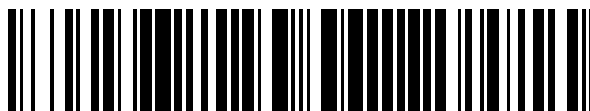


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 937**

51 Int. Cl.:
C08F 8/36

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777889 .4**

96 Fecha de presentación: **21.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1913032**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

54 Título: **Copolímeros en bloque sulfonados, metodos para hacer dichos copolímeros, y varios usos de dichos copolímeros en bloque**

30 Prioridad:
22.07.2005 US 701768 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.05.2012

73 Titular/es:
**KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.
P.O. BOX 37666
1030 BH AMSTERDAM, NL**

72 Inventor/es:
**WILLIS, Carl, Lesley;
HANDLIN JR., Dale, Lee;
TRENOR, Scott, Russell y
MATHER, Brian, Douglas**

74 Agente/Representante:
Rizzo, Sergio

ES 2 379 937 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

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a copolímeros en bloque sulfonados y a los métodos para hacer dichos copolímeros en bloque. En particular, la presente invención hace referencia a copolímeros en bloque sulfonados que son sólidos en agua y que tienen al menos dos bloques terminales de polímero que son resistentes a la sulfonación y al menos un bloque interior de polímero que es susceptible a la sulfonación. Además, la presente invención hace referencia a copolímeros en bloque que son sólidos en agua y que tienen al menos dos bloques terminales de polímero que contienen poca funcionalidad ácido sulfónico y al menos un bloque interior de polímero que contiene una cantidad efectiva de funcionalidad ácido sulfónico. La presente invención además hace referencia a procedimientos para preparar dichos copolímeros y al uso de los copolímeros en bloque sulfonados de la invención para preparar diversos artículos o una o más partes de diversos artículos.

Antecedentes de la invención

15 La preparación de copolímeros en bloque de estireno dieno ("SBC") es bien conocida. En un método de síntesis representativo, se usa un compuesto iniciador para iniciar la polimerización de un monómero. La reacción se permite que prosiga hasta que todo el monómero se consume, lo que da lugar a un homopolímero viviente. A este homopolímero viviente se añade un segundo monómero que es químicamente diferente del primero. El extremo viviente del primer polímero sirve como lugar para continuar la polimerización, incorporando por ello el segundo monómero como un bloque distinto en el polímero lineal. El copolímero en bloque así crecido, está viviente hasta que se termina. La terminación convierte el extremo viviente del copolímero en bloque en una especie no propagadora, haciendo con ello al polímero no reactivo frente a un monómero o agente de acoplamiento. Un polímero así terminado se denomina comúnmente como un copolímero dibloque. Si el polímero no se termina, los copolímeros en bloque vivientes pueden hacerse reaccionar con monómero adicional para formar un copolímero en bloque lineal secuencial. Alternativamente, el copolímero en bloque viviente puede ponerse en contacto con agentes multifuncionales, comúnmente denominados como agentes de acoplamiento. Acoplando juntos dos de los extremos vivientes se obtiene un copolímero tribloque lineal que tiene dos veces el peso molecular del copolímero dibloque inicial viviente. Acoplando juntos más de dos de los extremos vivientes se obtiene una arquitectura de copolímero en bloque radial que tiene al menos tres brazos.

25 Una de las primeras patentes sobre copolímeros en bloque ABA lineales preparados con estireno y butadieno es la Patente U.S. N° 3.149.182. Estos polímeros a su vez podían ser hidrogenados para formar copolímeros en bloque más estables, tales como los descritos en las Patentes U.S. N° 3.595.942 y Re. 27.145. La hidrogenación selectiva para eliminar las fracciones C=C en el segmento polidieno de dichos polímeros es crítica para preparar copolímeros en bloque con buena resistencia térmica y química, particularmente resistencia a la degradación oxidativa.

30 En el transcurso de los años, se han realizado muchas modificaciones a dichos copolímeros en bloque para cambiar y mejorar las propiedades. Una de dichas modificaciones ha sido sulfonar el copolímero en bloque. Uno de los primeros de dichos copolímeros en bloque sulfonados se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. N° 3.577.357 a Winkler. El copolímero en bloque estaba caracterizado por tener la configuración general A-B-(B-A)₁₋₅, en la que cada A es un bloque de polímero monovinilarene sulfonado no elastómero y cada B es un bloque de polímero alfaolefina elastómero sustancialmente saturado, estando sulfonado dicho copolímero en bloque a un grado suficiente para proporcionar al menos 1% en peso de azufre en el polímero total y hasta un constituyente sulfonado por cada unidad monovinilarene. Los polímeros sulfonados podían ser usados como tales, o podían ser usados en la forma de su ácido, álcali, sal metálica, sal amónica o sal de amina. En la patente de Winkler, un copolímero tribloque poliestireno hidrogenado poliisopreno-poliestireno fue tratado con un agente sulfonante comprendiendo trióxido de azufre / fosfato de trietilo en 1,2-dicloroetano. Dichos copolímeros en bloque presentaban características de absorción de agua que podían ser útiles en membranas de purificación de agua y similares.

35 La sulfonación de copolímeros en bloque de estireno dieno no saturados, se describe en O'Neill y col., Patente U.S. N° 3.642.953. Poliestireno-poliisopreno-poliestireno fue sulfonado usando ácido clorosulfónico en éter dietílico. Como la función ácido sulfónico incorporada en el polímero fomenta la oxidación y los sitios C=C residuales dejados en la cadena carbonada del polímero son propensos a la oxidación, estos polímeros tienen una utilidad limitada. Como se describe en la columna 3, línea 38, de esta patente: "Los ácidos sulfónicos copolímero en bloque insaturados obtenidos por este proceso están sujetos a una rápida degradación oxidativa en el aire, por consiguiente, se deben manipular en condiciones anaerobias y/o estabilizarse con antioxidantes hasta que hayan sido moldeados a partir de la solución a su forma final y convertidos a la sal más estable por neutralización o intercambio iónico". Los polímeros en bloque sulfonados no saturados, preparados en las experiencias resumidas en los Ejemplos de la patente de O'Neill y col., fueron moldeados en películas delgadas. Las películas presentaban excesivo hinchamiento (una absorción de agua hasta 1600% en peso) y tenían poca resistencia. Aunque las películas moldeadas podían ser estabilizadas por tratamiento con un exceso de base y sus propiedades mejoraban algo con la neutralización (todavía solamente 300 a 500 psi de resistencia a la tracción); las películas en forma de sal sulfonada eran ahora insolubles y no se podían volver a conformar. De forma similar, Makowski y col., Patente U.S. N° 3.870.841 incluye ejemplos de sulfonación de un copolímero aleatorio t-butilestireno / isopreno. Como estos polímeros sulfonados tienen sitios C=C en su cadena carbonada, no se espera que sean estables a la oxidación en una u otra forma ácido sulfónico. Dichos polímeros fueron usados para aplicaciones que requerían flexibilidad limitada, y no se esperaba que tuvieran propiedades físicas

generales aceptables. Otro copolímero estireno / butadieno sulfonado se describe en la Patente U.S. N° 6.110.616, Sheikh-Ali y col., donde se sulfona un copolímero aleatorio tipo SBR.

Otra vía para preparar copolímeros en bloque sulfonados se describe en Balas y col., Patente U.S. N° 5.239.010, en la que un sulfato de acilo se hace reaccionar con un copolímero en bloque hidrogenado de forma selectiva, compuesto por al menos un bloque dieno conjugado y un bloque alquenal arene. Después de la hidrogenación, el copolímero en bloque se modifica ligando grupos funcionales ácido sulfónico principalmente en los bloques alquenal arene (bloques A). Las propiedades mecánicas se pueden variar y controlar variando el grado de funcionalización (cantidad de sulfonación) y el grado de neutralización de los grupos ácido sulfónico a sales metálicas sulfonadas.

En Pottick y col., Patente U.S. N° 5.516.831, se describe una mezcla de un aceite hidrocarburo alifático y un copolímero en bloque hidrogenado de forma selectiva funcionalizado, al que se han injertado grupos funcionales sulfónicos. En el copolímero en bloque de Pottick y col., sustancialmente todos los grupos funcionales sulfónicos se injertan al copolímero en bloque en el bloque polímero alquenal arene A, a diferencia del copolímero dieno conjugado, sustancialmente completamente hidrogenado en el bloque B. La neutralización de los grupos ácido a una sal metálica fue preferida para preparar mezclas extendidas de aceite que conservaban cantidades sustanciales de propiedades mecánicas no extendidas.

Las mezclas de copolímero en bloque se usaron para adhesivos y selladores, como modificadores para lubricantes, combustibles y similares.

Recientemente se ha prestado más atención al uso de copolímeros en bloque sulfonados para celdas de combustible. Por ejemplo, Ehrenberg y col., Patente U.S. N° 5.468.574, describe el uso de una membrana que incluye un copolímero de estireno y butadieno sulfonados. En los ejemplos, un copolímero en bloque SEBS (es decir, un copolímero tribloque de estireno / butadieno / estireno hidrogenado de forma selectiva) fue sulfonado con trióxido de azufre a un nivel de al menos 25 moles por ciento basado en el número de unidades de estireno en el copolímero en bloque. Como se muestra en la patente, los grupos ácido sulfónico están todos unidos a las unidades de estireno. Los efectos perniciosos del hinchamiento inducido por el agua en dichas membranas se discuten en el artículo de J. Won y col., titulado "Fixation of Nanosized Proton Transport Channels in Membranes", *Macromolecules*, 2003, 36, 3228-3234 (8 de abril de 2003). Como se describe en el artículo de *Macromolecules*, se preparó una membrana moldeando con disolvente una muestra (de Aldrich) de un polímero SEBS sulfonado (45 % molar sobre el contenido de estireno) (Pm alrededor de 80.000, 28 % en peso de estireno) sobre vidrio. La membrana fue sumergida en agua y se encontró que absorbía más del 70% de su peso seco de agua como consecuencia del hinchamiento. Luego se ensayó la velocidad de transporte de metanol a través de la membrana hinchada con agua y se encontró que era indeseablemente alta. Esto no es un resultado preferido para aplicaciones en la celda de combustible con alimentación directa de metanol (DMFC) donde la segregación del metanol a solo un compartimiento de la celda es esencial para que el dispositivo genere energía eléctrica. Para estas aplicaciones, "es necesario reducir el entrecruzamiento del metanol, aunque manteniendo la conductividad de los protones y la resistencia mecánica para mejorar el rendimiento de la celda de combustible". Este problema fue salvado, en cierta medida, como se describe en el informe de J. Won y col., moldeando primero una película de un copolímero en bloque estireno-dieno, entrecruzando la película por radiación (cSBS), y luego sulfonando el artículo preconformado. Aunque el entrecruzamiento del copolímero en bloque antes de la sulfonación superó el problema del excesivo hinchamiento que se observaba cuando se usó un polímero S-E/B-S que se sulfonó de forma selectiva en los bloques exteriores para formar una membrana, la tecnología de entrecruzamiento tiene limitada su utilidad a artículos delgados, transparentes, que son fácilmente penetrados por la fuente de radiación. Además, la sulfonación del artículo entrecruzado es lenta y usa un exceso de dicloroetano (DCE). Como se describió por J. Won y col., "La película de cSBS se hinchó en una cantidad excesiva de DCE por la noche. La solución se calentó a 50 °C y se purgó con nitrógeno durante 30 min. Luego se añadió la solución de sulfato de acetilo (preparada con el procedimiento descrito anteriormente)". "La solución se agitó durante 4 h a esta temperatura, y luego se terminó la reacción mediante la adición de 2-propanol, lo que dio lugar a una membrana de SBS entrecruzado sulfonado (scSBS)". La limpieza del artículo sulfonado también fue problemática. "La membrana se lavó en agua hirviendo y muchas veces con agua fría. La eliminación completa del ácido residual del producto final después de la sulfonación es importante, ya que puede interferir con las propiedades del producto final."

Todavía otro tipo de copolímero en bloque, que ha sido sulfonado en el pasado, es hidrogenar de forma selectiva copolímeros en bloque estireno / butadieno que tienen un bloque interior con distribución controlada conteniendo ambos estireno y butadieno, a diferencia de los copolímeros en bloque normales que sólo contienen butadieno en el bloque interior. Dichos copolímeros en bloque se describen en las Solicitudes de Patente U.S. publicadas N° 2003/0176582 y 2005/0137349, así como en PCT Solicitud Publicada WO 2005/03812.

En los copolímeros en bloque sulfonados descritos anteriormente, invariablemente los bloques exteriores (duros) se sulfonan debido a la presencia de estireno en los bloques exteriores. Esto significa que a la exposición al agua, la hidratación de los dominios duros en el material dará lugar a la plastificación de esos dominios y un ablandamiento significativo. Este ablandamiento de los dominios duros da lugar a una disminución marcada en la integridad mecánica de las membranas preparadas a partir de estos copolímeros en bloque. Por lo tanto, hay riesgo de que cuando se expone al agua cualquier estructura soportada por estos copolímeros en bloque sulfonados del estado de la técnica, no tendrán resistencia suficiente para mantener su forma. Por consiguiente, hay límites a cómo utilizar dicho copolímero en bloque y límites sobre sus aplicaciones para el uso final.

Se explican otros polímeros sulfonados del estado de la técnica donde los bloques terminales y los bloques interiores no incluyen dienos hidrogenados. La Patente U.S. N° 4.505.827 a Rose y col., hace referencia a un copolímero tribloque BAB "hidrodispersable" en el que los bloques B son bloques hidrofóbicos tales como alquil o poli(t-butilestireno) sulfonado y los bloques A son bloques hidrofílicos tales como poli(viniltolueno) sulfonado. Un aspecto fundamental de los polímeros descrito en Rose y col., es que deben ser "hidrodispersables", ya que los usos contemplados para el polímero son para todos de perforación o para modificación de la viscosidad. Rose y col., describen en la columna 3, líneas 51 a 52 que el polímero "presenta capacidades de asociación hidrofóbicas cuando se dispersa en un medio acuoso". Rose y col., siguen manifestando en las líneas 53 a 56 que "[P]ara la finalidad de la invención, dicho polímero es aquél que, cuando se mezcla con agua, la mezcla resultante es transparente o traslúcida y no blanca lechosa, como en el caso de una dispersión de un polímero insoluble en agua". El polímero de Rose y col., es hidrodispersable ya que los bloques t-butilestireno no son grandes -típicamente el copolímero en bloque tendrá menos de un 20 por ciento molar de bloques B, preferiblemente desde alrededor de 0,1 a alrededor de 2 moles por ciento. Además, los bloques terminales B probablemente contengan una cantidad de sulfonación significativa.

La Patente U.S. N° 4.492.785 a Valint y col., hace referencia a "polímeros en bloque solubles en agua" que son agentes para incrementar la viscosidad del agua. Estos copolímeros en bloque solubles en agua son o bien polímeros dibloque de t-butilestireno / estirenosulfonato metálico o polímeros tribloque de t-butilestireno / estireno sulfonato metálico / t-butilestireno. A partir de las estructuras y propiedades indicadas, parece que el bloque interior estireno está 100% sulfonado. Esto dará lugar a que el polímero sea hidrosoluble. Además, en las estructuras indicadas, cada uno de los bloques terminales incluirá de 0,25 a 7,5 moles por ciento del polímero. Con un bloque interior tan grande que está totalmente sulfonado, y tiene bloques terminales relativamente pequeños, los polímeros serán, invariablemente, hidrosolubles.

Ninguna de las referencias del estado de la técnica indicadas anteriormente describe polímeros sulfonados basados en estireno y/o t-butilestireno que estén en estado sólido en presencia de agua y tengan tanto elevadas propiedades de transporte de agua como suficiente resistencia en húmedo. En consecuencia, lo que se necesita es una membrana semipermeable con elevadas propiedades de transporte de agua que mantenga suficiente resistencia en húmedo para una amplia variedad de aplicaciones.

Resumen de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que es posible conseguir elevadas propiedades de transporte de agua, aunque manteniendo suficiente resistencia en húmedo, para una amplia variedad de aplicaciones usando copolímeros en bloque sulfonados que tienen uno o más bloques interiores que son susceptibles a la sulfonación y bloques exteriores que son resistentes a la sulfonación. Estos copolímeros en bloque saturados sulfonados de la presente invención presentan un equilibrio de propiedades, incluidas transporte de agua, resistencia en húmedo, estabilidad dimensional y procesabilidad que, hasta ahora, han sido irrealizables. Se ha descubierto que cuando la sulfonación se limita a uno o más bloques interiores del copolímero en bloque, la hidrofobicidad de los bloques exteriores se mantiene y, por consiguiente, su integridad en presencia de un centro hidratado o fase goma. Los medios mediante los cuales la sulfonación se dirigirá de forma selectiva al bloque interno o interior es mediante, por ejemplo, el empleo de monómeros estirénicos para-sustituídos tales como para-ter-butilestireno en los bloques exteriores. El gran sustituyente alquilo en posición para en el anillo de estireno reduce la reactividad del anillo para la sulfonación, dirigiendo por ello la sulfonación a uno o más de los bloques internos o interiores del polímero.

Una característica esencial de los copolímeros en bloque sulfonados que tienen bloques terminales resistentes a la sulfonación, es que se pueden conformar en objetos o artículos sólidos que conservan su carácter sólido incluso en presencia de un exceso de agua. Un sólido está reconocido como un material que no fluye bajo la fuerza de su propio peso. Los polímeros de la presente invención pueden ser moldeados en membranas sólidas. Aunque estas membranas transportan eficientemente el vapor de agua, son sólidas incluso en presencia de un exceso de agua. El carácter sólido de estas membranas en el agua se puede demostrar ensayando su resistencia a fluir bajo una fuerza de tracción mientras están sumergidas en agua. Un sencillo ensayo de tracción, con arreglo a los métodos descritos en ASTM D412, puede ser realizado sobre la membrana mientras está sumergida en un baño de agua; esta medición se puede tomar como una medida de la resistencia en húmedo del material. Este ensayo se emplea útilmente en una membrana que ha sido equilibrada en exceso de agua. Los materiales que presentan una resistencia a la tracción en húmedo superior a 100 libras por pulgada cuadrada de sección transversal, son sólidos resistentes. En gran medida son sólidos resistentes incluso en presencia de un exceso de agua. Dichos materiales, claramente, no son solubles en agua. Los materiales solubles en agua no tendrán una resistencia medible cuando se evalúen usando el procedimiento modificado de ASTM D412 que se ha descrito anteriormente. Además, dichos materiales no se dispersan en el agua. Una dispersión acuosa del polímero no tendrá resistencia medible cuando se ensaye usando el procedimiento modificado de ASTM D412 como se discutió anteriormente. Las membranas de polímero de la presente invención no son solubles en agua y no forman dispersiones cuando se ponen en contacto con un exceso de agua. Las membranas de polímero recientemente descubiertas tienen buenas propiedades de transporte del vapor de agua y tienen resistencias a la tracción, cuando se equilibran con agua, superiores a 100 psi. Son sólidos incluso cuando están húmedas.

Una característica distintiva de los copolímeros en bloque de la presente invención que han sido sulfonados de forma selectiva en un bloque interior, es que se pueden conformar en objetos que tienen un equilibrio de propiedades útiles que han sido, hasta ahora, irrealizables, incluida la resistencia aún cuando se equilibren con agua, el comportamiento al

transporte de vapor de agua, la estabilidad dimensional y la procesabilidad. Los bloques hidrofóbicos y su posición en los extremos de la cadena del copolímero en bloque contribuyen a la resistencia en húmedo, la estabilidad dimensional y la procesabilidad de estos polímeros y objetos formados a partir de ellos. El bloque o bloques sulfonados colocados en el interior del copolímero permiten un transporte de vapor de agua efectivo. Las propiedades combinadas proporcionan un material único. Como resultado de lo anterior, los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención tienen capacidad para ser utilizados con más efectividad en una amplia variedad de usos en los que los polímeros sulfonados del estado de la técnica resultaron deficientes debido a la falta de solidez de dichos polímeros en agua. Obsérvese que los copolímeros en bloque sulfonados que son "hidrosolubles" o "hidrodispersables" por naturaleza, no tendrían resistencia a la tracción suficiente para las aplicaciones descritas en la presente.

En consecuencia, la presente invención comprende ampliamente un copolímero en bloque sulfonado que es sólido en el agua que incluye al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B saturado en el que:

a. cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A y B no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;

b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;

c. dichos bloques B estando sulfonados a un grado de 10 a 100 moles por ciento; y

d. en el que dicho copolímero en bloque es no dispersable en agua y tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.

Típicamente, en el copolímero en bloque sulfonado, el porcentaje molar de bloques terminales será suficiente para que el copolímero en bloque sea insoluble en agua y no dispersable en agua. En dicho copolímero en bloque, el porcentaje molar de los bloques terminales puede ser superior al 15%, preferiblemente superior al 20%. En otros casos, el porcentaje molar de los bloques terminales puede ser superior al 20% e inferior al 70%, preferiblemente superior al 20% e inferior al 50%. Las unidades hidrófobas de los bloques terminales contribuyen a la insolubilidad del copolímero en bloque. Además, si el porcentaje molar de los bloques terminales se aproxima a los valores inferiores, la hidrofobicidad de todo el copolímero en bloque se puede ajustar incorporando unidades de monómero hidrófobas en los bloques interiores, incluidos los bloques A así como los bloques B.

