellas que tienen una temperatura de fusión superior a 100 °C, preferiblemente superior a 150 °C, y una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior a 65 °C, y que comprende:
- 5 (Ba1) estructuras amida alifática o principalmente alifáticas:
- (Ba2) estructuras éter.
27. Mezcla o aleación según la reivindicación 26, caracterizada por el hecho de que la copoliamida (Ba) con estructuras amida (Ba1) y con estructura éter (Ba2) se presenta bajo la forma de bloques poliamida-poliéter.
- 10 28. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 25 a 27, caracterizada por el hecho de que la estructuras amida (Ba1) están constituidas principalmente por una lactama o por un ácido alfa-omega amino carboxílico y/o por una asociación equimolar de al menos una diamina y de al menos un diácido carboxílico, o siendo principalmente la o las diaminas alifáticas lineales, pudiendo las estructuras amida eventualmente comprender, pero de manera minoritaria al menos otro comonomero de poliamida.
- 15 29. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 25 a 28, caracterizada por el hecho de que el constituyente copolímero (B) cuenta con estructuras amida (Ba1) de naturaleza alifática lineal cuyo número de carbonos por amida es en promedio al menos igual a 9.
30. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 27 a 29, caracterizada por el hecho de que la bloques de poliamida alifáticas lineales se escogen entre PA 12, PA 11, 10,10 PA, PA 10.12, 10.14 PA, PA 6.10, PA 6.12, 6.14 y PA PA 6.18, siendo escogidos, en particular, entre 10,10 PA, PA 10.12, 10.14 PA, PA 6.10, 6.12 PA, PA y PA 6,14 6,18.
- 20 31. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 26 a 30, caracterizada por el hecho de que las estructuras éter (Ba2) se escogen entre las indicadas por las estructuras éter (A2) según una de las reivindicaciones 21 a 24, siendo ventajosamente de la misma naturaleza y de tamaño o masa cercana a la de las estructuras éter (A2) de la dicha mezcla o aleación.
- 25 32. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 25 a 30, caracterizada por el hecho de que la copoliamida (Ba) tiene una cristalinidad tal que la entalpía de fusión durante el segundo calentamiento de un DSC ISO (delta Hm (2)) sea al menos igual a 25 J/g, siendo reportada la masa con la cantidad de estructuras amida contenida o poliamida contenida correspondiendo esta fusión a la de las estructuras amida.
- 30 33. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 32, caracterizada por el hecho de que la estructuras amida (A1) representan al menos el 50% en peso de dicho constituyente copolímero (A), y que las estructuras (Ba1) representan al menos el 50% en peso de la copoliamida (Ba).
- 35 34. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 33, caracterizada por el hecho de que las estructuras éter (A2) representan al menos 15% en peso de dicho constituyente copolímero (A), y que las estructuras éter (Ba2) representan al menos 15% en peso de la copoliamida (Ba).
- 35 35. Mezcla o aleación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 34, caracterizada por el hecho de que las poliamidas y copoliamidas semicristalinas (Bb) tienen una temperatura de fusión (Tm) superior a 150 °C.
- 40 36. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 35, caracterizada por el hecho de que las poliamidas semicristalinas (Bb) se escogen entre el PA12, PA11, PA10.10, PA10.12, el PA10.14, PA 6,10, PA6.12, PA6.14 y PA6.18.
37. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 36, caracterizada por el hecho de que las poliamidas transparentes (Bc) se escogen entre poliamidas a base de diaminas BMACM, PACM, IPD y de diácido carboxílico, C14 C12, C10, sus copolímeros o mezclas.
- 45 38. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 37, caracterizada por el hecho de que el constituyente polímero (B) está esencialmente constituido de:
- poliamidas o copoliamidas amorfas transparentes y poliamidas o copoliamidas semicristalinas, en particular aleaciones de poliamidas BMACM.12 PACM.12, IPD.12 o de sus copoliamidas con PA12;
 - poliamidas o copoliamidas amorfas transparentes y copoliamidas semicristalinas con estructuras éter;
 - poliamidas o copoliamidas semicristalinas y copoliamidas semicristalinas con estructuras éter.
- 50 39. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 38, caracterizada por el hecho de que la naturaleza y

proporciones (A) y (B) y, en el caso dado de un constituyente polímero (C), son tales que la composición resultante es amorfa y tiene una temperatura de transición vítrea superior a 75 °C.

- 5 40. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 38, caracterizada por el hecho de que la naturaleza y proporciones (A) y (B) y, en el caso dado de un constituyente polímero (C), son tales que la composición resultante es semicristalina, de punto de fusión T_m superior a 100 °C preferiblemente superior a 150 °C, y con entalpía de fusión durante el segundo calentamiento, en su caso un DSC ISO (delta Hm (2)), superior 10 J/g, preferiblemente 25 J/g, siendo reportada la masa en relación con la cantidad de estructuras amida contenida o de poliamida contenida, correspondiendo esta fusión con la de las estructuras amida, con el fin de garantizar una cristalinidad suficiente para quedar en el estado suficientemente sólido mas allá de la temperatura de transición vítrea (T_g) y que no se licúe más allá que de su punto de fusión T_m .
- 10 41. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 39, caracterizada por el hecho de que la selección de las estructuras o monómeros que entran en la composición de (A), (B) y (C), así como la selección de las proporciones de las dichas estructuras o de los dichos monómeros son tales que la mezcla o aleación resultante presenta una transparencia elevada tal que la transmitancia de 560 nm en placa de 2 mm de espesor es superior a 75%.
- 15 42. Mezcla o aleación según una de las reivindicaciones 1 a 41, caracterizada por el hecho de que, en (A) o (Ba), preferiblemente en: (A) y (Ba), las estructuras flexibles éter son escogidas de naturaleza muy hidrófila preferiblemente de naturaleza de bloque poliéter de tipo PEG o sus copolímeros con PPG o el PO3G, lo que le confiere propiedades antiestáticas e impermeable-respirables es decir que permite el paso de vapor de agua pero no del agua líquido, a la dicha mezcla o aleación; pudiendo esta mezcla o aleación ser además adicionada mediante terceros aditivos
- 20 antiestáticos con el fin de reforzar el efecto antiestático global mediante aditivos que permiten acrecentar la compatibilidad de la mezcla con otros polímeros, pudiendo la mezcla o aleación sola o también adicionada, ser utilizada a continuación en calidad de aditivo de otro polímero o material con el fin de conferirle un aumento de propiedades antiestáticas o impermeables- respirables
- 25 43. Mezcla o aleación según la reivindicación 42, caracterizada por el hecho de que la mezcla o aleación adicionada es transparente, siendo los ingredientes de dicha mezcla o aleación escogidos de tal manera que el índice de refracción de la misma es muy próximo al del polímero o material que se va a adicionar.
- 30 44. Procedimiento de fabricación de una mezcla o aleación tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 43 caracterizada por el hecho de que se mezclan los constituyente (A), (B) y, en el caso dado (C) que están bajo forma de gránulos siendo a continuación inyectada esta mezcla a una temperatura comprendida entre 230 y 330 °C con una presión de inyección para obtener los objetos y probetas deseadas.
- 35 45. Procedimiento de fabricación de una mezcla o aleación tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 43 caracterizada por el hecho de que se mezclan los constituyentes (A), (B) y en el caso dado (C) en estado fundido, en particular en una extrusora a una temperatura comprendida entre 230 y 330 °C, y se recupera bajo la forma de gránulos, gránulos que serán a continuación inyectados a una temperatura comprendida entre 230 y 330 °C, en una prensa con inyección para obtener los objetos y probetas deseadas.
46. Procedimiento de fabricación de una mezcla o aleación según la reivindicación 45 comprendiendo la dicha mezcla o aleación aditivas al constituyente (Ba), caracterizada por el hecho de que:
- en una primera etapa, se mezcla el constituyente (Ba) en estado fundido con los dichos aditivos en particular en una extrusora siendo recuperada entonces la composición bajo la forma de gránulos ;
- 40 - en una segunda etapa se mezcla la composición obtenida en la primera etapa con los gránulos del constituyente polímero (A).
47. Artículo con forma, tal como fibra, tejido, película, hoja, junco, tubo, pieza inyectada particularmente, transparente o translúcida, que comprende la mezcla o aleación tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 43, la cual puede ser realizada bajo la forma de una muestra en seco o después de conformación en extrusora.
- 45 48. Artículo según la reivindicación 39, caracterizado por el hecho de que consiste en un artículo o elemento de articulo deportivo, tal como un elemento de calzado deportivo, utensilio deportivo tal como patines para hielo, fijaciones de esquíes, raquetas, bates de deporte, planchas, herraduras, palmas, bolas de golf, un articulo de ocio, bricolaje, en una herramienta o equipos de servicio sometidos a las agresiones climáticas y mecánicas, en un artículo de protección tal como viseras de cascos, gafas, patillas de gafas, en un elemento de automóvil tal como protectores
- 50 de faros, retrovisor, pequeñas piezas de automóviles todo terreno, recipientes, en particular, de ciclomotores, motos, motos pequeñas.

FIGURA 1