En toda la aplicación actual por lo que respecta a la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados. "Resistente a la sulfonación" significa que se produce poca, si alguna, sulfonación del bloque. "Susceptible a la sulfonación" significa que es muy probable que se produzca sulfonación en los bloques referenciados. La expresión "resistente a la sulfonación" como se usa con relación a la presente invención por lo que respecta a los bloques terminales y la expresión "susceptible a la sulfonación" por lo que respecta a los bloques interiores, se entiende que expresan que la sulfonación se produce principalmente en el bloque o bloques interiores del copolímero de modo que el grado de sulfonación que se produce en el bloque o bloques interiores, con relación al grado total de sulfonación del copolímero en bloque, es, en todos los casos, mayor que el grado de sulfonación que se produce en los bloques terminales. El grado de sulfonación en el bloque o bloques interiores es al menos el 85% de la sulfonación general total del copolímero en bloque. En disposiciones alternativas, el grado de sulfonación en el bloque o bloques interiores es al menos el 90% de la sulfonación total, con la cantidad preferida en esta disposición siendo al menos el 95% de la sulfonación total. En algunas disposiciones, los bloques terminales pueden no mostrar sulfonación. Obsérvese que en toda la especificación hay discusiones relativas a bloques terminales y bloques interiores. En muchos casos, se usan estructuras relacionadas con los bloques terminales representados por "A" y con los bloques interiores representados por "B". Dichas discusiones, a menos que se indique en contrario, no están limitadas a sólo aquellos copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención que contienen bloques terminales "A" y bloques interiores "B" sino que, en su lugar, pretenden ser discusiones que son representativas de todas las estructuras de disposiciones de la presente invención en la que los bloques terminales que son resistentes a la sulfonación están representados por los bloques "A", "A1", o "A2" y los bloques interiores que son susceptibles a la sulfonación están representados por los bloques "B", "B1", "B2", "D", "E" o "F". Además, obsérvese que en algunos casos, más de un bloque interior puede ser susceptible a la sulfonación. En esos casos, los bloques puede ser el mismo o pueden ser diferentes.

Además, el término "no conteniendo niveles significativos de insaturación" significa que la insaturación olefínica residual del copolímero en bloque es inferior a 2,0 miliequivalentes de dobles enlaces carbono-carbono por gramo de polímero, preferiblemente inferior a 0,2 miliequivalentes de dobles enlaces carbono-carbono por gramo de copolímero en bloque. Esto significa, por ejemplo, que para cualquier componente polímero dieno conjugado presente en dicho copolímero en bloque sulfonado, que dicho dieno conjugado debe ser hidrogenado de tal forma que al menos el 90% de los dobles enlaces sean reducidos por la hidrogenación, preferiblemente al menos el 95% de los dobles enlaces sean reducidos por la hidrogenación, y aun más preferiblemente al menos el 98% de los dobles enlaces sean reducidos por la hidrogenación. En una disposición, la presente invención comprende ampliamente copolímeros en bloque sulfonados que incluyen al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B en los que

a. cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A y B no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;

5 b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;

10 c. cada bloque A comprendiendo uno o más segmentos seleccionados de (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los mismos, polimerizados, en el que los segmentos conteniendo 1,3-ciclodieno o dienos conjugados polimerizados son posteriormente hidrogenados y en el que cualquier bloque A incluyendo etileno polimerizado o polímeros hidrogenados de un dieno acíclico conjugado, tienen un punto de fusión superior a 50 °C, preferiblemente superior a 80 °C;

15 d. cada bloque B comprendiendo segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados;

e. en el que dichos bloques B se sulfonan a un grado de 10 a 100 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques B;

20 f. el porcentaje molar de monómeros vinílicos aromáticos que son monómeros estireno no sustituido, monómeros estireno sustituidos en posición orto, monómeros estireno sustituidos en posición meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B está entre 10 moles por ciento y 100 moles por ciento; y

25 g. dicho copolímero en bloque sulfonado, cuando se conforma en un artículo, tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.

En esta disposición, los bloques A también pueden contener hasta 15 moles por ciento de los monómeros mencionados para los bloques B. Dichos copolímeros en bloque sulfonados de esta disposición pueden estar representados por las estructuras A-B-A, (A-B-A) n X, (A-B) n X o mezclas de los mismos, en donde n es un número entero desde 2 a alrededor de 30, X es un resto de agente de acoplamiento, y A y B son como se definió anteriormente en la presente.

30 En otra disposición, la presente invención hace referencia a un copolímero en bloque sulfonado comprendiendo bloques de polímero A1, A2, B1 y B2, que tienen la estructura (A1-B1-B2) n X, (A1-B2-B1) n X, (A2-B1-B2) n X, (A2-B2-B1) n X, (A1-A2-B1) n X, (A1-A2-B2) n X, (A2-A1-B1) n X, (A2-A1-B2) n X, (A1-A2-B1-B2) n X, (A1-A2-B2-B1) n X, (A2-A1-B1-B2) n X o (A2-A1-B2-B1) n X, en donde n es un número entero desde 2 a 30 y X es un resto de agente de acoplamiento, y en el que:

35 a. cada bloque A1 y cada bloque A2 es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B1 y cada bloque B2 es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A1, A2, B1 y B2 no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;

b. cada bloque A1 y cada bloque A2 teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque B1 y B2 teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;

40 c. cada bloque A1 se selecciona del grupo consistente en (i) etileno, y (ii) dienos conjugados, polimerizados, que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación en el que los dienos conjugados son posteriormente hidrogenados;

45 d. cada bloque A2 siendo seleccionado del grupo consistente en (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, y (ii) monómeros 1,3-ciclodieno en el que los monómeros 1,3-ciclodieno son posteriormente hidrogenados, polimerizados;

e. cada bloque B1 incluyendo segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados;

50 f. cada bloque B2 siendo segmentos hidrogenados, copolimerizados, de al menos un dieno conjugado y al menos un monoalqueniil arene seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos;

g. cada bloque B1 y cada bloque B2 estando sulfonados a un grado de 10 a 100 moles por ciento; y

h. dicho copolímero en bloque sulfonado, cuando se conforma en un artículo, tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.

5 En aún otro aspecto, la presente invención incluye copolímeros en bloque sulfonados conteniendo también al menos un bloque D que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C. Uno de dichos bloques incluye un polímero o copolímero hidrogenado de un dieno conjugado seleccionado de isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos que
10 tiene un contenido en vinilo antes de la hidrogenación de entre 20 y 80 moles por ciento y un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1000 y alrededor de 50.000. Otro bloque D podría incluir un polímero de un monómero acrilato o un polímero de silicona que tienen un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1000 y alrededor de 50.000. Otro bloque D podría ser isobutileno polimerizado que tiene un peso molecular numérico medio de entre
15 alrededor de 1.000 y alrededor de 50.000. En esta disposición, la presente invención incluye un copolímero en bloque sulfonado que tiene la configuración general A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, (A-D-B) n X, (A-B-D) n X, o mezclas de los mismos, en donde n es un número entero desde 2 a alrededor de 30, y X es un resto de agente de acoplamiento en el que:

15 a. cada bloque A y cada bloque D es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A, B y D no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;

b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000, cada bloque D teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1000 y alrededor de 50.000 y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;

20 c. cada bloque A comprende uno o más segmentos seleccionados de (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los mismos, polimerizados, en el que los segmentos conteniendo 1,3-ciclodieno o dienos conjugados polimerizados son posteriormente
25 hidrogenados;

d. cada bloque B incluye segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados;

30 e. cada bloque D incluye polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C y un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 50.000, dicho bloque D siendo seleccionado del grupo consistente en (i) un dieno conjugado polimerizado o copolimerizado seleccionado de isopreno, 1,3-butadieno que tiene un contenido en vinilo antes de la hidrogenación de entre 20 y 80 moles por ciento, (ii) un monómero acrilato polimerizado, (iii) silicona polimerizada, (iv) isobutileno polimerizado y (v) mezclas de los mismos, en el que los segmentos conteniendo 1,3- butadieno o isopreno polimerizados son posteriormente hidrogenados, y tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C.;

35 f. en el que dichos bloques B se sulfonan a un grado de 10 a 100 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques B;

40 g. el porcentaje molar de monómeros vinílicos aromáticos que son monómeros estireno no sustituido, monómeros estireno sustituidos en posición orto, monómeros estireno sustituidos en posición meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B siendo entre 10 moles por ciento y 100 moles por ciento; y

h. dicho copolímero en bloque sulfonado, cuando se conforma en un artículo, tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.

45 En una alternativa más de esta disposición, la presente invención incluye copolímeros en bloque sulfonados que tienen más de un bloque D y en los que el segundo bloque D es un monómero acrilato polimerizado o polímero de silicona polimerizada.

50 En una disposición más, la presente invención incluye copolímeros en bloque para conformar artículos que son sólidos en agua comprendiendo al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B en el que:

a. cada bloque A es un bloque de polímero no conteniendo esencialmente grupos funcionales ácido sulfónico o sulfonato y cada bloque B es un bloque de polímero conteniendo de 10 a 100 moles por ciento de grupos funcionales ácido sulfónico o sulfonato basado en el número de unidades de unidades de monómero del bloque B, dichos bloques A y B no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica; y

b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000

5

c. en el que dicho copolímero en bloque es no dispersable en agua y tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.

10

En una disposición más de la presente invención, los monómeros comprendiendo el bloque B inmediatamente anterior son monómeros funcionales sulfónicos. En una disposición preferida, los monómeros son seleccionados del grupo consistente en p-estirensulfonato sódico, p-estirensulfonato de litio, p-estirensulfonato potásico, p-estirensulfonato amónico, p-estirensulfonato de amina, p-estirensulfonato de etilo, metalilsulfonato sódico, alilsulfonato sódico, vinilsulfonato sódico y mezclas de los mismos.

En aún otro aspecto, la presente invención hace referencia a copolímeros en bloque sulfonados en los que una parte de los grupos funcionales sulfónicos han sido neutralizados con un compuesto metálico ionizable, para formar sales metálicas.

15

Una disposición más de la presente invención comprende un copolímero en bloque sulfonado que comprende al menos dos bloques terminales de polímero A, al menos un bloque interior de polímeros E, y al menos un bloque interior de polímero F, que tiene la estructura A-E-F-E-A, A-F-E-F-A, (A-F-E)_nX o (A-E-F)_nX, en donde n es un número entero desde 2 a 30 y X es un resto de agente de acoplamiento, y en el que:

20

a. cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque E y F es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A, E y F no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;

b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque E y F teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;

25

c. cada bloque A comprende uno o más segmentos seleccionados de (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los mismos, polimerizados, en los que los segmentos conteniendo 1,3-ciclodieno o dienos conjugados polimerizados son posteriormente hidrogenados;

30

d. cada bloque F comprendiendo segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados;

35

e. cada bloque E es un bloque copolimerizado hidrogenado de al menos un dieno conjugado y al menos un monoalqueniil arene seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos;

40

f. en el que dichos bloques E y F se sulfonan a un grado de 10 a 100 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques E y F; y

g. dicho copolímero en bloque sulfonado, cuando se conforma en un artículo, tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.

En una alternativa preferida a esta disposición, el bloque A es un bloque de polímero de para-ter-butilestireno, el bloque F es un bloque de polímero de estireno no sustituido, y el bloque E es un bloque copolímero de 1,3-butadieno hidrogenado y estireno no sustituido.

45

Los solicitantes también reivindican como su invención procesos para fabricar los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención. Uno de los procesos para preparar los copolímeros en bloque sulfonados que son sólidos en agua, que tienen al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B, incluye reaccionar un copolímero en bloque con un reactivo de sulfonación que, de forma selectiva, sulfona los bloques B, y caracterizado porque:

50

a. cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A y B no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;

b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;

5

c. caracterizado porque el copolímero en bloque sulfonado es no dispersable en agua y tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412;

d. dichos bloques B se sulfonan a un grado de 10 a 100 moles por ciento.

10

Otro proceso comprende preparar copolímeros en bloque sulfonados para conformar artículos que son sólidos en agua, que tienen al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B, comprendiendo el proceso sulfonar dicho bloque interior B hasta que dicho bloque B está sustancialmente sulfonado, y caracterizado porque:

a. cada dicho bloque A es distinto de solamente polímeros de etileno o solamente polímeros hidrogenados de dienos conjugados;

b. caracterizado porque dicho copolímero en bloque es insoluble en agua; y

c. caracterizado porque dichos bloques terminales A no tienen esencialmente monómeros sulfonados.

15

En una disposición particularmente preferida de la presente invención, el agente de sulfonación utilizado es un sulfato de acilo, y en una disposición alternativa particularmente preferida, el agente de sulfonación utilizado es trióxido de azufre.

20

Cualquier número de moléculas precursoras puede ser utilizado en la preparación de los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención. En una disposición preferida de la presente invención, el copolímero en bloque precursor, antes de la hidrogenación, tiene la configuración general A-B-A, (A-B-A) n X, (A-B) n X, A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, (A-D-B) n X, (A-B-D) n X o mezclas de los mismos, en donde n es un número entero desde 2 a alrededor de 30, y X es un resto de agente de acoplamiento y caracterizado porque:

25

a. cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación, cada bloque D es un bloque de polímero resistente a la sulfonación, y cada bloque B es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A, D y B no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;

b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000, cada bloque D teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 50.000, y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;

30

c. cada bloque A comprende uno o más segmentos seleccionados de (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los mismos, polimerizados;

35

d. cada bloque B comprende segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados;

40

e. cada bloque D comprende polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C y un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1000 y alrededor de 50.000, dicho bloque D siendo seleccionado del grupo consistente en (i) un dieno conjugado polimerizado o copolimerizado seleccionado de isopreno, 1,3-butadieno, que tiene un contenido en vinilo antes de la hidrogenación de entre 20 y 80 moles por ciento, (ii) a monómero acrilato polimerizado, (iii) silicio polimerizado, (iv) isobutileno polimerizado y (v) mezclas de los mismos, en el que los segmentos conteniendo, 1,3- butadieno o isopreno polimerizados son posteriormente hidrogenados; y

45

f. el porcentaje molar de monómeros vinílicos aromáticos que son monómeros estireno no sustituido, monómeros estireno sustituidos en posición orto, monómeros estireno sustituidos en posición meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B está entre 10 moles por ciento y 100 moles por ciento.

50

En otra disposición preferida de la presente invención, el copolímero en bloque precursor, antes de la hidrogenación; tiene la configuración general (A1-B1-B2) n X, (A1-B2-B1) n X, (A2-B1-B2) n X, (A2-B2-B1) n X, (A1-A2-B1) n X, (A1-A2-B2) n X, (A2-A1-B1) n X, (A2-A1-B2) n X, (A1-A2-B1-B2) n X, (A1-A2-B2-B1) n X, (A2-A1-B1-B2) n X o (A2-A1-B2-B1) n X, en donde n es un número entero desde 2 a 30 y X es un resto de agente de acoplamiento, y caracterizado porque:

- a. cada bloque A1 y cada bloque A2 es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B1 y cada bloque B2 es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A1, A2, B1 y B2 no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;
- 5 b. cada bloque A1 y cada bloque A2 teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque B1 y B2 teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;
- c. cada bloque A1 se selecciona del grupo consistente en (i) etileno, y (ii) dienos conjugados polimerizados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación;
- 10 d. cada bloque A2 siendo seleccionado del grupo consistente en (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, y (ii) monómeros 1,3-ciclodieno, polimerizados;
- e. cada bloque B1 incluyendo segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados;
- 15 f. cada bloque B2 siendo segmentos polimerizados de al menos un dieno conjugado y al menos un monoalqueniil arene seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos; y
- g. cada bloque B2 está sulfonado a un grado de 10 a 100 moles por ciento.
- 20 Aún otra clase de precursores incluye los de la configuración general A-E-F-E-A o (A-E-F)_nX, en donde n es un número entero desde 2 a 30 y X es un resto de agente de acoplamiento, y caracterizado porque:
- a. cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque E y F es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A, E y F no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;
- 25 b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque E y F teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000;
- c. cada bloque A siendo seleccionado del grupo consistente en (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, polimerizados;
- 30 d. cada bloque F comprendiendo segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados;
- 35 e. cada bloque E es un bloque polimerizado de al menos un dieno conjugado y al menos un monoalqueniil arene seleccionados de (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos; y
- f. caracterizado porque dichos bloques E y F se sulfonan a un grado de 10 a 100 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques E y F.
- 40 Los versados normalmente en la técnica reconocerán que las estructuras listadas indicadas anteriormente no están destinadas, necesariamente, a ser una lista exhaustiva de los posibles precursores para preparar los copolímeros en bloque de la presente invención. Los precursores anteriores pueden ser usados como materiales de partida en el proceso para preparar los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención utilizando el proceso expuesto anteriormente, así como cualquier otro proceso que esté fácilmente disponible en la técnica siempre que el producto final cumpla los requisitos de la presente invención. Estos requisitos incluyen que el copolímero en bloque sulfonado sea sólido en presencia de agua, el bloque o bloques interiores contengan uno o más grupos funcionales sulfónicos después de la sulfonación y el copolímero en bloque sulfonado, cuando se conforma en un artículo, tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.
- 45
- 50 En aún otro aspecto, la presente invención comprende un artículo conformado al menos en parte a partir de una composición que incluye el copolímero en bloque sulfonado de la invención. En particular, la presente invención contempla artículos, tales como, por ejemplo, celdas de combustible, membranas de intercambio de protones para celdas de combustible, dispersiones de partículas de carbono impregnadas con metales en cemento de polímero sulfonado para uso en conjuntos de electrodos, incluidos conjuntos de electrodos para celdas de combustible, telas, telas revestidas, suministros y dispositivos quirúrgicos, membranas de filtración, membranas de acondicionamiento de

aire, membranas de recuperación de calor, membranas de desalinización, adhesivos, artículos de higiene personal, artículos superabsorbentes, ligantes para superabsorbentes y recubrimientos antiincrustantes. Ejemplos concretos de dichos artículos incluyen, pero no están limitados a, membranas de permeabilidad selectiva formadas, en parte, a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado. Otros usos incluyen fibras, tubos, telas, láminas, recubrimientos para telas tejidas y sin tejer y laminados. Las aplicaciones específicas incluyen, pero no están limitadas a, ropa de protección transpirable y guantes para primeros niveles de respuesta, bomberos, trabajadores químicos y biológicos, trabajadores agrícolas, empleados médicos, y personal militar involucrado en la manipulación de materiales potencialmente peligrosos; ropa deportiva y recreativa; tiendas de campaña; membranas selectivas para aplicaciones industriales, médicas y purificación de agua; y sistemas que eviten la acumulación de humedad dentro de las paredes y entre el suelo y la cimentación de una casa. Otras aplicaciones específicas están en higiene personal, incluido el uso como superabsorbentes o ligantes para superabsorbentes en pañales o productos para la incontinencia. Aún otras aplicaciones específicas incluyen recubrimientos marinos y recubrimientos antiincrustantes en general. Todavía otras aplicaciones incluyen recubrimientos para membranas, tales como recubrimientos sobre membranas de desalinización de polisulfona.

En aún otro aspecto, la presente invención incluye una celda de combustible que incorpora una o más membranas hechas de los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención. Más específicamente, la presente invención incluye una celda de combustible comprendiendo:

- a. una membrana hecha del copolímero en bloque sulfonado;
- b. primer y segundo electrodos enfrentados en contacto con dicha membrana;
- c. medios para suministrar un combustible a dicho primer electrodo; y
- d. medios para permitir que un oxidante se ponga en contacto con dicho segundo electrodo.

Sin desear estar obligados a una teoría determinada, los inventores creen que la importancia de la presente invención depende de dos características estructurales de los copolímeros en bloque: 1) las llamativas diferencias de polaridad entre los bloques exteriores A y los bloques interiores B regulan la física a) de la separación de fases de los bloques de los copolímeros, b) del transporte de agua a través de las membranas, y c) de las propiedades de barrera de estos polímeros para especies distintas del agua y de los protones; y 2) la resistencia y estabilidad dimensional de los materiales preparados a partir de estos polímeros depende de los bloques A que tienen ninguna o muy poca funcionalidad. La polaridad de los bloques interiores B se deriva de la sulfonación de las mitades vinilaromáticas encadenadas en el segmento o segmentos bloque interior B. En la fase sólida, estas especies ácido sulfónico aromático (centros -SO₃H) se autoensamblan en una fase polar continua que es extremadamente hidrófila. Esta fase proporciona un camino expedito para que protones o agua pasen de un lado de la membrana al otro: Cuanto mayor es la densidad de sitios -SO₃H en esta fase (moles de -SO₃H/g de copolímero en bloque), más rápido es el transporte de moléculas de agua a través del material compuesto. Estos caminos se pueden imaginar como iones separados en microfase o canales de agua que tienen, aproximadamente, de diez a unos pocos miles de ángstrom de ancho. En este material multifásico, estos canales están restringidos por una fase hidrófoba, no polar, que está compuesta por los bloques hidrófobos A del copolímero. Como los bloques A contienen ninguno o muy pocos centros reactivos, después de la sulfonación los bloques A no tienen ninguna, o muy poca, función ácido sulfónico. Como resultado y en contraste con los bloques interiores B, los bloques A son muy resistentes a la permeación por agua o especies protónicas. Las propiedades de la fase bloque A del material multifásico no son fácilmente afectadas por la adición de materiales protónicos o agua. Por esta razón, la fase bloque A no polar del material copolímero no se debilita significativamente por la adición de agua. Por ejemplo por lo que respecta a una disposición de la presente invención, como cada bloque B interior está químicamente unido a dos segmentos bloque A exteriores, el material compuesto multifásico, también tiene resistencia sustancial en el estado húmedo. De hecho, una comparación de la resistencia de una película o membrana preparada a partir un copolímero en bloque sulfonado de forma selectiva, ensayada mientras está húmeda frente a su resistencia cuando se ensaya mientras está seca, es una buena medida de la ausencia (o casi ausencia) de funcionalidad en el bloque A del copolímero; la resistencia en húmedo debe ser al menos superior al 30% de la resistencia de la muestra seca.

A mayor abundamiento, la fase hidrófoba no polar, puede estar proporcionando continuamente una estructura multifase cocontinua. Cuando es este el caso, la resistencia de esta fase y su resistencia al hinchamiento en presencia de agua, controla y limita el nivel de hinchamiento que se puede producir en la fase hidrófila. De esta forma, se controla la estabilidad dimensional de la pieza fabricada. Incluso si la fase bloque A hidrófoba está dispersada, la resistencia de esa fase restringe el hinchamiento de la fase hidrófila al límite definido por la extensibilidad de los bloques B sulfonados en agua. Como los extremos de los bloques B están ligados a bloques A que no están plastificados por el agua, sólo se pueden hinchar en la medida definida por su longitud de cadena. El hinchamiento no puede vencer la resistencia del enlace químico que mantiene juntos los bloques A y B (bloques exteriores e interiores).

Las propiedades del material -dureza, resistencia, rigidez, y resistencia a la temperatura- de materiales compuestos preparados a partir de estos copolímeros en bloque se verán muy afectadas por la naturaleza del polímero o polímeros del bloque A y por la continuidad, o falta de la misma, de la fase hidrófoba. Por otro lado, las propiedades de transporte de agua y protones, la elasticidad, la flexibilidad y la tenacidad de estos materiales, se verán muy afectadas por la

5 naturaleza del polímero o copolímero bloque B del material multifásico. Dependiendo de la elección del monómero o monómeros usados para preparar el segmento interior del copolímero en bloque, el copolímero en bloque sulfonado de forma selectiva puede proporcionar un material muy elástico y blando, o se puede formar un material muy tenaz pero rígido. Como el agua actúa para plastificar las interacciones de las mitades sulfonadas en la fase hidrófila, la adición de agua a estos materiales compuestos tenderá a ablandarlos --para hacerlos menos rígidos.

10 Las propiedades de barrera de estos materiales están afectadas por las propiedades de ambas fases hidrófila e hidrófoba del material compuesto. La permeación de gases no polares y de líquidos no polares está muy restringida por las elevadas polaridad y energía cohesiva de la fase hidrófila. Además, la fase hidrófila debe ser continua o cocontinua. La fase hidrófoba, opcionalmente, puede no ser continua, en cuyo caso no hay continuidad para el flujo de moléculas a través de la fase no polar. Cuando la fase hidrófoba es cocontinua con los canales iónicos, la densidad (sólido no poroso) de la fase hidrófoba bloquea la difusión de moléculas a través de esa fase del material.

15 Los copolímeros en bloque que tienen segmentos exteriores resistentes a la sulfonación, bloques A, y segmentos interiores susceptibles a la sulfonación, bloques B saturados, pueden ser sulfonados de forma selectiva para proporcionar materiales que tienen una estructura bifásica exclusiva. Una consecuencia de esta estructura es que se pueden formar polímeros no entrecruzados que tienen un equilibrio único de propiedades útiles --buena estabilidad dimensional, sorprendentes velocidades de transporte de agua y asombrosa resistencia en presencia de agua. El equilibrio concreto de propiedades necesarias para una aplicación determinada puede ser afinado ajustando la naturaleza o las dimensiones de los bloques A y B del copolímero, el nivel de sulfonación del polímero, la linealidad o el grado de ramificación del polímero inicial antes de la sulfonación, y la cantidad de neutralización, si los hay, de los sustituyentes -SO₃H. La necesidad de materiales que tengan estos tipos de propiedades es grande. Se han identificado innumerables aplicaciones para películas, membranas, fibras incluidas fibras no tejidas, recubrimientos, adhesivos, artículos moldeados y similares. Se ha imaginado el uso de estos artículos para proporcionar protección contra los agentes químicos y biológicos, para purificar corrientes acuosas, para proteger contra el crecimiento fúngico y microbiano, para permitir el enfriamiento por evaporación mediante el transporte de agua (particularmente del sudor) a una superficie, para mejorar la absorción de energía radiante cuando están húmedos, y para absorber agua. El alcance de la utilidad de esta invención, por consiguiente, parece ser grande.

Breve descripción del dibujo

30 La Figura 1 muestra una comparación del módulo de almacenamiento de la muestra T-3 antes y después de la sulfonación. Esta figura muestra que el punto medio de la transición vítrea, T_g, del bloque interior S/EB se desplaza desde aproximadamente 15 °C a aproximadamente 50 °C.

La Figura 2 muestra un incremento similar en la T_g del bloque interior de la muestra T-2. Estos incrementos demuestran que, en ambas muestras, el bloque interior está sulfonado a un grado que da lugar a un cambio significativo en las propiedades físicas de la muestra.

35 La Figura 3 muestra la estructura de películas moldeadas a partir de: (izquierda) tolueno/metanol 90/10, (centro) THF/tolueno 80/20, y (derecha) THF/tolueno 50/50 según imágenes obtenidas por MFA.

La Figura 4 muestra gráficos de DSC que muestran diferencias en la fusión de agua como función de las soluciones de moldeo.

Descripción detallada de la invención

40 Los polímeros base necesarios para preparar los copolímeros en bloque conteniendo ácido sulfónico de la presente invención, pueden ser preparados mediante varios procesos diferentes, incluida la polimerización aniónica, polimerización aniónica moderada, polimerización catiónica, polimerización Ziegler-Natta y polimerización de radicales libres sin terminación o estables. La polimerización aniónica se describe a continuación en la descripción detallada y en las patentes referenciadas. Se han descrito procesos de polimerización aniónica moderada para fabricar copolímeros en bloque estirénicos, por ejemplo, en las Patentes U.S. N° 6.391.981, 6.455.651 y 6.492.469, cada una de ellas incorporada en la presente por referencia. Se describen procesos de polimerización catiónica para preparar copolímeros en bloque, por ejemplo, en las Patentes U.S. N° 6.515.083 y 4.946.899, cada una de ellas incorporada en la presente por referencia. Procesos de polimerización Ziegler-Natta vivientes que pueden ser usados para preparar copolímeros en bloque fueron revisados recientemente por G.W.Coates, P.D.Hustad, y S.Reinartz en Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 2236-2257; una publicación posterior de H.Zhang y K. Nomura (JACS Communications, 2005) describe el uso de técnicas Z-N vivientes para preparar, específicamente, copolímeros en bloque estirénicos. Se ha revisado el extenso trabajo en el campo de la química de polimerización de radicales vivientes mediados por óxidos de nitrógeno; véase C.J.Hawker, A.W.Bosman, y E. Harth, Chemical Reviews, 101(12), pp. 3661-3688 (2001). Como se resume en esta revisión, se podrían preparar copolímeros en bloque estirénicos usando técnicas de radicales libres vivientes o estables. Para los polímeros de la presente invención, los métodos de polimerización mediados por óxidos de nitrógeno serán el proceso preferido para la polimerización de radicales libres vivientes o estables.

1. Estructura del polímero

- Uno de los aspectos importantes de la presente invención hace referencia a la estructura de los copolímeros en bloque sulfonados. En una disposición, estos copolímeros en bloque preparados por la presente invención tendrán al menos dos bloques de polímero terminales o exteriores A y al menos un bloque de polímero interior B saturado en los que cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación.
- Las estructuras preferidas tienen la configuración general A-B-A, (A-B) n (A), (A-B-A) n , (A-B-A) n X, (A-B) n X, A-B-DB- A, A-D-B-D-A, (A-D-B) n (A), (A-B-D) n (A), (A-B-D) n X, (A-D-B) n X o mezclas de los mismos, en donde n es un número entero desde 2 a alrededor de 30, X es resto de agente de acoplamiento y A, B y D son como se definió anteriormente.
- Las estructuras más preferidas son la lineal A-B-A, (A-B) 2 X, (A-B-D) n X 2 X y las estructuras (A-D-B) n X 2 X o las estructuras radiales (A-B) n X y (A-D-B) n X en donde n va de 3 a 6. Dichos copolímeros en bloque se preparan, típicamente, mediante polimerización aniónica, polimerización catiónica o polimerización Ziegler-Natta. Preferiblemente, los copolímeros en bloque se preparan mediante polimerización aniónica. Se reconoce que en cualquier polimerización, la mezcla de polímero incluirá una cierta cantidad de copolímero dibloque A-B, además de polímeros lineales y/o radiales.
- Los bloques A son uno o más segmentos seleccionados de (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los mismos, polimerizados. Si los segmentos A son polímeros de 1,3-ciclodieno o dienos conjugados, los segmentos se hidrogenarán posteriormente a la polimerización.
- Los monómeros de estireno sustituido en posición para son seleccionados de para-metilestireno, para-etilestireno, para-n-propilestireno, para-iso-propilestireno, para-n-butilestireno, para-sec-butilestireno, para-iso-butilestireno, para-t-butilestireno, isómeros de para-decilestireno, isómeros de para-dodecilestireno y mezclas de los monómeros anteriores. Los monómeros de estireno sustituidos en posición para preferidos son para-t-butilestireno y para-metilestireno, siendo el más preferido el para-t-butilestireno. Los monómeros pueden ser mezclas de monómeros, dependiendo del origen concreto. Se desea que la pureza global de los monómeros de estireno sustituidos en posición para sea al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, y aun más preferiblemente al menos 98% en peso del monómero estireno para sustituido deseado,
- Cuando los bloques A son polímeros de etileno, puede ser útil polimerizar el etileno mediante un proceso Ziegler-Natta, como se explica en las referencias en el artículo de revisión de G.W. Coates y col., que se citó anteriormente, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. Se prefiere preparar los bloques de etileno usando técnicas de polimerización aniónica como se explica en la Patente U.S. Nº 3.450.795, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. El peso molecular del bloque para dichos bloques de etileno estará, típicamente, entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000.
- Cuando los bloques A son polímeros de alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono, dichos polímeros se preparan mediante un proceso Ziegler-Natta, como se explica en las referencias en el artículo de revisión de G.W. Coates y col., que se citó anteriormente, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. Preferiblemente las alfa olefinas son propileno, butileno, hexano u octeno, siendo el propileno el más preferido. El peso molecular del bloque para dichos bloques alfaolefina estará, típicamente, entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000.
- Cuando los bloques A son polímeros hidrogenados de monómeros 1,3-ciclodieno, dichos monómeros son seleccionados del grupo consistente en 1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno y 1,3-ciclooctadieno. Preferiblemente, el monómero ciclodieno es 1,3-ciclohexadieno. La polimerización de dichos monómeros ciclodieno se describe en la Patente U.S. Nº 6.699.941, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. Será necesario hidrogenar los bloques A cuando se usan monómeros ciclodieno ya que los bloques ciclodieno polimerizados sin hidrogenar serían susceptibles a la sulfonación.
- Cuando los bloques A son polímeros hidrogenados de dienos acíclicos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación, se prefiere que el dieno conjugado sea 1,3-butadieno. Es necesario que el contenido en vinilo del polímero antes de la hidrogenación sea inferior a 35 moles por ciento, preferiblemente inferior a 30 moles por ciento. En determinadas disposiciones, el contenido en vinilo del polímero antes de la hidrogenación será inferior a 25 moles por ciento, incluso más preferiblemente inferior a 20 moles por ciento, e incluso inferior a 15 moles por ciento siendo uno de los más ventajosos contenidos en vinilo del polímero antes de la hidrogenación, inferior a 10 moles por ciento. De esta forma, los bloques A tendrán una estructura cristalina, similar a la del polietileno. Dichas estructuras bloque A se describen en las Patentes U.S. Nº 3.670.054 y 4.107.236, cuyas descripciones se incorporan en la presente por referencia.
- Los bloques A también pueden ser polímeros de ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos. Estos bloques de polímero pueden ser preparados con arreglo a los métodos descritos en la Patente U.S. Nº 6.767.976, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. Ejemplos concretos del éster metacrílico incluyen los ésteres de un alcohol primario y el ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato

de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de laurilo, metoximetacrilato de etilo, dimetilaminometacrilato de etilo, dietilaminometacrilato de etilo, metacrilato de glicidilo, trimetoxisililmetacrilato de propilo, trifluorometacrilato de metilo, trifluorometacrilato de etilo; los ésteres de un alcohol secundario y el ácido metacrílico, tales como isometacrilato de propilo, ciclometacrilato de hexilo y metacrilato de isobornilo; y los ésteres de un alcohol terciario y el ácido metacrílico, tales como metacrilato de ter-butilo. Ejemplos concretos del éster acrílico incluyen los ésteres de un alcohol primario y el ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de laurilo, metoxiacrilato de etilo, dimetilaminoacrilato de etilo, dietilaminoacrilato de etilo, acrilato de glicidilo, trimetoxiacrilato de propilo, trifluoroacrilato de metilo, trifluoroacrilato de etilo; los ésteres de un alcohol secundario y el ácido acrílico, tales como isoacrilato de propilo, cicloacrilato de hexilo y acrilato de isobornilo; y los ésteres de un alcohol terciario y el ácido acrílico, tales como acrilato de ter-butilo. Si es necesario, como materia prima o materias primas, uno o más de otros monómeros polimerizables aniónicos pueden ser usados junto con el éster (met)acrílico en la presente invención. Ejemplos del monómero polimerizable aniónico que se puede usar opcionalmente incluyen monómeros metacrílicos o acrílicos tales como metacrilato de trimetilsililo, N-isopropilmetacrilamida, N-ter-butilmetacrilamida, acrilato de trimetilsililo, N-isopropilacrilamida, y N-ter-butilacrilamida. Además, se puede usar un monómero polimerizable aniónico multifuncional que tiene en la molécula del mismo dos o más estructuras metacrílicas o acrílicas, tales como estructuras de éster metacrílico o estructuras de éster acrílico (por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano y trimetilacrilato de trimetilolpropano).

En los procesos de polimerización usados para preparar los bloques de polímero éster acrílico o metacrílico, solamente se puede usar uno de los monómeros, por ejemplo, el éster (met)acrílico, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. Cuando dos o más de los monómeros pueden ser usados en combinación, se puede llevar a cabo cualquier forma de copolimerización seleccionada de aleatoria, bloque, bloque gradual y similares, seleccionando las condiciones tales como una combinación de los monómeros y los tiempos de adición de los monómeros al sistema de polimerización (por ejemplo, adición simultánea de dos o más monómeros, o adiciones separadas a intervalos de un tiempo dado).

Los bloques A también pueden contener hasta 15 moles por ciento de los monómeros vinílicos aromáticos mencionados para los bloques B. En algunas disposiciones, los bloques A pueden contener hasta 10 moles por ciento, preferiblemente contendrán solamente hasta 5 moles por ciento, y particularmente preferiblemente solamente hasta 2 moles por ciento de los monómeros vinílicos aromáticos mencionados en los bloques B.

Sin embargo, en las disposiciones más preferidas, los bloques A no contendrán los monómeros vinilo mencionados en los bloques B. En consecuencia, el nivel de sulfonación en los bloques A puede ser desde 0 hasta 15 moles por ciento de los monómeros totales en el bloque A. Obsérvese que los rangos pueden incluir todas las combinaciones de porcentajes molares listadas en la presente.

Por lo que respecta a los bloques B saturados, cada bloque B comprende segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos polimerizados seleccionados de estireno monómero no sustituido, monómeros estireno sustituido en posición orto, monómeros estireno sustituido en posición meta, alfa-metilestireno monómero, 1,1-difeniletileno monómero, 1,2-difeniletileno monómero, y mezclas de los mismos. Además de los monómeros y polímeros indicados inmediatamente antes, los bloques B también pueden incluir un copolímero hidrogenado de dicho monómero o monómeros con un dieno conjugado seleccionado de 1,3-butadieno, isopreno y mezclas de los mismos, que tiene un contenido en vinilo de entre 20 y 80 moles por ciento. Estos copolímeros con dienos hidrogenados pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros graduales, copolímeros en bloque o copolímeros de distribución controlada. En consecuencia, hay dos estructuras preferidas: una en la cual los bloques B están hidrogenados e incluyen un copolímero de dienos conjugados y los monómeros vinílicos aromáticos indicados en este párrafo, y otra en la cual los bloques B son bloques estireno monómero no sustituido que son saturados en virtud de la naturaleza del monómero y no requieren el paso de proceso añadido de la hidrogenación. Los bloques B que tienen una estructura de distribución controlada se describen en la Solicitud de Patente Publicada U.S. N° 2003/0176582, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. La Solicitud de Patente Publicada U.S. N° 2003/0176582 también describe la preparación de copolímeros en bloque sulfonados, aunque no las estructuras reivindicadas en la presente invención. Los bloques B que incluyen un bloque estireno se describen en la presente. En una disposición preferida, los bloques B saturados son bloques estireno no sustituido, ya que el polímero no necesitará luego un paso de hidrogenación separado.

Además, otro aspecto de la presente invención es incluir al menos un bloque D modificador de impacto que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C. Uno de los ejemplos de un bloque D modificador de impacto incluye un polímero o copolímero hidrogenado de un dieno conjugado seleccionado de isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de los mismos, que tiene un contenido en vinilo antes de la hidrogenación de entre 20 y 80 moles por ciento y un peso molecular numérico medio de entre 1.000 y 50.000. Otro ejemplo sería un polímero de acrilato o silicona que tiene un peso molecular numérico medio de 1.000 a 50.000. En aún otro ejemplo, el bloque D sería un polímero de isobutileno que tiene un peso molecular numérico medio de 1.000 a 50.000.

Cada bloque A independientemente tiene un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 1.000 y alrededor de 60.000 y cada bloque B independientemente tiene un peso molecular numérico medio de entre alrededor de 10.000 y alrededor de 300.000. Preferiblemente cada bloque A tiene un peso molecular numérico medio de entre 2.000 y 50.000,

más preferiblemente entre 3.000 y 40.000 y aun más preferiblemente entre 3.000 y 30.000. Preferiblemente cada bloque B tiene un peso molecular numérico medio de entre 15.000 y 250.000, más preferiblemente entre 20.000 y 200.000, y aun más preferiblemente entre 30.000 y 100.000. Obsérvese que los rangos también pueden incluir todas las combinaciones de dichos pesos moleculares medios listados en la presente. Estos pesos moleculares se determinan con más precisión mediante mediciones de dispersión de la luz, y se expresan como peso molecular numérico medio. Preferiblemente, los polímeros sulfonados tienen desde alrededor de 8 moles por ciento a alrededor de 80 moles por ciento, preferiblemente desde alrededor de 10 a alrededor de 60 moles por ciento de bloques A, más preferiblemente más de 15 moles por ciento de bloques A y aun más preferiblemente desde alrededor de 20 a alrededor de 50 moles por ciento de bloques A.

La cantidad relativa de monómeros vinílicos aromáticos que son estireno monómero no sustituido, estireno monómero sustituido en posición orto, estireno monómero sustituido en posición meta, alfa-metilestireno monómero, 1,1-difeniletileno monómero, y 1,2-difeniletileno monómero en el copolímero en bloque sulfonado es desde alrededor de 5 a alrededor de 90 moles por ciento, preferiblemente desde alrededor de 5 a alrededor de 85 moles por ciento. En disposiciones alternativas, la cantidad es desde alrededor de 10 a alrededor de 80 moles por ciento, preferiblemente desde alrededor de 10 a alrededor de 75 moles por ciento, más preferiblemente desde alrededor de 15 a alrededor de 75 moles por ciento, siendo la más preferible desde alrededor de 25 a alrededor de 70 moles por ciento. Obsérvese que los rangos pueden incluir todas las combinaciones de porcentajes molares listados en la presente.

En cuanto al bloque B saturado, en una disposición preferida el porcentaje molar de monómeros vinílicos aromáticos que son estireno monómero no sustituido, estireno monómero sustituido en posición orto, estireno monómero sustituido en posición meta, alfa-metilestireno monómero, 1,1-difeniletileno monómero, y 1,2-difeniletileno monómero en cada bloque B es desde alrededor de 10 a alrededor de 100 moles por ciento, preferiblemente desde alrededor de 25 a alrededor de 100 moles por ciento, más preferiblemente desde alrededor de 50 a alrededor de 100 moles por ciento, aun más preferiblemente desde alrededor de 75 a alrededor de 100 moles por ciento y lo más preferiblemente 100 moles por ciento. Obsérvese que los rangos pueden incluir todas las combinaciones de porcentajes molares listados en la presente.

En cuanto al nivel de sulfonación, los niveles típicos son donde cada bloque B contiene uno o más grupos funcionales sulfónicos. Niveles de sulfonación preferidos son 10 a 100 moles por ciento basados en el porcentaje molar de monómeros vinílicos aromáticos que son estireno monómero no sustituido, estireno monómero sustituido en posición orto, estireno monómero sustituido en posición meta, alfa-metilestireno monómero, 1,1-difeniletileno monómero, y 1,2-difeniletileno monómero en cada bloque B, más preferiblemente alrededor de 20 a 95 moles por ciento y aun más preferiblemente alrededor de 30 a 90 moles por ciento. Obsérvese que el rango de sulfonación puede incluir todas las combinaciones de porcentajes molares listados en la presente. El nivel de sulfonación se determina por valoración de una muestra de polímero seco, que ha sido redisuelta en tetrahidrofurano, con una solución valorada de OHNa en un disolvente mixto de alcohol y agua.

35 **2. Proceso aniónico general para preparar Polímeros**

Por lo que respecta al proceso para preparar los polímeros, el proceso de polimerización aniónica incluye polimerizar en solución los monómeros adecuados con un iniciador de litio. El disolvente usado como vehículo de polimerización puede ser cualquier hidrocarburo que no reaccione con el extremo viviente de la cadena aniónica del polímero en formación, que sea fácilmente manejado en unidades de polimerización comerciales y que ofrezca las características de solubilidad apropiadas para el polímero producto. Por ejemplo, hidrocarburos alifáticos no polares, que están en general faltos de átomos de hidrógeno ionizable, son disolventes particularmente adecuados. Frecuentemente se usan alcanos cíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, y ciclooctano, todos los cuales son relativamente no polares. Otros disolventes adecuados serán conocidos por los versados en la técnica y pueden ser seleccionados para trabajar con efectividad en un conjunto de condiciones de proceso determinadas, siendo la temperatura de polimerización uno de los factores principales a tener en cuenta.

Los materiales de partida para preparar los copolímeros en bloque de la presente invención incluyen los monómeros iniciales indicados anteriormente. Otros materiales de partida importantes para copolimerizaciones aniónicas incluyen uno o más iniciadores de polimerización. En la presente invención los mismos incluyen, por ejemplo, compuestos de alquil litio tales como s-butil litio, n-butil litio, t-butil litio, amil litio y similares y otros compuestos organo litio que incluyen di-iniciadores tales como el aducto di-sec-butil litio del m-diisopropenil benceno. Otros di-iniciadores se describen en la Patente U.S. N° 6.492.469, cada uno de ellos incorporado en la presente por referencia. De los diversos iniciadores de polimerización, se prefiere el s-butil litio. El iniciador se puede usar en la mezcla de polimerización (que incluye monómeros y disolvente) en una cantidad calculada basada en una molécula de iniciador por cadena de polímero deseada. El proceso iniciador por el litio es bien conocido y se describe en, por ejemplo, las Patentes U.S. N° 4.039.593 y Re. 27.145, cuyas descripciones se incorporan en la presente por referencia.

Las condiciones de polimerización para preparar los copolímeros en bloque de la presente invención son típicamente similares a las usadas para las polimerizaciones aniónicas en general. En la presente invención la polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde alrededor de -30 °C a alrededor de 150 °C, más preferiblemente alrededor de 10 °C a alrededor de 100 °C, y lo más preferiblemente, en vista de las limitaciones industriales, desde alrededor de 30 °C a alrededor de 90 °C. La polimerización se lleva a cabo en atmósfera inerte,

preferiblemente de nitrógeno, y también puede ser realizada a presión dentro del rango de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10 bar. Esta copolimerización, en general, requiere menos de alrededor de 12 horas y puede ser realizada en desde alrededor de 5 minutos a alrededor de 5 horas, dependiendo de la temperatura, la concentración de los componentes del monómero y del peso molecular del polímero que se desee. Cuando dos o más de los monómeros se usan en combinación, se puede utilizar cualquier forma de copolimerización seleccionada de aleatoria, en bloque, bloque gradual, bloque de distribución controlada y formas de copolimerización similares.

Se reconoce que el proceso de polimerización aniónica podría ser moderado por la adición de un ácido de Lewis, tal como un alquil aluminio, un alquil-magnesio, un alquil-zinc o combinaciones de los mismos. Los efectos del ácido de Lewis añadido sobre el proceso de polimerización son 1) reducir la viscosidad de la solución polímero viviente permitiendo un proceso que actúa a concentraciones de polímero superiores y por consiguiente usa menos disolvente, 2) mejorar la estabilidad térmica del extremo de la cadena del polímero viviente que permita la polimerización a temperaturas superiores y, nuevamente, reducir la viscosidad de la solución polímero permitiendo el uso de menos disolvente, y 3) reducir la velocidad de reacción que permita la polimerización a temperaturas superiores aunque usando la misma tecnología para eliminar el calor de reacción, como se había usado en el proceso de polimerización aniónica estándar. Las ventajas para el procesado de usar ácidos de Lewis para moderar la técnica de polimerización aniónica, se han descrito en las Patentes U.S. N° 6.391.981; 6.455.651; y 6.492.469, que se incorporan en la presente por referencia. Información relacionada se describe en las Patentes U.S. N° 6.444.767 y 6.686.423, cada una de ellas incorporada en la presente por referencia. El polímero preparado por dicho proceso de polimerización aniónica moderado puede tener la misma estructura que el preparado usando el proceso de polimerización aniónica convencional y, como tal, este proceso puede ser útil para preparar los polímeros de la presente invención. Para los procesos de polimerización aniónica moderados por ácido de Lewis, se prefieren temperaturas de reacción entre 100 °C y 150 °C ya que a estas temperaturas es posible aprovecharse de llevar a cabo la reacción a concentraciones de polímero muy altas. Aunque se puede usar un exceso estequiométrico de ácido de Lewis, en la mayoría de los casos no hay ventaja suficiente en la mejora del procesado que justifique el coste adicional del exceso de ácido de Lewis. Se prefiere usar desde alrededor de 0,1 a alrededor de 1 mol de ácido de Lewis por mol de extremos de cadena aniónica vivientes, para conseguir una mejora del rendimiento del proceso con la técnica de polimerización aniónica moderada.

La preparación de polímeros radiales (ramificados) requiere un paso de pospolimerización llamado "acoplamiento". En las fórmulas radiales anteriores n es un número entero desde 2 a alrededor de 30, preferiblemente desde alrededor de 2 a alrededor de 15, y más preferiblemente desde 2 a 6, y X es el resto o residuo de un agente de acoplamiento. Una variedad de agentes de acoplamiento son conocidos en la técnica y se pueden usar para preparar los copolímeros en bloque acoplados de la presente invención. Estos incluyen, por ejemplo, dihaloalcanos, haluros de silicona, siloxanos, epóxidos multifuncionales, compuestos de sílice, ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos carboxílicos, (por ejemplo, benzoato de metilo y adipato de dimetilo) y aceites epoxidados. Polímeros en forma de estrella se preparan con agentes de acoplamiento polialquenilo, como se describe en, por ejemplo, las Patentes U.S. N° 3.985.830; 4.391.949; y 4.444.953; así como la Patente canadiense N° 716.645, cada una de ellas incorporada en la presente por referencia. Agentes de acoplamiento polialquenilo adecuados incluyen divinilbenceno, y preferiblemente m-divinilbenceno. Se prefieren tetra-alcoxisilanos tales como tetra-metoxisilano (TMOS) y tetra-etoxisilano (TEOS), tri-alcoxisilanos tales como metiltrimetoxisilano (MTMS), diésteres alifáticos tales como adipato de dimetilo y adipato de dietilo, y compuestos epoxi diglicidilo aromáticos tales como éteres diglicidilo derivados de la reacción del bisfenol A y la epíclorhidrina.

3. Proceso para preparar copolímeros en bloque hidrogenados.

Como se indicó, en algunos casos -es decir, (1) cuando hay un dieno en los bloques interiores B, (2) cuando el bloque A es un polímero de un 1,3-ciclodieno, (3) cuando hay un bloque D modificador de impacto y (4) cuando el bloque A es un polímero de un dieno conjugado que tiene un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento- es necesario hidrogenar de forma selectiva el copolímero en bloque para eliminar cualquier insaturación etilénica. La hidrogenación, en general, mejora la estabilidad térmica, la estabilidad a la luz ultravioleta, la estabilidad a la oxidación y, por consiguiente, la resistencia a la intemperie del polímero final, y reduce la posibilidad de sulfonación del bloque A o del bloque D.

La hidrogenación puede ser realizada a través de cualquiera de los varios procesos de hidrogenación o de hidrogenación selectiva conocidos en el estado de la técnica. Por ejemplo, dicha hidrogenación ha sido realizada usando métodos tales como los que se explican en, por ejemplo, las Patentes U.S. N° 3.595.942, 3.634.549, 3.670.054, 3.700.633, y Re. 27.145, cuyas descripciones se incorporan en la presente por referencia. Estos métodos actúan para hidrogenar polímeros conteniendo insaturación etilénica y están basados en la acción de un catalizador adecuado. Dicho catalizador, o catalizador precursor, preferiblemente comprende un metal del Grupo VIII tal como níquel o cobalto, que se combina con un agente reductor adecuado tal como un alquil aluminio o hidruro de un metal seleccionado de los Grupos I-A, II-A y III-B de la tabla periódica de los elementos, particularmente litio, magnesio o aluminio. Esta preparación puede ser realizada en un disolvente o diluyente adecuado, a una temperatura desde alrededor de 20 °C a alrededor de 80 °C. Otros catalizadores que son útiles incluyen sistemas catalizadores basados en titanio.

La hidrogenación puede ser realizada bajo condiciones tales que al menos alrededor del 90 por ciento de los dobles enlaces del dieno conjugado hayan sido reducidos, y entre cero y 10 por ciento de los dobles enlaces arene hayan sido reducidos. Rangos preferidos son al menos alrededor del 95 por ciento de los dobles enlaces del dieno conjugado

reducidos, y más preferiblemente que alrededor del 98 por ciento de los dobles enlaces del dieno conjugado sean reducidos.

Una vez que la hidrogenación es completa, es preferible oxidar y extraer el catalizador agitando con la solución polímero una cantidad relativamente grande de ácido acuoso (preferiblemente del 1 al 30 por ciento en peso de ácido), a una relación volumétrica de alrededor de 0,5 partes de ácido acuoso a 1 parte de solución polímero. La naturaleza del ácido no es crítica. Ácidos adecuados incluyen ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácidos orgánicos. Esta agitación se continúa a alrededor de 50 °C durante desde alrededor de 30 a alrededor de 60 minutos mientras se vaporiza con una mezcla de oxígeno en nitrógeno. En esta fase se debe tener cuidado para evitar formar una mezcla explosiva de oxígeno e hidrocarburos.

4. Proceso para preparar polímeros sulfonados

Una vez el polímero está polimerizado, y si es necesario, hidrogenado, será sulfonado usando un agente de sulfonación, mediante procesos conocidos en la técnica, tales como los que se explican en las Patentes U.S. N° 3.577.357; 5.239.010 y 5.516.831, cada una de ellas incorporada en la presente por referencia. Un proceso usa sulfatos de acilo. Los sulfatos de acilo son conocidos en la técnica como se describe en "Sulfonation and Related Reactions", E. E. Gilbert, Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., Huntington, NY, pp 22, 23, y 33 (1977) (Primera edición publicada por John Wiley & Sons, Inc. (1965)). El reactivo de sulfonación preferido es el "sulfato de acetilo".

La vía de sulfonación sulfato de acetilo se dice que es uno de los métodos menos duros y más limpios. En la vía del sulfato de acetilo, el sulfato de acetilo se prepara combinando ácido sulfúrico concentrado con un exceso molar de anhídrido acético en un disolvente adecuado tal como 1,2-dicloroetano. Éste, o se prepara antes de la reacción o se genera "in situ" en presencia del polímero. La temperatura indicada para la sulfonación varía desde 0 °C a 50 °C y el tiempo de reacción es, típicamente, del orden de 2 a 6 horas. El sulfato de acetilo, típicamente, se prepara reciente porque puede reaccionar consigo mismo a lo largo del tiempo y a temperaturas de reacción elevadas para formar ácido sulfoacético (HSO₃CH₂COOH). La sulfonación usando sulfato de acetilo frecuentemente no es cuantitativa, la conversión del sulfato de acetilo puede ser del 50% al 60% para la sulfonación del copolímero en bloque estireno, aunque se pueden conseguir rangos más amplios.

El aislamiento de los polímeros sulfonados se realiza frecuentemente mediante arrastre con vapor o por coagulación en agua hirviendo. Una vez completada la reacción de sulfonación, los copolímeros en bloque pueden ser moldeados directamente para formar un artículo (por ejemplo, membrana) sin necesidad de aislar el copolímero en bloque como en el paso anterior. La cantidad de unidades moleculares conteniendo grupos funcionales ácido sulfónico o sulfonato en el copolímero en bloque modificado, depende del contenido y la estructura aromática del alquienilarene en él. Una vez fijados estos parámetros, el número presente de dichos grupos depende del grado de funcionalidad deseado entre un grado de funcionalidad mínimo y máximo basado en estos parámetros. El grado de funcionalidad mínimo corresponde, en promedio, a al menos alrededor de un (1), preferiblemente al menos alrededor de tres (3), grupos ácido sulfónico o sulfonato por molécula de copolímero en bloque. Actualmente se cree que es limitante la adición de alrededor de un (1) grupo ácido sulfónico o sulfonato por grupo aromático no sustituido en posición para de los bloques B. Preferiblemente, la funcionalidad está entre alrededor de 10 y 100% de los grupos aromáticos no sustituidos en posición para, en los bloques B, más preferiblemente alrededor de 20 a alrededor de 90% de dichos grupos, lo más preferiblemente alrededor de 25 a alrededor de 75 moles por ciento.

Otra vía para sulfonar los polímeros es el uso de trióxido de azufre como se describe en la Patente U.S. N° 5.468.574, incorporada en la presente por referencia. Otras vías para sulfonar los polímeros incluyen (1) reacción con un complejo de trióxido de azufre y un éter, y (2) reacción con un aducto fosfato de trietilo/trióxido de azufre como se describe en la Patente U.S. N° 5.239.010, incorporada en la presente por referencia. Técnicas similares, que usan reactivos fosforados relacionados, incluyen la reacción del trióxido de azufre con complejos de pentóxido de fósforo y fosfato de tris(2-etilhexilo) como se describe en la Publicación PCT WO 2005/030812 A1; esta publicación también incluye la descripción de ácido sulfúrico, preferiblemente usando sulfato de plata como catalizador, varios agentes ácido clorosulfónico, y mezclas de anhídrido sulfuroso con cloro gas para la reacción de sulfonación.

5. Proceso para neutralizar los polímeros sulfonados

Otra disposición de la presente invención es "neutralizar" el copolímero en bloque modificado con una base. Esto puede ser deseable siempre que sea necesario mejorar la estabilidad del polímero o incrementar la resistencia del polímero a temperaturas elevadas. La neutralización del copolímero en bloque sulfonado también tiende a reducir la naturaleza corrosiva de las fracciones ácidas, incrementa la fuerza motriz para la separación de fases en el copolímero en bloque, mejora la resistencia a los disolventes hidrocarburos, y en muchos casos mejora la recuperación del polímero sulfonado de los subproductos de la reacción de sulfonación.

El copolímero en bloque sulfonado puede ser al menos parcialmente neutralizado donde una parte de los grupos funcionales sulfónicos, donadores de protones o ácidos de Bronsted, han sido neutralizados con una base, una base de Bronsted o de Lewis. Usando las definiciones de bases de Bronsted y Lewis contenidas en el Capítulo 8 y las referencias en el mismo de Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures, Cuarta Edición de Jerry March, John Wiley & Sons, New York, 1992, una base es un compuesto con un par de electrones disponibles.

Opcionalmente, la base podría ser polimérica o no polimérica. Disposiciones ilustrativas del grupo de bases no poliméricas incluirían un compuesto metálico ionizable que reacciona con los centros del ácido de Bronsted en el copolímero en bloque sulfonado, para formar sales metálicas. En una disposición, el compuesto metálico ionizable incluye un hidróxido, un óxido, un alcoholato, un carboxilato, un formiato, un acetato, un metóxido, un etóxido, un nitrato, un carbonato o un bicarbonato. Preferiblemente el compuesto metálico ionizable es un hidróxido, un acetato, o un metóxido, más preferiblemente el compuesto metálico ionizable es un hidróxido. Por lo que respecta al metal concreto, se prefiere que el compuesto metálico ionizable incluya compuestos de Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺, Ag⁺, Hg⁺, Cu⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Sc³⁺, Fe³⁺, La³⁺ o Y³⁺. Preferiblemente el compuesto metálico ionizable es un compuesto de Ca²⁺, Fe³⁺, o Zn²⁺, tal como acetato de zinc, más preferiblemente el compuesto metálico ionizable es un compuesto de Ca²⁺. Alternativamente, las aminas reaccionarán como bases con los centros ácidos en los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención, para formar iones amonio. Aminas no poliméricas adecuadas incluirían aminas primarias, secundarias y terciarias y mezclas de las mismas en las que los sustituyentes serían fracciones lineales, ramificadas, o cíclicas alifáticas o aromáticas o mezclas de los diversos tipos de sustituyentes. Las aminas alifáticas incluirían etilamina, dietilamina, trietilamina, trimetilamina, ciclohexilamina, y similares. Aminas aromáticas adecuadas incluirían piridina, pirrol, imidazol y similares. Aminas poliméricas análogas incluirían polietilenamina, polivinilamina, polialilamina, polivinilpirideno, y similares. Por lo que respecta al nivel de neutralización, se prefiere que el nivel sea entre 5 a 100 moles por ciento de los sitios de sulfonación, más preferiblemente que el nivel esté entre 20 y 100 moles por ciento, incluso más preferiblemente que el nivel esté entre 50 a 100 moles por ciento de los sitios de sulfonación. Dicha neutralización se explica en las Patentes U.S. N° 5.239.010 y 5.516.831, cuyas descripciones se incorporan en la presente por referencia.

Otras técnicas de neutralización incluyen procesos en los que una parte de dichos grupos funcionales sulfónicos ha sido neutralizada con acetilacetato de aluminio, tal como se explica en la Patente U.S. N° 6.653.408, y la reacción con un agente representado por la fórmula MR_x, donde M es un ión metálico, R está seleccionado independientemente del grupo consistente en grupos hidrógeno e hidrocarbilo y x es un número entero desde 1 a 4, tal como se explica en la Patente U.S. N° 5.003.012. Las descripciones de las Patentes U.S. N° 6.653.408 y 5.003.012 se incorporan en la presente por referencia.

En aún otra disposición, el copolímero en bloque sulfonado se modifica por una interacción de puentes de hidrógeno con una base, una base de Bronsted o de Lewis. Usando las definiciones de bases de Bronsted y Lewis como están contenidas en el Capítulo 8 y las referencias en la presente de Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures, Cuarta Edición de Jerry March, John Wiley & Sons, New York, 1992, una base es un compuesto con un par de electrones disponibles. En este caso, la base no es suficientemente fuerte para neutralizar los centros del ácido de Bronsted en el copolímero en bloque sulfonado, pero es lo bastante fuerte para conseguir una atracción significativa al copolímero en bloque sulfonado a través de una interacción de puentes de hidrógeno. Como se indicó anteriormente, los compuestos de nitrógeno tienen frecuentemente un par de electrones disponibles y muchos interactúan con centros ácido sulfónico por medio de puentes de hidrógeno, sin neutralización efectiva de la especie ácida. Ejemplos de dichos materiales que contienen nitrógeno incluyen nitrilos, uretanos y amidas. Sus análogos poliméricos, poliacrilamida, poliacrilonitrilo, nylones, ABS y poliuretanos, se podrían usar como agentes modificadores que interactúan con el copolímero en bloque sulfonado también por interacción de puentes de hidrógeno. De forma similar, los compuestos que contienen oxígeno tienen un par de electrones disponibles que interactuarán como bases con los centros ácidos en los copolímeros en bloque sulfonados, formando diversos iones oxonio. Ambos éteres poliméricos y no poliméricos, ésteres y alcoholes, se pueden usar de esta forma para modificar un copolímero en bloque sulfonado de la presente invención. Los polímeros sulfonados de la presente invención pueden ser modificados por interacción ácido-base de puentes de hidrógeno cuando se combinan con glicoles, que incluyen polietilenglicol, y polipropilenglicol, o mezclas de polietilenglicol y polipropilenglicol solos o con otros sustituyentes (es decir, Pluronic® y Peggel) y similares, politetrahidrofurano, ésteres, que incluyen tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliésteres alifáticos, y similares, y alcoholes que incluyen alcohol polivinílico, polisacáridos, y almidones.

Los versados en la técnica reconocerán que, en ciertos casos, puede ser deseable hacer reaccionar posteriormente el copolímero en bloque sulfonado con otros sustituyentes tales como uno o más grupos halógeno (por ejemplo, flúor).

Por lo que respecta a los compuestos metálicos ionizables, se cree que las propiedades mejoradas a alta temperatura de estos copolímeros iónicos son el resultado de una atracción iónica entre el ión metálico y uno o más grupos funcionales sulfonato ionizados en el ámbito del bloque B. Esta atracción iónica da lugar a la formación de entrecruzamientos iónicos, que se producen en estado sólido. La mejora de las propiedades mecánicas y de la resistencia a la deformación resultante de la neutralización de los ámbitos iónicos del bloque B, está muy influenciada por el grado de neutralización y, por consiguiente, del número de entrecruzamientos iónicos y la naturaleza del entrecruzamiento implicado. Disposiciones ilustrativas de bases no poliméricas incluyen un compuesto metálico ionizable que reacciona para formar sales metálicas. El compuesto metálico ionizable incluye un hidróxido, un óxido, un alcoholato, un carboxilato, un formiato, un acetato, un metóxido, un etóxido, un nitrato, un carbonato o un bicarbonato.

Alternativamente, las aminas pueden reaccionar como bases con los centros ácidos en los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención, para formar iones amonio. Aminas no poliméricas adecuadas incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias y mezclas de las mismas en las que los sustituyentes serían fracciones lineales, ramificadas, o cíclicas alifáticas o aromáticas, o mezclas de los diversos tipos de sustituyentes. Las aminas alifáticas incluyen etilamina, dietilamina, trietilamina, trimetilamina, ciclohexilamina, y similares. Aminas aromáticas adecuadas

incluyen piridina, pirrol, imidazol, y similares. Aminas poliméricas análogas incluirían polietilenamina, polvinilamina, polialilamina, polivinilpirideno, y similares.

Ejemplos de materiales que contienen nitrógeno incluyen nitrilos, uretanos, y amidas, y sus análogos poliméricos, poliacrilamida, poliacrilonitrilo, nylones, ABS, y poliuretanos. Ejemplos adecuados de compuestos que contienen oxígeno incluyen ambos éteres poliméricos y no poliméricos, ésteres y alcoholes.

El grado de sulfonación y de neutralización se puede medir mediante varias técnicas. Por ejemplo, se puede emplear el análisis infrarrojo o el análisis elemental para determinar el grado de funcionalidad global. Adicionalmente, se puede utilizar la valoración de una solución del copolímero en bloque con una base fuerte para determinar el grado de funcionalidad y/o el grado de neutralización (contenido de sal sulfonato metálico). La neutralización, como se usa en la presente, se basa en el porcentaje de iones sulfonato comparado con la funcionalidad total de ácido sulfónico y grupo sulfonato. Las condiciones y los procesos de reacción son descritos adicionalmente en los ejemplos y en las Patentes U.S. Nº 5.239.010 y 5.516.831, cuyas descripciones se incorporan en la presente por referencia.

6. Aislamiento de los polímeros sulfonados

En una disposición, el último paso, después de toda la polimerización o polimerizaciones y reacciones de sulfonación, así como de los procesos postratamiento deseados, es un tratamiento de acabado para extraer el polímero final del disolvente. Varios medios y métodos son conocidos a los versados en la técnica, e incluyen el uso de vapor para evaporar el disolvente y la coagulación del polímero seguida por filtración. La coagulación con un no solvente seguida por filtración también se ha usado para aislar los polímeros sulfonados. En los casos donde los reactivos usados y los subproductos son volátiles, se podría usar la recuperación en un secadero de lecho fluidizado. Después de cualquiera de estos tratamientos de acabado en esta disposición, es preferible lavar el polímero resultante una o más veces con agua para eliminar los residuos de reactivo que quedan del proceso de sulfonación. Cuando se añade agua al polímero resultante se obtiene una suspensión sólido en líquido que tiene un color blanco lechoso. El polímero se extrae de la suspensión opaca o filtrando el producto final de la suspensión o dejando que el polímero se sedimente y eliminando luego la fase acuosa. En una disposición alternativa, una vez completada la reacción de sulfonación, los copolímeros en bloque son moldeados directamente para formar un artículo (por ejemplo, membrana) sin necesidad de aislar el copolímero en bloque como en el paso anterior. En esta disposición particular el artículo (por ejemplo, membrana) puede ser sumergido en agua y mantendrá su forma (sólida) mientras esté en el agua. En otras palabras, el copolímero en bloque no se disolverá en agua o se dispersará en agua.

Independientemente del método de aislamiento, el resultado final es un copolímero en bloque "limpio" útil para una amplia variedad de aplicaciones exigentes, con arreglo a las propiedades de las mismas.

7. Propiedades de los polímeros sulfonados

Los polímeros de la presente invención, como una consecuencia directa de ser sulfonados de forma selectiva en el segmento interior de uno de los copolímeros en bloque mencionados anteriormente, por ejemplo, un segmento interior de un copolímero tribloque saturado, tienen un equilibrio único de propiedades físicas, que les hacen extraordinariamente útiles en una variedad de aplicaciones. Como los copolímeros en bloque sulfonados de la invención no son entrecruzados, estos copolímeros pueden ser moldeados en membranas o recubrimientos. En el proceso de moldeo, los copolímeros tienden a autoensamblarse en estructuras separadas por microfase. Los grupos sulfonato se organizan en una fase o canales iónicos separados. Cuando estos canales forman una estructura continua que abarca la distancia entre los dos lados de la membrana, tienen una notable capacidad para transportar agua y protones. Es la integridad de la fase formada como consecuencia de la separación de los segmentos terminales, la que proporciona resistencia a la membrana. Como los segmentos terminales tienen poca o ninguna función sulfonato, son muy resistentes a ser plastificados por la adición de agua, así como por la de metanol. Este efecto es el que permite la elaboración de membranas con buena resistencia en húmedo. La dureza y flexibilidad de la membrana puede ser ajustada fácilmente de dos formas. El contenido en estireno del segmento interior (bloque B) del copolímero en bloque precursor puede ser incrementado desde un nivel bajo al 100% en peso. A medida que aumenta el contenido en estireno del segmento interior, el producto membrana copolímero en bloque sulfonado se hará más duro y menos flexible. Alternativamente, el contenido en el segmento terminal (bloque A) del copolímero en bloque precursor puede ser incrementado desde alrededor del 10% en peso a alrededor del 90% en peso, con el efecto de que el producto membrana copolímero en bloque sulfonado resultante se hará más duro y menos flexible a medida que aumente el contenido en bloque terminal del polímero. A menores contenidos en bloque terminal, la membrana será demasiado débil; a contenidos en bloque terminal superiores a alrededor del 90% en peso, las membranas producto tendrán malas propiedades de transporte.

Ajustando la estructura del copolímero en bloque precursor, se pueden preparar membranas de polímero sulfonado que tienen asombrosa resistencia en húmedo, velocidades bien controladas y elevadas de transporte de agua y/o protones a través de la membrana, excepcionales propiedades de barrera para líquidos y gases orgánicos y no polares, flexibilidad y elasticidad ajustables, módulo controlado y estabilidad oxidativa y térmica. Se espera que las membranas tuvieran buena resistencia al transporte de metanol y buena retención de propiedades en presencia de metanol. Como estas membranas no son entrecruzadas, pueden ser reconformadas o reprocesadas redisoviéndolas en disolvente y volviendo

a moldear la solución resultante; también pueden ser reutilizadas o reconformadas usando varios procesos de fusión de polímeros.

Una característica interesante de estos materiales uniformemente separados en microfase es que una fase absorbe fácilmente agua mientras que la segunda fase es un termoplástico mucho menos polar. El agua en la fase sulfonada podría ser calentada usando cualquiera de una variedad de métodos indirectos, exposición a radiación de microondas o radiofrecuencia, por nombrar un par de ellos; el agua calentada de esta forma puede transmitir suficiente calor a la fase termoplástica para permitir ablandamiento o flujo en esta fase. Dicho mecanismo podría ser la base para operaciones de "soldeo" o moldeo del polímero que no necesitarían calentamiento directo de la fase termoplástica. Dicho proceso podría ser muy eficiente porque no requiere calentar toda la pieza, rápido porque la intensidad puede ser controlada a lo largo de un rango amplio, y seguro porque solamente se calentará la zona irradiada dando lugar a menor temperatura global de la pieza. Dicho proceso sería muy adecuado para el montaje de artículos de trozos de tela. En vez de coser juntas las piezas, podrían ser "soldadas" -sin los agujeros de las puntadas. También se podrían usar para montajes electrónicos y construcción de edificios. En un concepto relacionado, películas (incluidas las películas de adhesivo compuesto) preparadas a partir de los polímeros de la presente invención podrían ser aplicadas como adhesivos de un solo uso y eliminadas posteriormente por tratamiento con agua.

Como se muestra en los ejemplos que siguen, los copolímeros en bloque de la presente invención tienen varias propiedades significativas e inesperadas. Por ejemplo, los copolímeros en bloque sulfonados con arreglo a la presente invención tienen una permeabilidad al agua superior a $0,1 \times 10^{-6}$, preferiblemente superior a $1,0 \times 10^{-6}$, gramos por Pascal.metro.hora con arreglo a ASTM E96-00 método "desecador", una resistencia a la tracción en húmedo superior a 100 psi, preferiblemente superior a 500 psi, con arreglo a ASTM D412, y un hinchamiento inferior al 100% en peso. En contraste, como se muestra en los ejemplos, a niveles de sulfonación (presencia de unidades $-SO_3H$) superiores a alrededor de 1,5 mmol/g polímero, los polímeros del estado de la técnica tienen poca, si la tienen, resistencia a la tracción en húmedo. Mientras que los polímeros de la presente invención tienen, típicamente, resistencias a la tracción en húmedo superiores a 500 psi, y en muchos casos alrededor de 1000 psi. Además, se ha mostrado que los polímeros de la presente invención tienen una relación entre la resistencia a la tracción en húmedo y la resistencia a la tracción en seco superior a 0,3.

8. Usos finales, compuestos y aplicaciones

Los copolímeros en bloque sulfonados acordes con la presente invención se pueden usar en una variedad de aplicaciones y usos finales. Dichos polímeros que tienen bloques interiores sulfonados de forma selectiva encontrarán utilidad en aplicaciones donde la combinación de buena resistencia en húmedo, buenas características de transporte de agua y protones, buena resistencia al metanol, fácil formación de película o membrana, propiedades de barrera, control de flexibilidad y elasticidad, dureza ajustable y estabilidad térmica / oxidativa son importantes. En una disposición de la presente invención, los copolímeros en bloque sulfonados de la invención se usan en aplicaciones electroquímicas, tales como en celdas de combustible (separador de fases), membranas de intercambio de protones para celdas de combustible, dispersiones de partículas de carbono impregnadas con metales en cemento de polímero sulfonado para usar en electrodos, incluidos los que son para las celdas de combustible, electrolizadores de agua (electrolito), baterías de ácido (separador de electrolito), supercondensadores (electrolito), celdas de separación (barrera de electrolito) para procesos de recuperación de metales, sensores (particularmente para detectar humedad) y similares. Los copolímeros en bloque sulfonados de la invención también se usan como membranas de desalinización, recubrimientos sobre membranas porosas, absorbentes, artículos de higiene personal, geles acuosos y como adhesivos. Adicionalmente, los copolímeros en bloque de la invención se usan en aplicaciones de ropa de protección y ropa transpirable donde las membranas, telas revestidas y telas laminadas pudieran proporcionar una barrera de protección contra varios elementos medioambientales (viento, lluvia, nieve, productos químicos, agentes biológicos) aunque ofreciendo un nivel de confort como resultado de su capacidad para transferir rápidamente el agua desde un lado de la membrana o tela al otro, por ejemplo, permitiendo que la humedad de la transpiración escape desde la superficie de la piel del portador al exterior de la membrana o tela y viceversa. Trajes totalmente cerrados realizados con dichas membranas y telas pueden proteger a los primeros niveles de respuesta en el escenario de una emergencia donde la exposición al humo, a un derrame de producto químico, o a diversos productos químicos o biológicos, son una posibilidad. Necesidades similares surgen en aplicaciones médicas, particularmente en la cirugía, donde la exposición a peligros biológicos es un riesgo. Guantes y cortinas quirúrgicos fabricados a partir de estos tipos de membranas son otras aplicaciones que podrían ser útiles en un entorno médico. Artículos fabricados a partir de estos tipos de membranas podrían tener propiedades antibacterianas y/o antivirales y/o antimicrobianas según lo declarado en las Patentes U.S. N° 6.537.538, 6.239.182, 6.028.115, 6.932.619 y 5.925.621 donde se indica que la poliestireno sulfona actúa como agente inhibidor contra el VIH (virus de la inmunodeficiencia humana) y el HSV (herpes simplex virus). En aplicaciones de higiene personal, sería ventajosa una membrana o tela de la presente invención que transportase el vapor de agua de la transpiración, aunque proporcionara una barrera a la salida de otros fluidos corporales y aún mantuviera sus propiedades de resistencia en ambiente húmedo. El uso de estos tipos de materiales en pañales y productos para la incontinencia de adultos sería mejoras sobre las tecnologías existentes.

Se pueden elaborar telas o moldeando en solución el polímero sulfonado sobre un forro de tela, o laminando una película del polímero sulfonado entre un forro de tela y una cubierta de tela.

Los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención también se pueden usar en artículos absorbentes, y en particular con materiales superabsorbentes. En particular, los copolímeros en bloque sulfonados se podría usar para contener y/o distribuir el agua en las partículas superabsorbentes. Por ejemplo, las partículas superabsorbentes podrían ser encerradas en una película del copolímero en bloque sulfonado. En otras disposiciones, los materiales de la presente invención serán resistentes a la acumulación de bacterias. Es conocido el uso de materiales absorbentes hinchables en agua, en general insolubles en agua, conocidos corrientemente como superabsorbentes, en productos de cuidado personal absorbentes desechables. Dichos materiales absorbentes se emplean, en general, en productos absorbentes tales como, por ejemplo, pañales, pantalones de entrenamiento, productos para la incontinencia de adultos y productos de higiene femenina para incrementar la capacidad absorbente de dichos productos, aunque reduciendo su volumen total. Dichos materiales absorbentes están presentes, en general, como un material compuesto de partículas superabsorbentes (SAP) mezcladas en una matriz fibrosa, tal como una matriz de copos de pulpa de celulosa. Una matriz de copos de pulpa de celulosa, en general, tiene una capacidad absorbente de alrededor de 6 gramos de líquido por gramo de copos. Los materiales superabsorbentes (SAM), en general, tienen una capacidad absorbente de al menos alrededor de 10 gramos de líquido por gramo de SAM, deseablemente al menos alrededor de 20 gramos de líquido por gramo de SAM, y frecuentemente hasta alrededor de 40 gramos de líquido por gramo de SAM.

En una disposición de la presente invención, el material superabsorbente incluye una sal sódica de un ácido poliacrílico entrecruzado. Materiales superabsorbentes adecuados incluyen, pero no están limitados a: Dow AFA-177-140 y Drytech 2035 ambos disponibles en Dow Chemical Company, Midland, Mich.; Favor SXM-880 disponible en Stockhausen, Inc. de Greensboro, N.C.; Sanwet IM-632 disponible en Tomen America de New York, N.Y.; y Hysorb P-7050 disponible en BASF Corporation, Portsmouth, Va. Deseablemente, los materiales compuestos absorbentes de la presente invención contienen los materiales superabsorbentes descritos anteriormente en combinación con los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención, opcionalmente conteniendo una matriz fibrosa conteniendo uno o más tipos de materiales fibrosos.

Aplicaciones tales como recubrimientos para transporte y dispositivos de almacenaje de agua potable se aprovecharían de la combinación de las buenas propiedades mecánicas de estos polímeros en ambiente húmedo con su tendencia a resistir el crecimiento de especies biológicamente activas. Esta característica de los copolímeros en bloque sulfonados de forma selectiva en el segmento interior podría ser útilmente aplicada a tuberías e instalaciones de tratamiento de aguas residuales (tanto residuales domésticas como industriales). De forma similar, los polímeros de la presente invención se pueden usar para inhibir el crecimiento fúngico en la superficie de los materiales de construcción. Estos polímeros pueden inhibir bien el crecimiento de organismos mayores lo que sería útil para evitar las incrustaciones en diversas aplicaciones marinas. Es conocido el uso de la característica de autoensamblaje de los copolímeros en bloque sulfonados de forma selectiva para la construcción de celdas de intercambio de humedad como se describe en la Patente U.S. N° 6.841.601. En esta aplicación, los polímeros de la presente invención permitirían la fabricación de elementos de membrana con buena resistencia en húmedo y no necesitarían refuerzo. Esto podría simplificar la construcción de dispositivos de recuperación de energía de membrana. Material impermeabilizante para viviendas, tal como TYVEK® suministrado por DuPont, se utiliza actualmente en la construcción de viviendas para evitar que el viento y la meteorología penetren el exterior de la casa. En algunos ambientes, esta tecnología no permite suficiente transporte de vapor de agua a través de las paredes de la casa con el resultado de que se desarrolla el crecimiento de hongos en las paredes de la vivienda. Un montaje preparado a partir de los polímeros de la presente invención podría proporcionar igualmente buenos resultados de barrera, con la ventaja de permitir una extracción efectiva del vapor de agua de las paredes de la casa. De forma similar, hay necesidad de un material de respaldo para moquetas que permita el transporte del vapor de agua. Esta necesidad es crítica en las viviendas que usan construcción de losa de hormigón donde el flujo de agua a través del hormigón puede ser importante en periodos de elevada humedad o excesivas lluvias. Si el respaldo de la moqueta no transporta el vapor de agua a una velocidad uniforme, la acumulación de agua condensada entre el reverso de la moqueta y la superficie de la losa puede ser problemática. Las moquetas respaldadas con una capa de polímero basada en los polímeros de la presente invención podrían salvar este problema.

Los polímeros sulfonados de la presente invención también pueden ser usados como materiales retardantes de llama - particularmente para pulverizar un artículo inflamable en el trayecto de un incendio progresando. Dichos polímeros sulfonados pueden ser un excelente "portador" para materiales retardantes de inflamación convencionales, que tienden a no ser compatibles con los polímeros hidrocarbonados convencionales.

Además, los copolímeros en bloque sulfonados de la invención también se pueden usar como una membrana para captar humedad del medio ambiente. En consecuencia, dichas membranas se pueden usar para recoger agua de la atmósfera en una situación donde no hay un fácil suministro de agua de calidad decente.

También, los copolímeros de la presente invención pueden ser combinados con otros componentes que no afecten adversamente las propiedades del copolímero. Los copolímeros en bloque de la presente invención pueden ser mezclados con una gran variedad de otros polímeros, incluidos polímeros olefínicos, polímeros de estireno, resinas adhesivas, polímeros hidrófilos y resinas termoplásticas técnicas, con polímeros líquidos como líquidos iónicos, aceites naturales, fragancias, y con cargas tales como nanoarcillas, nanotubos de carbono, fullerenos y cargas tradicionales tales como talcos, sílice y similares.

Además, los polímeros sulfonados de la presente invención pueden ser mezclados con copolímeros en bloque estireno / dieno y estireno / dieno hidrogenado convencionales, tales como los copolímeros en bloque de estireno disponibles en

Kraton Polymers LLC. Estos copolímeros en bloque de estireno incluyen copolímeros en bloque lineales S-B-S, S-I-S, S-EB-S, S-EP-S. También incluidos están los copolímeros en bloque radiales basados en estireno junto con isopreno y/o butadieno y copolímeros en bloque radiales hidrogenados de forma selectiva.

5 Los polímeros olefínicos incluyen, por ejemplo, homopolímeros de etileno, copolímeros etileno / alfa olefinas, homopolímeros de propileno, copolímeros propileno / alfa olefinas, polipropileno de alta resistencia al impacto, homopolímeros de butileno, copolímeros butileno / alfa olefina, y otros copolímeros o interpolímeros alfa olefina. Las poliolefinas representativas incluyen, por ejemplo, pero no están limitadas a, polímeros de etileno sustancialmente lineales, polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados, polímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados, incluidos polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de ultra o muy baja densidad (ULDPE o VLDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad a alta presión (LDPE). Otros polímeros incluidos en la presente son copolímeros etileno / ácido acrílico (EEA), ionómeros etileno / ácido metacrílico (EMAA), copolímeros etileno / acetato de vinilo (EVA), copolímeros etileno / alcohol vinílico (EVOH), copolímeros etileno/olefina cíclica, homopolímeros y copolímeros de polipropileno, copolímeros propileno/estireno, copolímeros etileno/propileno, polibutileno, interpolímeros etileno monóxido de carbono (por ejemplo, copolímero etileno / monóxido de carbono (ECO), terpolímero etileno / ácido acrílico / monóxido de carbono y similares). Aun otros polímeros incluidos en la presente son cloruro de polivinilo (PVC) y mezclas de PVC con otros materiales.

20 Los polímeros de estireno incluyen, por ejemplo, poliestireno cristal, poliestireno de alta resistencia al impacto, poliestireno de media resistencia al impacto, copolímeros estireno / acrilonitrilo, polímeros estireno / acrilonitrilo / butadieno (ABS), poliestireno sindiotáctico, copolímeros poliestireno y estireno / olefina sulfonados. Copolímeros estireno / olefina representativos son sustancialmente copolímeros etileno / estireno aleatorios, preferiblemente conteniendo al menos 20, más preferiblemente igual a o superior al 25 por ciento en peso de estireno monómero copolimerizado.

25 Para los fines de la especificación y las reivindicaciones, el término "resina termoplástica técnica" comprende los varios polímeros tales como, por ejemplo, poliéster termoplástico, poliuretano termoplástico, poli(aril éter) y poli (aril sulfona), policarbonato, resina acetal, poliamida, termoplástico halogenado, resina de barrera nitrilo, copolímeros poli(metacrilato de metilo) y olefina cíclica, y otros definidos en la Patente U.S. N° 4.107.131, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia.

30 Las resinas adhesivas incluyen resinas compatibles con bloque de poliestireno y resinas compatibles con midblock. La resina compatible con bloque de poliestireno puede ser seleccionada del grupo de resina cumarona-indeno, resina poliindeno, resina poli(metilindeno), resina poliestireno, resina viniltolueno-alfametilestireno, resina alfa-metilestireno y éter polifenileno, en particular poli(éter 2,6-dimetil-1,4-fenileno). Dichas resinas se venden, por ejemplo, bajo las marcas comerciales "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" y "PICCOTEX". Resinas compatibles con el bloque hidrogenado (interior) pueden ser seleccionadas del grupo consistente en resinas hidrocarbonadas C5 compatibles, resinas hidrocarbonadas C5 hidrogenadas, resinas C5 estirenadas, resinas C5/C9, resinas terpénicas estirenadas, resinas hidrocarbonadas C9 totalmente hidrogenadas o parcialmente hidrogenadas, ésteres de rosina, derivados de rosinas y mezclas de los mismos. Estas resinas se venden, por ejemplo, bajo las marcas comerciales "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ" y "ARKON".

40 Los polímeros hidrófilos incluyen bases poliméricas que están caracterizadas por tener un par de electrones disponibles. Ejemplos de dichas bases incluyen aminas poliméricas tales como polietilenamina, polivinilamina, polialilamina, polivinilpirideno, y similares; análogos poliméricos de materiales que contienen nitrógeno tales como poli(acrilamida), poli(acrilonitrilo), nylon, ABS, poliuretanos y similares; análogos poliméricos de compuestos que contienen oxígeno tales como éteres, ésteres y alcoholes poliméricos; e interacciones ácido-base de puentes de hidrógeno cuando se combinan con glicoles tales como polietilenglicol, y polipropilenglicol, y similares, politetrahydrofurano, ésteres (incluyendo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliésteres alifáticos, y similares), y alcoholes (incluyendo alcohol polivinílico), polisacáridos, y almidones. Otros polímeros hidrófilos que se pueden utilizar incluyen poliestireno sulfonado. Líquidos hidrófilos tales como líquidos iónicos se pueden combinar con los polímeros de la presente invención para formar películas o geles conductores hinchados. Líquidos iónicos tales como los descritos en las Patentes U.S. 5.827.602 y 6.531.241 (cuyas descripciones se incorporan en la presente por referencia) podrían ser introducidos en los polímeros sulfonados, o por hinchamiento de una membrana previamente moldeada, o añadiendo al sistema disolvente antes de moldear una membrana, capa de película o fibra. Dicha combinación podría encontrar utilidad como membrana sólida permeable a electrolitos o agua.

Materiales ejemplo que se podrían usar como componentes adicionales, incluirían, sin limitación:

- 55
- 1) pigmentos, antioxidantes, estabilizantes, surfactantes, ceras, y promotores de flujo;
 - 2) partículas, cargas y aceites; y
 - 3) disolventes y otros materiales añadidos para mejorar la procesabilidad y manipulación de la composición.

5 Por lo que respecta a los pigmentos, antioxidantes, estabilizantes, surfactantes, ceras y promotores de flujo, estos componentes, cuando se utilizan en combinaciones con los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención, pueden ser incluidos en cantidades hasta e incluyendo el 10%, es decir, de 0 a 10%, basándose en el peso total de la composición. Cuando están presentes uno o más de estos componentes, pueden estar presentes en una cantidad desde alrededor del 0,001 a alrededor del 5%, y aun más preferiblemente desde alrededor del 0,001 a alrededor del 1%.

Por lo que respecta a partículas, cargas y aceites, dichos componentes pueden estar presentes en una cantidad hasta e incluyendo el 50%, de 0 a 50%, basándose en el peso total de la composición. Cuando están presentes uno o más de estos componentes, pueden estar presentes en una cantidad desde alrededor de 5 a alrededor de 50%, preferiblemente desde alrededor del 7 a alrededor del 50%.

10 Los versados en la técnica reconocerán que la cantidad de disolventes y otros materiales añadidos para mejorar la procesabilidad y la manipulación de la composición dependerá, en muchos casos, de la composición particular formulada, así como del disolvente y/u otro material añadido. Típicamente dicha cantidad no sobrepasará el 50%, basándose en el peso total de la composición.

15 Los copolímeros en bloque sulfonados de la presente invención se pueden usar para preparar cualquiera de los artículos indicados anteriormente y, en muchos casos, adoptarán cualquier número de formas tales como en forma de una película, plancha, recubrimiento, banda, tira, perfil, moldura, espuma, cinta, tela, hebra, filamento, listón, fibra, pluralidad de fibras o malla fibrosa. Dichos artículos pueden ser conformados por una variedad de procesos tales como por ejemplo colado, moldeo por inyección, sobremoldeo, inmersión, extrusión (cuando el copolímero en bloque está en forma neutralizada), rotomoldeo, moldeo en hueco, hilado de fibra (tales como electrohilado cuando el copolímero en bloque está en forma neutralizada), fabricación de película, pintado o espumado.

20 Los solicitantes reivindican adicionalmente un método para variar las propiedades de transporte de una película moldeada de los copolímeros en bloque de la presente invención. Usando una mezcla de disolventes que incluye dos o más disolventes seleccionados de disolventes polares y disolventes no polares, es posible obtener diferentes estructuras que demuestran diferentes mecanismos de almacenar agua. Esto, a su vez, permite el uso de los copolímeros en bloque de la presente invención para ajustar las propiedades de transporte para usos particulares, utilizando una sola clase de copolímeros en bloque, es decir, los copolímeros en bloque de la presente invención. Preferiblemente, los disolventes polares utilizados en el método de la presente invención son seleccionados de agua, alcoholes que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; éteres que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, incluidos éteres cíclicos; ésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido sulfúrico, amidas, ácidos carboxílicos, anhídridos, sulfóxidos, nitrilos, y cetonas que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, incluidas las cetonas cíclicas. Más específicamente, los disolventes polares son seleccionados de metanol, etanol, propanol, isopropanol, éter dimetílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter dibutílico, furanos sustituidos y sin sustituir, oxetano, dimetilcetona, dietilcetona, metilcetona, tetrahidrofurano sustituido y sin sustituir, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, sulfato de metilo, sulfato de dimetilo, sulfuro de carbono, ácido fórmico, ácido acético, ácido sulfoacético, anhídrido acético, acetona, cresol, creosol, dimetilsulfóxido (DMSO), ciclohexanona, dimetilacetamida, dimetilformamida, acetonitrilo, agua y dioxano, siendo agua, tetrahidrofurano, metanol, etanol, ácido acético, ácido sulfoacético, sulfato de metilo, sulfato de dimetilo, e IPA los más preferibles de los disolventes polares.

30 Preferiblemente los disolventes no polares utilizados en el método de la presente invención son seleccionados de tolueno, benceno, xileno, mesitileno, hexanos, heptanos, octanos, ciclohexano, cloroformo, dicloroetano, diclorometano, tetracloruro de carbono, trietilbenceno, metilciclohexano, isopentano, y ciclopentano, siendo tolueno, ciclohexano, metilciclohexano, ciclopentano, hexanos, heptanos, isopentano, y dicloroetano los más preferibles de los disolventes no polares. Como se indicó, el método utiliza dos o más disolventes. Esto significa que se pueden usar dos, tres, cuatro o más disolventes seleccionados de disolventes polares solos, disolventes no polares solos o una combinación de disolventes polares y disolventes no polares. La proporción de los disolventes entre sí puede variar ampliamente. Por ejemplo, en mezclas disolventes que tienen dos disolventes, la proporción puede variar desde 99,99 : 0,01 a 0,01 : 99,9. Las condiciones en las que se moldean las películas pueden variar. Preferiblemente, las películas se moldearán en el aire, a una temperatura desde 10 °C a 200 °C, preferiblemente a temperatura ambiente y sobre la superficie desde la que película puede ser liberada fácilmente. De forma alternativa la solución de moldeo puede ser puesta en contacto con un no disolvente del polímero, eliminando con ello el disolvente y formando la película o el artículo sólido. De forma alternativa se puede preparar una tela revestida pasando la tela tejida o no tejida a través de una solución del polímero. El disolvente se puede eliminar luego por secado o por extracción, usando un no disolvente del polímero.

35 Los siguientes ejemplos están destinados solamente a ser ilustrativos, y no están destinados a ser, ni se debe interpretar como que limitan en cualquier forma el alcance de la presente invención

Disposición ilustrativa nº 1

Como el poliestireno se sulfona de forma selectiva en la posición para, los inventores conjeturaron que un poliestireno que tuviera un grupo alquilo bloqueando la posición para sería menos susceptible a la sulfonación; tendería a sulfonar más lentamente o incluso ser completamente resistente a la sulfonación. Para probar esta hipótesis, se llevó a cabo una

experiencia sobre una mezcla 50/50 (p/p) de poliestireno (48.200 Mn) y poli(para-ter-butilestireno) de alrededor de 22.000 Mn. La mezcla fue sulfonada, alcanzando un 30 % molar de los segmentos de poliestireno para sulfonar.

5 La mezcla de reacción de sulfonación completa se pasó directamente a través de alúmina dos veces para eliminar el material polimérico sulfonado. La solución polímero no absorbida fue secada posteriormente y el polímero resultante de color beis se extrajo con metanol para eliminar los reactivos de sulfonación. El polímero se volvió a secar a vacío. La mezcla sulfonada, sin absorber y la mezcla sin reaccionar original fueron analizadas por RMN ¹³C y RMN ¹H para determinar la cantidad de estireno y para-ter-butilestireno presentes (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis RMN del eluato para el polímero sin reaccionar.

Preparación de la muestra de polímero	Contenido en poliestireno (% en peso)	Poli-p-t-butilestireno (% en peso)	Método de análisis
Mezcla 50 / 50 antes de la sulfonación	49,3	50,7	RMN ¹ H
Mezcla 50 / 50 después de la sulfonación y cromatografía	6,2	93,8	RMN ¹ H
Mezcla 50 / 50 después de la sulfonación y cromatografía	7,0	93,0	RMN ¹³ C

10 Claramente, la reacción de sulfonación favorece los residuos de poliestireno sobre los residuos de poli-para-ter-butilestireno. En consecuencia, los bloques de polímero de para-ter-butilestireno son resistentes a la sulfonación y los bloques de polímero de estireno no sustituido son susceptibles a la sulfonación.

Disposición ilustrativa nº 2

En este ejemplo, hemos caracterizado varios polímeros antes de la sulfonación. Los copolímeros en bloque usados en los ejemplos de sulfonación se describen a continuación en la Tabla nº 2.

15 **Tabla 2 - Polímeros base**

Polímero ID	Tipo de polímero	PSC total (% en peso)	PSC bloque interior (% en peso)	ptBS Contenido (% en peso)	Pm aparente 2 brazos (kg/mol)	Mn (verdadero) 2 brazos (kg/mol)
EJEMPLOS DE COMPARACIÓN						
Aldrich-1	S-E/B-S	29	0	0	106	71
G-1	S-E/B-S	30	0	0	80	54
G-2	S-E/B-S	30	0	0	112	71
A-1	S-S/EB-S	38	25	0	147	105
A-2	S-S/E/B-S	66	50	0	233	197
A-3	S-S/E/B-S	64	49	0	136	107
EJEMPLOS DE LA INVENCION						
T-1	(ptBS-S/E/B) _n	31	50	42	167	188
T-2	(ptBS-S/E/B) _n	40	50	22	132	126
T-2.1	(ptBS-S/E/B) _n	22	36	47	102	100
T-3	(ptBS/S-S/E/B) _n	42	50	22	145	137
T-4	(ptBS-S) _n	67	100	33	142	170
T-5	(ptBS-S) _n	68	100	32	174	212

Polímero ID	Tipo de polímero	PSC total (% en peso)	PSC bloque interior (% en peso)	ptBS Contenido (% en peso)	Pm aparente 2 brazos (kg/mol)	Mn (verdadero) 2 brazos (kg/mol)
P-1	(pMS-S)n	67	100	0	124	132
E-1	(PE-S)n	67	100	0	180	153
TS-1	(ptBS-EB-S)n	34	63	34	96	85
TS-2	(ptBS-EB-S)n	42	73	43	67	75
TS-3	(ptBS-EB-S)n	35	60	36	91	79
TS-4	(ptBS-EB-S)n	41	70	45	61	68

Donde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-ter-butilestireno, E/B es polibutadieno hidrogenado, pMS = p-metilestireno y PE = polibutadieno hidrogenado de bajo contenido en vinilo (alrededor del 10% adición 1-2), para los polímeros (ptBS-EB-S)x E/B-S fue considerado el bloque interior a efectos del cálculo del "Bloque interior PSC (%), "Pm aparente 2 brazos (kg/mol)" es el peso molecular del componente tribloque lineal (2 brazos para los polímeros acoplados) de la mezcla producto medido por CPG (calibrado con poliestireno), "Mn (verdadero) 2 brazos (kg/mol)" es el valor del PM aparente que ha sido ajustado para estimar el PM real del copolímero tribloque usando los siguientes factores (ajustado basándose en el PM del monómero) para ajustar el peso molecular equivalente del poliestireno a los valores verdaderos del PM: para el poliestireno, multiplicar el PM aparente por el % en peso del poliestireno por 1,0; para el polibutadieno hidrogenado (E/B), multiplicar el PM aparente por el % en peso del polibutadieno hidrogenado por 0,54; para el ptBS, multiplicar el PM aparente por el % en peso del poli-para-ter-butilestireno por 1,6 y para el pMS, multiplicar el PM aparente por el % en peso del para-metilestireno por 1,2. Se usó "Aldrich-1" adquirido en Aldrich Chemical Company (Referencia del producto 448885).

La información proporcionada por la Muestra Aldrich-1 indicó que era un copolímero tribloque S-B-S sulfonado, hidrogenado de forma selectiva. Los polímeros indicados G-1 y G-2 son copolímeros tribloque S-B-S hidrogenados de forma selectiva, disponibles en Kraton Polymers. Los polímeros etiquetados A-1, A-2 y A-3 son copolímeros tribloque ABA hidrogenados de forma selectiva donde los bloques A son bloques de polímero estireno y el bloque B, antes de la hidrogenación, es un copolímero en bloque de estireno y butadieno de distribución controlada, fabricado con arreglo al proceso descrito en la Solicitud de Patente Publicada U.S. N° 2003/0176582. La hidrogenación usando el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente Publicada indicada anteriormente suministró los Polímeros A-1, A-2 y A-3.

Los polímeros etiquetados T-1, T-2 y T-2.1 son copolímeros en bloque (A-B)nX hidrogenados de forma selectiva donde el bloque A es un bloque de polímero de para-ter-butilestireno que se encontró que era resistente a la sulfonación y el bloque B es un bloque de butadieno y estireno de distribución controlada que se encontró que era susceptible a la sulfonación. Estos tres polímeros fueron preparados usando esencialmente el mismo proceso pero cantidades ligeramente diferentes de los diversos monómeros. El bloque A fue preparado por polimerización aniónica de p-t-butilestireno (ptBS) en ciclohexano (alrededor de 40 °C) usando s-BuLi como iniciador. La solución de poli-p-t-butilestireno viviente en ciclohexano fue combinada con el agente de control de la distribución (éter dietílico (DEE), 6% en peso). Usando el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente Publicada U.S. N° 2003/0176582, un segmento de polímero de distribución controlada de estireno en butadieno fue polimerizado sobre el segmento terminal de poli-p-t-butilestireno. El copolímero dibloque resultante fue acoplado usando metiltrimetoxisilano (Si/Li = 0,45/1 (mol/mol)). El polímero acoplado era un copolímero tribloque A-B-A en su mayoría lineal. La hidrogenación usando un método Co2+/trietilaluminio proporcionó los polímeros descritos en la Tabla 2.

El polímero etiquetado T-3 es similar al T-2, excepto que el bloque A es un copolímero en bloque aleatorio de estireno no sustituido y p-t-butilestireno. Este polímero fue preparado por un proceso similar con la excepción de que se usó una mezcla de p-t-butilestireno y estireno (90/10 (peso/peso)) en la polimerización aniónica del copolímero en bloque A. El resto de la síntesis fue como se describió para la preparación de T-2. Nuevamente se obtuvo un polímero copolímero tribloque en su mayoría lineal. Como más del 97% del estireno monómero no sustituido estaba en el bloque B del copolímero, los bloques A fueron resistentes a la sulfonación y los bloques B fueron susceptibles a la sulfonación.

Los polímeros etiquetados T-4 y T-5 son copolímeros en bloque no hidrogenados (A-B)nX donde el bloque A es un bloque de polímero de para-ter-butilestireno y el bloque B es un bloque de polímero de estireno no sustituido. En la preparación de T-4 y T-5, la polimerización aniónica del p-t-butilestireno en ciclohexano fue iniciada usando s-BuLi proporcionando un bloque A que tiene un peso molecular estimado de alrededor de 26.000 g/mol. La solución de poli-p-

t-butilestireno viviente en ciclohexano fue tratada con estireno monómero. La polimerización resultante proporcionó un copolímero dibloque viviente que tiene un bloque B compuesto solamente de poliestireno. La solución polímero viviente fue acoplada usando tetrametoxisilano (Si/Li = 0,40/1 (mol/mol)). Se obtuvo una mezcla de polímeros acoplados ramificados (componente principal) y lineales. Como los segmentos interiores de estos polímeros contenían solamente poliestireno y los segmentos terminales contenían solamente poli-p-t-butilestireno, los segmentos interiores de estos polímeros fueron mucho más susceptibles a la sulfonación que lo fueron los segmentos terminales.

El polímero etiquetado P-1 es un copolímero en bloque no hidrogenado (A-B)_nX, copolímero en bloque donde el bloque A es un bloque de polímero de para-metilestireno y el bloque B es un bloque de polímero de estireno no sustituido. En la preparación de P-1, la polimerización aniónica del p-metilestireno (usado tal cual se recibió de Deltech) en ciclohexano fue iniciada usando s-BuLi. La polimerización fue controlada a lo largo del intervalo de temperatura de 30 °C a 65 °C proporcionando un bloque A que tiene un PM (equivalente estireno) de 20.100. La solución de poli-p-metilestireno viviente en ciclohexano fue tratada con estireno monómero (50 °C). La polimerización resultante rindió un copolímero dibloque viviente (PM equivalente estireno = 60.200) que tiene un bloque B compuesto solamente de poliestireno. La solución polímero viviente fue acoplada usando tetrametoxisilano (Si/Li = 0,53/1 (mol/mol)). Se obtuvo una mezcla de polímeros ramificados (componente minoritario) y lineales acoplados. Como los segmentos interiores de estos polímeros contenían solamente poliestireno y los segmentos terminales contenían solamente poli-p-metilestireno, se podría esperar que los segmentos interiores de estos polímeros fueran mucho más susceptibles a la sulfonación que lo fueran los segmentos terminales.

El polímero etiquetado E-1 es un copolímero en bloque hidrogenado de forma selectiva (A-B)_nX donde el bloque A es un bloque polibutadieno hidrogenado de contenido bajo en vinilo similar al polietileno semicristalino, que se encontró que era resistente a la sulfonación y el bloque B es poliestireno que se encontró que era susceptible a la sulfonación. El bloque A fue preparado por polimerización aniónica de 1,3-butadieno en ciclohexano a lo largo de un intervalo de temperatura de 30 °C a 60 °C usando s-BuLi como iniciador. La polimerización tardó un poco más de una hora para completarse. Una alícuota de la solución polímero viviente se detuvo por adición de MeOH y se analizó usando una técnica de RMN-H. Solamente el 9% del butadieno se había polimerizado por adición 1,2 (adición vinílica). El polibutadieno viviente de contenido bajo en vinilo en solución de ciclohexano se hizo reaccionar con estireno (50 °C, alrededor de media hora) para preparar el bloque B. El copolímero dibloque viviente resultante fue acoplado usando tetrametoxisilano (Si/Li = 0,52/1 (mol/mol)). Se permitió que la reacción de acoplamiento transcurriera por la noche a 70 °C. El polímero acoplado era un copolímero tribloque A-B-A en su mayoría lineal. La hidrogenación (70 °C, 650 psig, alrededor de 2 h) usando un método estándar Co²⁺/trietilaluminio (30 ppm Co) proporcionó el polímero descrito en la Tabla 2. Una alícuota de la solución polímero fue secada para eliminar el disolvente. El polímero seco fue fácilmente moldeado por compresión a 200 °C (muy por encima del punto de fusión de los bloques A semicristalinos) en una película delgada; esto fue una demostración de la naturaleza termoplástica del copolímero en bloque.

El polímero etiquetado TS-1 es un copolímero en bloque hidrogenado de forma selectiva (A-D-B)_nX donde el bloque A es un bloque de polímero de para-ter-butilestireno y el bloque B es un bloque de polímero de estireno no sustituido. El bloque etiquetado D es butadieno hidrogenado y X es un residuo del agente de acoplamiento conteniendo silicio. En la preparación de TS-1, la polimerización aniónica de p-t-butilestireno en ciclohexano fue iniciada usando s-BuLi proporcionando un bloque A que tiene un peso molecular estimado de alrededor de 22.000 g/mol. Se añadió éter dietílico (6% en peso de la solución total) a la solución de poli-p-t-butilestireno viviente (ptBS-Li) en ciclohexano. La solución modificada por el éter fue tratada con suficiente butadieno para proporcionar un segundo segmento con un peso molecular de 28.000 g/mol (ptBS-Bd-Li). El segmento polibutadieno tenía un contenido de adición 1,2 del 40% en peso. La solución del copolímero dibloque viviente (ptBS-Bd-Li) fue tratada con estireno monómero. La polimerización resultante rindió un copolímero tribloque viviente (ptBS-Bd-S-Li) que tiene un tercer bloque compuesto solamente de poliestireno (bloque S PM = 25.000 g/mol). La solución polímero viviente fue acoplada usando tetrametoxisilano (Si/Li = 0,41/1 (mol/mol)). Se obtuvo una mezcla de polímeros ramificados acoplados, ((ptBS-Bd-S)₃) (componente principal) y lineales ((ptBS-Bd-S)₂). La hidrogenación usando el método descrito anteriormente para T-1 y T-2 eliminó la insaturación C=C en la porción butadieno del copolímero pentabloque proporcionando el copolímero en bloque (A-D-B)_nX deseado. Como el segmento interior de estos polímeros contenía solamente poliestireno y los segmentos terminales contenían solamente poli-p-t-butilestireno, los segmentos interiores de estos polímeros fueron mucho más susceptibles a la sulfonación que lo fueron los segmentos terminales. El segmento Bd hidrogenado, un copolímero E/B, fue resistente a la sulfonación y actuó como un bloque separador endurecedor entre los extremos terminales de poli-p-t-butilestireno y el segmento central poliestireno sulfonado. Los polímeros TS-2, TS-3, y TS-4 se prepararon usando los métodos descritos anteriormente para la preparación del polímero TS-1 pero usando diferentes cantidades de los monómeros para proporcionar los materiales descritos en la Tabla 2.

55 **Disposición ilustrativa nº 3**

Los polímeros descritos en la Disposición ilustrativa nº 2 fueron sulfonados con arreglo al procedimiento de la presente invención.

En una experiencia representativa, un copolímero tribloque elastómero, polímero etiquetado T-2 de la Tabla 2, que tiene segmentos terminales resistentes a la sulfonación y un segmento interior susceptible a la sulfonación, fue tratado con sulfato de acetilo, un agente de sulfonación. El copolímero tribloque que tiene segmentos terminales de poli-t-butilestireno (ptBS) y un segmento interior sintetizado por hidrogenación selectiva de un copolímero de butadieno (Bd) y

5 estireno (S) (S/E/B) que tiene una distribución controlada de los dos monómeros, ptBS-S/E/B-ptBS (20 g), se disolvió en 1,2-dicloroetano (DCE) (400 mL) y la solución se calentó a 43 °C. El sulfato de acetilo reactivo fue preparado en un recipiente aparte combinando una solución de anhídrido acético (AcOAc) fría (baño de hielo) (10,85 g, 0,106 mol) en DCE (40 mL) con ácido sulfúrico frío (6,52 g, 0,067 mol). La solución de sulfato de acetilo fría se añadió con agitación al polímero en DCE. Las condiciones de sulfonación se mantuvieron durante 4,5 h. El copolímero tribloque, que había sido sulfonado de forma selectiva en el segmento interior, fue aislado del agua hirviendo, lavado con un exceso de agua (hasta que el agua de lavado tuvo pH neutro), y fue secado a vacío. Una alícuota del polímero sulfonado de forma selectiva seco (2,34 g) se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (THF) y metanol (MeOH) (5/1 (v/v)) y la función ácido sulfónico unida al polímero fue valorada a punto final azul de timol usando una solución de hidróxido sódico (OHNa) (0,245 N) en metanol/agua (80/20 (p/p)). Este análisis encontró que el 33,6 % molar de los sitios poliestireno en el copolímero en bloque habían sido sulfonados.

En la Tabla 3, los polímeros etiquetados T-1, T-3, TS-1, TS-2, TS-3 y TS-4 fueron sulfonados usando esencialmente la misma técnica. Las cantidades de reactivos usadas en las experiencias posteriores fueron ligeramente diferentes lo que dio lugar a niveles de sulfonación ligeramente diferentes (mmol de sulfonato/g de polímero).

15 En una experiencia relacionada, un copolímero tribloque plástico que tiene segmentos terminales resistentes a la sulfonación y un segmento interior susceptible a la sulfonación fue sulfonado con sulfato de acetilo. Un copolímero tribloque que tiene segmentos terminales de poli-p-t-butilestireno (ptBS) y un segmento interior de poliestireno (S), ptBS-S-ptBS (etiquetado polímero T-4.1, Tabla 2) (20 g), se disolvió en 1,2-dicloroetano (DCE) (500 g) y la solución se calentó a 49 °C. El sulfato de acetilo reactivo fue preparado en un recipiente aparte combinando una solución de anhídrido acético (AcOAc) fría (baño de hielo) (18 g, 0,18 mol) en DCE (20-30 mL) con ácido sulfúrico (10,4 g, 0,11 mol). La solución de sulfato de acetilo fría se añadió con agitación al polímero disuelto en DCE. Las condiciones de sulfonación se mantuvieron durante 4,1 h. El copolímero tribloque, que había sido sulfonado de forma selectiva en el segmento interior, fue aislado por coagulación en un exceso de agua, lavado con agua para eliminar los residuos ácidos que no estaban ligados al polímero (hasta que el agua de lavado tuvo pH neutro), y fue secado a vacío. Una alícuota del polímero sulfonado de forma selectiva seco (1,04 g) se disolvió en una mezcla de tolueno y metanol (MeOH) (1/2 (v/v)) y la función ácido sulfónico unida al polímero fue valorada a punto final azul de timol usando una solución de hidróxido sódico (OHNa) (0,10 N) en metanol/agua (80/20 (p/p)). Este análisis encontró que el 37 % molar de los sitios poliestireno en el bloque interior del copolímero habían sido sulfonados.

Este procedimiento se repitió varias veces usando cantidades algo diferentes del reactivo sulfonador proporcionando los datos expuestos en la Tabla 3.

En una experiencia estrechamente relacionada, un copolímero tribloque plástico que tiene segmentos terminales de poli-p-metilestireno (pMS) y un segmento interior de poliestireno (S), pMS-S-pMS (etiquetado polímero P-1, Tabla 2) (20 g), se disolvió en 1,2-dicloroetano (DCE) (511 g) y la solución se calentó a 55 °C. El sulfato de acetilo reactivo fue preparado en un recipiente aparte combinando una solución de anhídrido acético (AcOAc) (20 g, 0,20 moles) en DCE (10 g) con ácido sulfúrico frío (12,2 g, 0,12 moles). La solución de sulfato de acetilo fría se añadió con agitación al polímero disuelto en DCE. Las condiciones de sulfonación se mantuvieron durante 4 h. El copolímero tribloque, que había sido sulfonado de forma selectiva en el segmento interior, fue aislado por coagulación en un exceso de agua, lavado con agua para eliminar los residuos ácidos que no estaban ligados al polímero (hasta que el agua de lavado tuvo pH neutro), y fue secado a vacío. Una alícuota del polímero sulfonado de forma selectiva seco (1,0 g) se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano y MeOH (2/1 (v/v)) y la función ácido sulfónico unida al polímero fue valorada a punto final azul de timol usando una solución de hidróxido sódico (OHNa) (0,135 N) en metanol/agua (80/20 (p/p)). Se podría esperar que alrededor del 35 % molar de los sitios poliestireno en el bloque interior del copolímero hubieran sido sulfonados.

45 Un copolímero tribloque plástico que tiene segmentos terminales análogos al polietileno (polibutadieno hidrogenado, contenido bajo en vinilo) y un segmento interior de poliestireno (S), PE-S-PE (etiquetado polímero E-1, Tabla 2) (20 g), se dispersó en 1,2- dicloroetano (DCE) (500 g) y la solución se calentó a 65 °C. El sulfato de acetilo reactivo fue preparado en un recipiente aparte combinando una solución de anhídrido acético (AcOAc) fría (20 g, 0,19 mol) en DCE (20 mL) con ácido sulfúrico (12,6 g, 0,13 mol). La solución de sulfato de acetilo fría se añadió con agitación a la suspensión de polímero en DCE. Las condiciones de sulfonación se mantuvieron durante 4 h. El copolímero tribloque, que había sido sulfonado de forma selectiva en el segmento interior, se aisló decantando el reactivo de sulfonación agotado y el DCE, se lavó con agua para eliminar los residuos ácidos que no estaban ligados al polímero (hasta que el agua de lavado tuvo pH neutro) y se secó a vacío. Una alícuota del polímero sulfonado de forma selectiva seco se calentó en presencia de xileno pero no se disolvió. Esto fue considerado una evidencia en apoyo de que los sitios poliestireno en el bloque interior del copolímero habían sido sulfonados. De forma similar, el polímero ya no pudo ser moldeado por compresión como consecuencia de las fuertes interacciones de los sustituyentes -SO₃H presentes en el bloque B del copolímero.

Tabla 3 - Análisis de Polímeros sulfonados

ID del polímero	Tipo de polímero	Nivel de sulfonación	
		-SO ₃ H/polímero (mmol/g)	-SO ₃ H/Estireno (% molar sobre el contenido de estireno de polímero)
EJEMPLOS DE COMPARACIÓN			
Aldrich-1	S-E/B-S	1,3 a 1,6	45 a 55
G-1	S-E/B-S	0,9	30
G2	S-E/B-S	0,80	27
A-1	S-S/EB-S	0,6	17
A-1.1	S-S/EB-S	1,1	31
A-2	S-S/EB-S	1,6	25
A-2	S-S/EB-S	1,9	29
A-3	S-S/EB-S	23	38
EJEMPLOS DE LA INVENCION			
T-1	(ptBS-S/E/B)n	1,0	35
T-2	(ptBS-S/EB)n	1,3	34
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	1,5	47
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	1,0	32
T-2.1	(ptBS-S/EB)n	1,5	47
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	1,4	46
T-3	(ptBS/S-S/E/B)n	1,2	28
T-4	(ptBS-S)n	0,7	9
T-4.1	(ptBS-S)n	2,8	37
T-4	(ptBS-S)n	2,0	27
T-4	(ptBS-S)n	2,0	27
EJEMPLOS DE LA INVENCION			
T-4	(ptBS-S)n	2,3	31
T-5	(ptBS-S)n	2,4	37
T-5	(ptBS-S)n	1,8	27
T-5	(PtBS-S)n	3,2	50
T-5	(ptBS-S)n	1,5	23,8
TS-1	(ptBS-E/B-S)n	1,5	47
TS-1.1	(ptBS-EB-S)n	1,8	58
TS-2	(ptBS-E/B-S)n	2,5	64
TS-2.1	(ptBS-EB-S)n	1,8	46
P-1	(pMS-S)n	2,2	35
E-1	(PE-S)n	NA	NA

Donde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-ter-butilestireno y E/B es polibutadieno hidrogenado, los polímeros de partida están descritos en la Tabla 2. "Aldrich-1" fue usado tal cual se compró en Aldrich Chemical Company (Referencia del producto 448885); funcionalidad como se define en la HDSM. "NA" significa no analizado.

5 Usando la técnica de sulfonación descrita anteriormente, una amplia gama de polímeros ha sido sulfonada de forma selectiva en el segmento interior de los copolímeros en bloque A-B-A. Los niveles de sulfonación han variado desde alrededor de 0,6 a alrededor de 2,8 mmol de función sulfonato por gramo de polímero, para los polímeros de la presente invención (Polímeros T-1, T-2, T-3, T-4, y P-1). Los polímeros del ejemplo comparativo que han sido sulfonados en los bloques terminales (Aldrich-1 y G-1 que solamente tienen grupos estireno en los bloques A) o que han sido sulfonados indiscriminadamente en todos los bloques del copolímero (Polímeros A-1 y A-2 que tienen grupos estireno reactivos en ambos bloques A y B), usando la técnica de sulfonación descrita anteriormente, tenían niveles de funcionalidad distribuidos a lo largo de este mismo rango. Todos estos polímeros fueron realizados en la síntesis de membranas.

Disposición ilustrativa nº 4

15 Los copolímeros en bloque sulfonados fueron moldeados en el aire, a temperatura ambiente, a partir de disolvente (las mezclas contenían cantidades variables de tetrahidrofurano (THF), metanol (MeOA) y tolueno (MeBz), (estando ajustadas las proporciones para adecuarse a las propiedades de solubilidad de los copolímeros en bloque sulfonados) sobre una superficie de lámina recubierta de Teflón. Las películas resultantes se ensayaron tal cual se moldearon (datos etiquetados "Seco"). Especímenes de ensayo fueron troquelados a partir de estas membranas usando un troquel Mini-D. El ensayo de tracción fue con arreglo a ASTM D412. Los datos indicados representan los promedios de los resultados de 3 a 5 muestras ensayadas dependiendo de la variabilidad de los resultados de la muestra y de la cantidad de muestra disponible.

25 En una experiencia representativa, una alícuota de un copolímero tribloque A-B-A que había sido sulfonado de forma selectiva en el bloque B elastómero, Polímero T-2 en la Tabla 3, se disolvió en una mezcla de THF/MeOH y la solución fue moldeada sobre una superficie de lámina recubierta de Teflón. Se prepararon varias muestras de la membrana para el ensayo de tracción (troquel Mini-D). Las muestras "secas" obtuvieron valores de resistencia de tracción a la rotura de 4410 psi (promedio) con un alargamiento del 290%. Claramente éstas eran películas elásticas resistentes. Varias de las muestras de ensayo troqueladas de la misma película fueron equilibradas en agua (durante un día) antes del ensayo y se utilizó la máquina de ensayos de tracción de tal forma que las muestras pudieron ser estiradas aunque estuvieran totalmente sumergidas bajo el agua (datos etiquetados "Húmedo" en la Tabla 4). En promedio, las muestras húmedas tuvieron una resistencia a la rotura por tracción, bajo el agua, de 1790 psi con alargamiento a la rotura del 280%. Incluso en el estado húmedo, esta membrana era resistente y muy elástica. Sorprendentemente, este copolímero tribloque que había sido sulfonado de forma selectiva en el segmento interior, había conservado, estando totalmente hidratado, más del 40% de la resistencia del polímero análogo cuando se ensayó en estado seco; el polímero húmedo tenía esencialmente el mismo alargamiento a la rotura que se había observado cuando se ensayó en estado seco. Se preparó una membrana elastómera que tiene excelente resistencia y propiedades de alargamiento en húmedo moldeando con disolvente un polímero de la presente invención.

Como se muestra en la Tabla 4, los aductos sulfonados de los Polímeros T-1, T-3, T-2.1, y TS-1, disposiciones ilustrativas de la presente invención, proporcionaron membranas con excepcional resistencia y elasticidad en húmedo.

40 A diferencia de los sorprendentes resultados obtenidos con los polímeros de la invención como se describió anteriormente, películas moldeadas a partir de los polímeros comparativos ejemplo, los polímeros sulfonados de forma selectiva en los bloques terminales (Aldrich 1) y los polímeros no sulfonados de forma selectiva en todos los segmentos (los aductos sulfonados de los Polímeros A-1:1 y A-2), tuvieron bajas resistencias a la tracción en húmedo. En el ejemplo que emplea el polímero Aldrich 1, las películas ensayadas húmedas fueron demasiado débiles para dar una respuesta detectable en el ensayo de tracción. Con las excepciones de las experiencias con los Polímeros A-1 y G-1, las películas procedentes de los polímeros comparativos ejemplo habían perdido casi toda (intervalo del 80 al 100% de pérdida de resistencia a la tracción) su resistencia cuando se ensayaron en el estado húmedo en comparación con las propiedades medidas en las muestras ensayadas cuando estaban secas. Claramente, las películas preparadas a partir de copolímeros en bloque sulfonados que tienen estas estructuras, se verán desfavorecidas en aplicaciones donde las membranas estén húmedas.

50 Como se mostrará posteriormente, el polímero G-1 y el polímero A-1 no fueron suficientemente sulfonados para tener propiedades de transporte de agua efectivas. Aunque estos polímeros presentaron resultados aceptables en el ensayo de tracción en húmedo, no fueron sulfonados a un nivel suficiente para proporcionar membranas semipermeables efectivas.

55 Una alícuota de un copolímero en bloque A-B-A que tiene solamente bloques plásticos (segmentos terminales poli-p-t-butilestireno y un segmento interior poliestireno), que había sido sulfonado de forma selectiva en el segmento interior poliestireno, T-4, se disolvió en THF y la solución fue moldeada sobre una superficie de lámina recubierta de Teflón. Se prepararon varias muestras de la membrana resultante para el ensayo de tracción (troquel Mini-D). Las muestras "secas" obtuvieron un valor de resistencia a la tracción a la rotura de 1800 psi (promedio) a un alargamiento del 14%.

5 Este era un material muy plástico, que pasó por un episodio de fluencia con alargamiento y luego rotura. Varias de las muestras de ensayo troqueladas de la misma película fueron equilibradas en agua (durante un día) antes del ensayo y se utilizó la máquina de ensayos de tracción de tal forma que las muestras pudieron ser estiradas aunque estuvieran totalmente sumergidas bajo el agua (datos etiquetados "Húmedo" en la Tabla 4). En promedio, las muestras húmedas tuvieron una resistencia a la rotura por tracción, bajo el agua, de 640 psi con alargamiento a la rotura del 38%. En el estado húmedo, esta membrana era resistente y más flexible. Sorprendentemente, este copolímero tribloque que había sido sulfonado de forma selectiva en el segmento interior había conservado, estando totalmente hidratado, más del 30% de la resistencia del polímero análogo cuando se ensayó en estado seco; el polímero húmedo tenía un alargamiento a la rotura sustancialmente mejorado en comparación con el que se había observado cuando se ensayó en estado seco. La flexibilidad del polímero fue mejorada como una consecuencia de que el agua plastificó de forma selectiva la fase poliestireno sulfonado. Una membrana consistente y plástica que tiene buena resistencia en húmedo y mejorada tenacidad cuando está húmeda, fue preparada moldeando con disolvente un polímero de la presente invención. Este polímero fue preparado sulfonando de forma selectiva un copolímero tribloque plástico en el segmento interior. Las membranas derivadas del moldeo de un polímero sulfonado relacionado, T-5, proporcionaron incluso mejores resultados en el ensayo de tracción en húmedo (véanse las experiencias 91-57 y 91-74 en la Tabla 4). Como se ilustra por las membranas preparadas a partir de TS-2, la inserción de un corto segmento de goma entre los segmentos terminales resistentes a la sulfonación p-t-BS y el segmento interior S susceptible a la sulfonación proporcionó materiales sulfonados con resultados mecánicos en húmedo incluso mejores. Las propiedades mecánicas de estos materiales en estado seco también fueron bastante buenas (véanse los Polímeros TS-2 y TS-2.1 en la Tabla 4).

20 Como se muestra en la Tabla 4, los resultados de una membrana moldeada a partir de un copolímero tribloque plástico sulfonado de forma selectiva que tiene segmentos terminales de poli-para-metilestireno y un segmento central de poliestireno, fueron incluso más espectaculares. En estado seco, este polímero era tan frágil que una muestra de ensayo no pudo ser troquelada a partir de la membrana "seca" tal cual moldeada; el espécimen se destrozó en el troquelado. La película fue luego empapada en agua durante un día. Los especímenes de ensayo fueron troquelados fácilmente a partir de la película húmeda una vez el bloque poliestireno sulfonado hubo sido plastificado por el agua. El ensayo de tracción bajo el agua encontró que esta membrana de polímero tenía buena resistencia, 1800 psi de resistencia a la tracción a la rotura, y una tenacidad espectacularmente mejorada.

30 Para los resultados sobre las membranas preparadas a partir del copolímero tribloque A-B-A plástico, sulfonado de forma selectiva que tiene segmentos terminales de polietileno y un bloque interior de poliestireno, véanse los datos de la Tabla 4.

35 A partir de estos datos es ostensible que, cuando se usan en un ambiente húmedo, las membranas preparadas a partir de los copolímeros en bloque termoplásticos de la presente invención, que están sulfonados de forma selectiva en el bloque B, tendrán buenas propiedades de resistencia, tenacidad, y flexibilidad. Como nos imaginamos que muchas de las aplicaciones de los productos de la presente invención serán en ambientes húmedos, estos materiales serán sustancialmente ventajosos.

Tabla 4 - Propiedades de tracción de membranas moldeadas a partir de copolímeros en bloque sulfonados.

ID del polímero	Tipo de polímero	Resistencia a la tracción (psi)			Alargamiento a la tracción (%)		
		Húmedo	Seco	H/S	Húmedo	Seco	H/S
EJEMPLOS DE COMPARACIÓN							
Aldrich-1	S-E/B-S	0	780	0	0	650	0
G-1	S-E/B-S	650	1200	0,54	370	630	0,59
A-1	S-S/E/B-S	770	3770	0,20	540	830	0,65
A-1.1	S-S/E/B-S	460	3440	0,13	410	580	0,71
A-2	S-S/E/B-S	230	2950	0,08	140	230	0,61
EJEMPLOS DE COMPARACIÓN							
A-2	S-S/E/B-S	90	3150	0,03	60	310	0,19
A-3	S-S/E/B-S	1700	3360	0,51	300	230	1,3
EJEMPLOS DE LA INVENCION							
T-1	(ptBS-S/E/B)n	2366	3682	0,64	121	142	0,85

ID del polímero	Tipo de polímero	Resistencia a la tracción (psi)			Alargamiento a la tracción (%)		
		Húmedo	Seco	H/S	Húmedo	Seco	H/S
T-2	(ptBS-S/E/B)n	1790	4410	0,41	280	290	0,97
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	3300	3300	1,0	280	180	1,6
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	2430	3360	0,72	300	290	1,0
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	2050	3850	0,53	140	220	0,66
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	2270	4630	0,49	160	190	0,84
T-3	(ptBS/S-S/E/B)n	2770	3660	0,76	310	260	1,19
T-4	(ptBS-S)n	643	1799	0,36	38	14	2,71
T-5	(ptBS-S)n	1480	Frag	Inf	66	Frag	Inf
T-5	(ptBS-S)n	870	Frag	Inf	66	Frag	Inf
T-5	(ptBS-S)n	NA					
TS-1	(ptBS-E/B-S)n	2940	3194	0,92	510	390	1,3
TS-1.1	(ptBS-EB-S)n	1110	1440	0,77	180	28	6,4
TS-2	(ptBS-EB-S)n	1600	2130	0,75	150	7	21
TS-2.1	(ptBS-E/B-S)n	4740	5870	0,81	5	16	3,2
P-1	(pMS-S)n	1827	Frag	Inf	5	Frag	Inf
E-1 I	(PE-S)n	111	I NA	NA	16	NA	NA

Donde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-ter-butilestireno, E/B es polibutadieno hidrogenado, y PE = polibutadieno hidrogenado bajo contenido en vinilo, "Aldrich-1" se usó tal cual se compró en Aldrich Chemical Company (Referencia del producto 44885), "Frágil" o "Frag" indica una membrana que se destrozó cuando se hizo un intento de troquelar un espécimen para el ensayo de tracción de la película, "Infinita" o "Inf" se reservó para el valor de la relación de propiedades húmeda a seca cuando la membrana seca fue demasiado frágil para ensayarla. NA = no analizada

Disposición ilustrativa nº 5

En la Disposición ilustrativa nº 5, los polímeros sulfonados se ensayaron por Análisis mecánico dinámico. El Análisis mecánico dinámico fue realizado sobre ambos polímeros sulfonado y precursor usando un DMA 2900 fabricado por TA Instruments. Los escaneos se realizaron usando una oscilación de 10 Hz y una rampa de temperatura de 2 °C/min sobre muestras de películas moldeadas con disolvente. El rango de temperatura ensayado fue desde -100 °C a 200 °C para los polímeros sulfonados, desde -100 °C a 120 °C para los polímeros precursor. La Figura 1 muestra una comparación del módulo de almacenamiento de la muestra T-3 antes y después de la sulfonación. Esta figura muestra que el punto central de la transición vítrea, Tg, del bloque interior S/EB se mueve desde aproximadamente 15 °C a aproximadamente 50 °C. De forma similar, la Figura 2 muestra un incremento similar en la Tg del bloque interior de la muestra T-2. Estos incrementos demuestran que, en ambas muestras, el bloque interior está sulfonado a un grado que se obtiene un cambio significativo en las propiedades físicas de la muestra.

Disposición ilustrativa nº 6

Los estudios de hinchamiento sobre materiales poliméricos han sido considerados como una medida de la estabilidad dimensional (o de la falta de la misma) para los artículos preparados a partir de un polímero particular en presencia de un agente de hinchamiento específico. En el presente caso, los estudios de hinchamiento en agua se realizaron sobre películas moldeadas en solución de los copolímeros en bloque sulfonados descritos en la Tabla 4. Sería deseable, en grado sumo, tener polímeros sulfonados a muy alto nivel (para un buen rendimiento de transporte de agua) que proporcionaran membranas con excelente estabilidad dimensional (muy poco hinchamiento) en presencia de agua.

En un ejemplo de la presente invención, una película "seca" tal cual se moldeó, preparada a partir del aducto sulfonado de forma selectiva de un copolímero tribloque elastómero A-B-A que tiene segmentos terminales poli-p-t-butilestireno y un bloque interior elastómero que es un copolímero hidrogenado de butadieno y estireno, fue pesada (Polímero T-2), sumergida en una bandeja de agua durante un día, sacada del agua, secada con papel, y repesada. A

partir de esta experiencia, se descubrió que la película tenía un 62% de incremento de peso como resultado de ser sumergida en agua durante un día. Las muestras tomadas a intervalos de tiempo más cortos demostraron que la película había alcanzado la ganancia de peso en equilibrio en menos de unas pocas horas. La ganancia de peso después de 1 día bajo el agua se tomó como medida del hinchamiento en equilibrio para esta película. Como se muestra en la Tabla 5, los resultados del hinchamiento en equilibrio son típicamente inferiores para películas moldeadas a partir de los demás copolímeros sulfonados de forma selectiva en el segmento interior, para ambos polímeros elastómero y precursor plástico. Se esperaría que demostraran incluso mejor estabilidad dimensional cuando se usen en aplicaciones húmedas.

En comparación, los resultados de experiencias similares realizadas sobre películas moldeadas a partir de los polímeros comparativos ejemplo que habían sido sulfonados o en los bloques terminales o indiscriminadamente en todas las partes del copolímero en bloque, fueron inferiores. En estos sistemas, el hinchamiento solamente se pudo controlar reduciendo el nivel de funcionalidad del polímero. A niveles de sulfonación útiles, se observaron niveles de hinchamiento tan altos como 280%; estas películas tienen muy baja estabilidad dimensional en comparación con los polímeros de la presente invención. Un nivel de hinchamiento inferior fue observado en experiencias ejemplo comparativas con los Polímeros A-1 y G-1 que tienen niveles de sulfonación inferiores. Pero, como se mostrará posteriormente, el nivel de hinchamiento reducido aparece a costa de esencialmente ningún rendimiento de transporte de agua. En los polímeros comparativos ejemplo no fue posible tener una membrana que tuviera tanto propiedades de transporte de agua efectivas y buena estabilidad dimensional (medida por experiencias de hinchamiento) en un ambiente húmedo. Se encontró que los copolímeros en bloque de la presente invención que son sulfonados de forma selectiva en el bloque central, proporcionaban películas que eran ventajosas en estabilidad dimensional en ambientes húmedos.

Tabla 5 - Absorción de agua para membranas moldeadas a partir de polímeros sulfonados.

ID del polímero	Tipo de polímero	Nivel de sulfonación	Hinchamiento en equilibrio
		-SO ₃ H/polímero (mmol/g)	(% de ganancia de peso)
EJEMPLOS DE COMPARACIÓN			
Aldrich 1	S-E/B-S	1,3-1,6	180
G-1	S-E/B-S	0,9	11
A-1	S-S/E/B-S	0,6	8
A-1.1	S-S/E/B-S	1,1	110
A-2	S-S/E/B-S	1,6	88
A-2	S-S/E/B-S	1,9	280
A-3	S-S/E/B-S	1,6 (promedio)	56
EJEMPLOS DE LA INVENCION			
T-1	(ptBS-S/E/B)n	1,0	30
T-2	(ptBS-S/E/B)n	1,3	62
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	1,5	27
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	1,0	63
T-2.1	(ptBS-S/E/B)n	1,5	9,0
T-2.1.	(PtBS-S/E/B)n	1,4	24
T-3	(ptBS/S-S/E/B)n	1,2	35
T-4	(ptBS-S)n	2,8	74
T-5	(ptBS-S)n	1,8	41
T-5	(ptBS-S)n	3,2	96

ID del polímero	Tipo de polímero	Nivel de sulfonación	Hinchamiento en equilibrio
		-SO ₃ H/polímero (mmol/g)	(% de ganancia de peso)
T-5	(ptBS-S)n	NA	15
TS-1	(ptBS-E/B-S)n	1,5	19
EJEMPLOS DE LA INVENCION			
TS-1.1	(ptBS-EB-S)n	1.8	NA
TS-2	(ptBS-E/B-S)n	2.5	15
TS-2.1	(ptBS-EB-S)n	1.8	NA
P-1	(Pms-S)n	2.2	25
E-1	(PE-S)n	NA	34

Véase la nota al pie en la Tabla 4 para una explicación de los símbolos y abreviaturas usados en esta tabla.

Disposición ilustrativa nº 7

5 Las películas moldeadas en disolvente descritas en la Disposición ilustrativa nº 4 y los materiales ejemplo comparativo relacionados descritos en la Tabla 4 se ensayaron para determinar la velocidad a la que el agua pasaba de un lado a otro de la membrana. La velocidad de transmisión del vapor de agua (VTA) se midió en películas de alrededor de 1 milésima de pulgada de espesor usando el método ASTM E96-00 "desecante". En este ensayo un pequeño recipiente abierto por arriba conteniendo un desecante activado seco se cubrió con la membrana a ensayar. La membrana se selló a la parte superior del recipiente y se pesó el conjunto. El dispositivo de ensayo se expuso a la atmósfera a temperatura controlada (75 °F (23,9 °C)) y humedad controlada (humedad relativa 50%) durante una semana y se repesó para ver cuánta agua había pasado a través de la membrana y había sido absorbida por el desecante. Sabiendo el tiempo de ensayo, el espesor y el área superficial expuesta de la membrana, y el peso de agua absorbido, se puede calcular la VTA y ha sido descrita como Permeabilidad (g de H₂O/Pa.m.h.).

15 La membrana preparada a partir del polímero de la invención sulfonado de forma selectiva, T-2, se encontró que tenía una permeabilidad al agua de $1,2 \times 10^{-6}$ g/Pa.m.h, una velocidad de transmisión efectiva. Además, esta membrana tenía excelentes resistencia y propiedades de alargamiento en húmedo. El polímero usado para hacer esta membrana fue preparado sulfonando de forma selectiva un copolímero tribloque elastómero en el segmento interior. Como se muestra en la Tabla 6, membranas preparadas a partir de los demás polímeros A-B-A elastómeros sulfonados de forma selectiva de la presente invención, los Polímeros T-1 y T-3, también tenían velocidades VTA efectivas y fueron superiores a las membranas de los polímeros comparativos en resistencia en húmedo y estabilidad dimensional.

25 La membrana preparada a partir del polímero de la invención sulfonado de forma selectiva, T-4 se encontró que tenía una permeabilidad al agua de $9,0 \times 10^{-6}$ g/Pa.m.h, una velocidad de transmisión efectiva. Esta velocidad VTA sobrepasa (en un factor de alrededor de 3) la de cualquier otro polímero de la Tabla 6. Además, esta membrana tenía buena resistencia en húmedo, demostró buenas tenacidad y flexibilidad y tenía buena estabilidad dimensional en presencia de agua. El polímero usado para hacer esta membrana fue preparado sulfonando de forma selectiva un copolímero tribloque termoplástico en el segmento interior. Como se muestra en la Tabla 6, las membranas preparadas a partir de los demás polímeros termoplásticos A-B-A sulfonados de forma selectiva de la presente invención, los Polímeros P-1 y E-1, también tenían excepcionales velocidades VTA y excelentes resistencia en húmedo y estabilidad dimensional en ambiente húmedo. Este conjunto de propiedades ofrece un avance significativo en el rendimiento de las membranas que son capaces de transportar agua.

35 Como se esperaba, varias de las membranas preparadas a partir de los aductos sulfonados de los polímeros comparativos ejemplo tenían velocidades de transmisión de agua efectivas con valores variando desde $3,6 \times 10^{-7}$ a $2,6 \times 10^{-6}$ g/Pa.m.h. La membrana preparada a partir del polímero sulfonado A-1 sulfonado en la Experiencia 45-28 fue la notable excepción; esencialmente no hubo en absoluto flujo de agua a través de esta membrana, permeabilidad = $2,3 \times 10^{-9}$ g/Pa.m.h. El problema evidente con estas membranas (Experiencia 45-28) hechas del polímero A-1 era que tenían poca o ninguna resistencia en húmedo y tenían baja estabilidad dimensional en presencia de agua. Serán muy difíciles de usar en aplicaciones que impliquen un ambiente húmedo. Las membranas preparadas acordes con la actual invención tendrán buenas velocidades de transporte de agua y tendrán robustas propiedades mecánicas en presencia de agua.

Tabla 6 - Velocidades de transmisión de valor de agua para Membranas moldeadas por disolvente a partir de soluciones de copolímero tribloque sulfonado.

ID del polímero	Tipo de polímero	Hinchamiento en equilibrio (% de ganancia de peso)	Resistencia a la tracción en húmedo (psi)	Permeabilidad (10^{-6} g/Pa.m.h)
EJEMPLOS DE COMPARACIÓN				
Aldrich-1	S-E/B-S	180	0	3
EJEMPLOS DE COMPARACIÓN				
G-1	S-E/B-S	11	650	0,078
A-1	S-S/E/B-S	8	770	0,0023
A-1.1	S-S/E/B-S	110	460	1,5
A-2	S-S/E/B-S	90	230	0,99
A-2	S-S/E/B-S	280	90	2,6
EJEMPLOS DE LA INVENCION				
T-1	(ptBS-S/E/B)n	30	2370	1,7
T-2	(ptBS-S/E/B)n	62	1790	1,2
T-3	(ptBS/S-S/E/B)n	35	2770	0,30
T-4	(ptBS-S)n	74	640	9,0
P-1	(PMs-s)n	25	1830	NA
E-1	(PE-S)n	34	11	NA

Véase la nota al pie en la Tabla 4 para una explicación de los símbolos y abreviaturas usados en esta tabla.

5 **Disposición ilustrativa nº 8 Preparación de un copolímero en bloque (A-B-D)x sulfonado de forma selectiva (Hipotético).**

10 Un brazo de copolímero tribloque viviente, ptBS-S-Bd-Li, sería preparado usando métodos de polimerización aniónica viviente con adición secuencial de los monómeros. El brazo de copolímero tribloque viviente sería acoplado proporcionando una mezcla de cadenas de polímero lineales y ramificadas que tienen segmentos terminales de poli-para-ter-butilestireno (ptBS) resistentes a la sulfonación, segmentos interiores de poliestireno (S) susceptibles a la sulfonación y el precursor para un bloque de polibutadieno hidrogenado (E/B) resistente a la sulfonación con impacto modificado, en el centro de la molécula.

15 En una experiencia representativa, la polimerización de 26 g de para-ter-butilestireno monómero en una mezcla conteniendo 940 g de ciclohexano y 60 g de éter dietílico seco sería iniciada, en condiciones de polimerización aniónica, a 40 °C, por la adición de 1 mmol de sec-BuLi. A la conversión completa del monómero, una muestra de análisis del poli-para-ter-butilestireno viviente sería terminada por la adición de un exceso de MeOH y el producto terminado se analizó mediante el método de CPG para encontrar un polímero que tiene un PM verdadero = 26.000 g/mol. Habiendo preparado el primer bloque del brazo del polímero, se añadirían 52 g de estireno monómero a la solución del polímero viviente. A la conversión completa del monómero, una muestra de análisis del copolímero dibloque poli-para-t-butilestireno-poliestireno sería terminada por la adición de un exceso de MeOH y el producto terminado se analizó mediante el método de CPG para encontrar un polímero que tiene un PM verdadero = 78.000 g/mol. Este correspondería a un copolímero dibloque ptBS-S que tiene pesos moleculares de segmento de 26.000-52.000 respectivamente. Habiendo preparado el segundo bloque del brazo del copolímero, se añadirían 20 g de 1,3-butadieno monómero a la solución del polímero viviente. A la conversión completa del monómero, una muestra de análisis del copolímero tribloque poli-para-t-butilestireno-poliestireno-polibutadieno viviente sería terminada por la adición de un exceso de MeOH y el producto terminado se analizó mediante el método de CPG para encontrar un polímero que tiene un PM verdadero = 98.000 g/mol. Este correspondería a un copolímero en bloque ptBS-S-Bd que tiene pesos moleculares de segmento de 26.000-56.000-20.000 respectivamente. El análisis del copolímero tribloque usando RMN-H se esperaría que encontrara que alrededor del 40% del butadieno se hubiera añadido por un mecanismo de adición

1,2. Habiendo preparado el tercer bloque del brazo del copolímero, los brazos del polímero viviente serían acoplados por la adición de 0,04 mmol de tetrametoxisilano (TMOS) (Si/Li = 0,4/1 (mol/mol)). El análisis de la solución de polímero acoplado usando un método CPG se esperaría que encontrara una mezcla de polímeros acoplados ramificados (componente principal) y lineales (ptBS-S-Bd)TMOS con menos de un 10% de los brazos permaneciendo como cadenas de copolímero tribloque sin enlazar.

La solución en ciclohexano/éter dietílico de la mezcla (ptBS-S-Bd)TMOS acabada de polimerizar sería transferida a un recipiente a presión. Se añadiría hidrógeno a una presión de 700 psig. Una suspensión (en una cantidad equivalente a 0,2 g de Co) conteniendo el producto de reacción obtenido de la adición de Co(neodecanoato)₂ y trietilaluminio (Al/Co=2,6/1 (mol/mol)) se añadiría al reactor para iniciar la hidrogenación. Cuando la reacción de hidrogenación se completó (fueron hidrogenados el 99% de los centros C=C medido usando una técnica de RMN-H), se purgaría el exceso de hidrógeno gas y el polímero hidrogenado de forma selectiva, (ptBS-S-EB)TMOS, sería puesto en contacto con un exceso de ácido sulfúrico al 10% en peso en agua y se expondría al aire (Habría que tener cuidado en esta fase para evitar la formación de una mezcla explosiva de hidrocarburo y aire). Poniendo en contacto el cemento polímero con aire en presencia de un exceso de ácido dará lugar a la oxidación del catalizador de hidrogenación y la extracción de los residuos del catalizador inorgánico en la fase acuosa. La solución polímero sería lavada con agua para eliminar los ácidos que pudieran quedar en la fase orgánica. Alrededor de 100 g del polímero hidrogenado de forma selectiva serían recuperados por coagulación con MeOH, recogidos por filtración y secados. Una alícuota de este polímero sería analizada por DSC y la T_g de la fase modificadora de impacto se encontraría que era inferior a 0 °C.

Una alícuota del nuevo polímero, (ptBS-S-E/B)TMOS, sería sulfonada de forma selectiva en el segmento central usando el procedimiento resumido en la Experiencia 43-51 usada para T-4. A porción de 20 g del nuevo polímero que tiene un bloque central modificador de impacto resistente a la sulfonación, se disolvería en 1,2-dicloroetano (DCE) (500 g) y la solución se calentó a 49 °C. El sulfato de acetilo reactivo sería preparado en un recipiente aparte combinando una solución de anhídrido acético (AcOAc) fría (baño de hielo) (18 g, 0,18 mol) en DCE (20-30 mL) con ácido sulfúrico frío (10,4 g, 0,11 mol). La solución de sulfato de acetilo fría sería añadida con agitación al polímero disuelto en DCE. Las condiciones de sulfonación se mantendrían durante 4,1 h. El copolímero multibloque, que habría sido sulfonado de forma selectiva en los segmentos interiores de estireno, sería aislado por coagulación en un exceso de agua, lavado con agua para eliminar los residuos ácidos que no estuvieran ligados al polímero (hasta que el agua de lavado tuviera pH neutro), y fue secado a vacío. Una alícuota del polímero sulfonado de forma selectiva seco (1.04 g) se disolvería en una mezcla de tolueno y metanol (MeOH) (1/2 (v/v)) y la función ácido sulfónico unida al polímero sería valorada a punto final azul de timol usando una solución de hidróxido sódico (OHNa) (0,14 N) en metanol/agua (80/20 (p/p)).

En este análisis se esperaría encontrar que alrededor de 37 % molar de los sitios poliestireno en el bloque interior del copolímero habían sido sulfonados.

Una alícuota del copolímero en bloque A-B-D-B-A sulfonado de forma selectiva, que tiene bloques terminales resistentes a la sulfonación (segmentos terminales poli-p-t-butilestireno) y bloque central modificador de impacto (polibutadieno hidrogenado), y que tiene segmentos interiores poliestireno susceptibles a la sulfonación, se disolvería en una mezcla disolvente THF/MeOH (3/1(v/v)) y la solución sería moldeada sobre una superficie de lámina recubierta de Teflón. Varias muestras de la membrana resultante serían preparadas para el ensayo de tracción (troquel Mini-D). Las muestras "secas" se esperaría que obtuvieran valores de resistencia a la tracción a la rotura superiores a 1800 psi (promedio) a un alargamiento superior al 14%. Éste sería un material muy flexible. Varias de las muestras de ensayo troqueladas de la misma película serían equilibradas bajo el agua (durante un día) antes del ensayo y se utilizaría la máquina de ensayos de tracción de tal forma que las muestras pudieran ser estiradas aunque estuvieran totalmente sumergidas bajo el agua. En promedio, se esperaría que las muestras húmedas tuvieran resistencia a la rotura por tracción, bajo el agua, superior a 500 psi con alargamiento a la rotura superior al 38%. En el estado húmedo, esta membrana sería resistente y flexible. Sorprendentemente, este copolímero tribloque que había sido sulfonado de forma selectiva en los segmentos interiores de estireno se esperaría que retuviera, estando totalmente hidratado, más del 30% de la resistencia del polímero análogo cuando se ensayó en estado seco. La flexibilidad del polímero habría sido mejorada como consecuencia de que el agua plastificaría de forma selectiva la fase poliestireno sulfonado. Una membrana consistente, flexible, que tiene buena resistencia en húmedo y tenacidad mejorada cuando está húmeda habría sido preparada moldeando con disolvente un polímero de la presente invención. Este polímero habría sido preparado sulfonando de forma selectiva un polímero que tiene un bloque modificador de impacto en el centro (interior) de la molécula.

Los estudios de hinchamiento en el nuevo polímero sulfonado de forma selectiva, realizados acordes con el proceso descrito en la Disposición ilustrativa n° 6, se esperaría que encontrara que el polímero (ptB S-S-E/B)TMOS sulfonado de forma selectiva absorbiera menos del 100% de su peso de agua en el equilibrio. A partir de este resultado, se concluiría que los materiales preparados a partir de este polímero tendrían buena estabilidad dimensional en presencia de agua.

Usando el procedimiento descrito en la Disposición ilustrativa n° 7, las membranas preparadas a partir del polímero sulfonado de forma selectiva (ptBS-S-EB)TMOS habrían sido ensayadas para velocidades de transporte de agua. Este ensayo se esperaría que encontrara que estos polímeros tienen valores de permeabilidad al agua superiores a $0,1 \times 10^{-6}$ g/Pa.m.h. A partir de este resultado, se concluiría que estas membranas son muy efectivas para el transporte de agua.

Se esperaría que estas experiencias mostraran que el polímero sulfonado de forma selectiva que tiene bloques exteriores resistentes a la sulfonación, segmentos interiores susceptibles a la sulfonación y un bloque modificador de impacto resistente a la sulfonación en el centro de la molécula, proporcionarían artículos que tienen buena estabilidad dimensional en presencia de agua, útiles niveles de resistencia, excelente tenacidad y flexibilidad y propiedades de transporte de agua efectivas.

Disposición ilustrativa nº 9. Control del comportamiento mecánico y estado del agua mediante las condiciones de moldeo.

En este ejemplo una alícuota del copolímero en bloque sulfonado TS-1 basado en (A-D-B)_nX, que había sido sulfonado de forma selectiva en el bloque B, fue moldeada a partir de tres diferentes mezclas disolventes (Tabla 7) en el aire, a temperatura ambiente, sobre la superficie de lámina recubierta de Teflón. Las películas resultantes se ensayaron tal cual se moldearon (datos etiquetados "Seco"). Los especímenes de ensayo se ensayaron para absorción de agua, permeación de agua, estado del agua en la película y resistencia a la tracción en ambos estados húmedo y seco. Los estudios de hinchamiento por agua se realizaron como se describe en la Disposición ilustrativa nº 6, y se realizaron mediciones de tracción en húmedo y en seco como se describe en la Disposición ilustrativa nº 4. Se realizó microscopía de fuerza atómica para ver la morfología de las tres membranas. El estado del agua se midió usando el método de calorimetría de barrido diferencial (DSC) expuesto en las publicaciones de Hickner y colaboradores titulado "State of Water in Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymers and a Perfluorosulfonic Acid Copolymer (Nafion) and Its Effect on Physical and Electrochemical Properties", *Macromolecules* 2003, Volumen 36, Número 17, 6281-6285 y "Transport in sulfonated poly(phenylene)s: Proton conductivity, permeability, and the state of water", *Polymer*, Volumen 47, Número 11, Páginas 4238-4244. Las mediciones de velocidad de permeación de agua se midieron mediante el método expuesto en la publicación de N.S. Schneider y D. Rivin "Solvent transport in hydrocarbon and perfluorocarbon Ionomers", *Polymer*, Volumen 47, Número 9, Páginas 3119-3131.

Tabla 7 - Efecto de las condiciones de moldeo sobre las propiedades de la membrana.

Mezcla disolvente	Tracción en seco (PSI)	Tracción en húmedo (PSI) Absorción g- mil/día-	Agua (% en peso)	Velocidad de permeación del agua m ²	Calor de fusión del agua (□H _f) (J/g)
Tolueno/MeOH 90/10	3100	2600	18	2700	191
THF/Tolueno 80/20	3800	2700	21	3500	257
THF/Tolueno 50/50	4300	2300	21	1160	65

La microscopía de fuerza atómica (Figura 3) muestra que se formaron diferentes estructuras a partir de las tres diferentes soluciones de moldeo. Aunque todas las tres películas tienen excepcional resistencia en húmedo y en seco, la resistencia de cada película era diferente (Tabla 7). Cada película también tenía similar absorción de agua desde 18 a 21 % en peso (Tabla 7).

Es sorprendente que cada película tenga un mecanismo diferente de almacenar el agua medido por DSC (Figura 4). La Figura 4 muestra dos picos endotérmicos solapados por cada muestra, que constan del amplio pico de fusión que va desde -30 °C a 10 °C, asignado al agua débilmente ligada, y el agudo pico de fusión a 0 °C debido al agua libre. La cantidad de agua ligada y libre está indicada por el emplazamiento y la amplitud de los picos de fusión y las variaciones del □H_f (Tabla 7). Valores de □H_f bajos indican agua fuertemente ligada (el □H_f para el agua libre es 334 J/g), ya que el agua fuertemente ligada no se puede congelar. Variar las cantidades relativas de agua ligada frente al agua libre, proporciona el ajuste de las propiedades de transporte con un solo polímero sulfonado. En este ejemplo la velocidad de permeación de agua se incrementa en un factor superior a tres mediante los cambios en la cantidad de agua ligada.

Disposición ilustrativa nº 10

En la Disposición ilustrativa nº 10, los polímeros sulfonados fueron ensayados para estabilidad mecánica en agua hirviendo. Un trozo de membrana de polímero sulfonado de aproximadamente 0,75" de ancho por 3" de largo, se suspendió en un recipiente de agua hirviendo. El extremo inferior de la película fue cargado con una pinza de encuadernar de 3 g para evitar que la membrana sulfonada flotara en el agua. Después de hervir la membrana durante 15 minutos, se retiraron las muestras y se midieron los cambios de dimensiones. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Ambas muestras, 0091-49 y 0091-67A-3 y G-2 (ejemplos de comparación) proporcionaron resultados indeseables. Las muestras se hincharon en tan gran medida que empezaron a desgarrarse en las pinzas durante el ensayo y se rompieron al quitar las pinzas después del ensayo. Sorprendentemente, las muestras 0091-85 y 0091-91TS-1 y TS-2 (muestras de la presente invención) no se hincharon sensiblemente y mantuvieron sus dimensiones

originales después del ensayo. Esta característica es muy deseable en aplicaciones tales como celdas de combustible de metanol ya que una membrana sujeta sería potencialmente ciclada a través de atmósferas húmeda y seca y la estabilidad dimensional es primordial.

Tabla 8. Hinchamiento y estabilidad de la membrana en agua hirviendo.

Tipo de polímero	ID del polímero	Hinchamiento (% de aumento de tamaño)	Observaciones
S-S/E/B-S	A-3	180	Muestra rota a la extracción del agua
S-E/B-S.	G-2	175	Muestra rasgada en las pinzas debido a hinchamiento y rota al retirarla de las pinzas
(ptBS-E/B-S)n	Ts-1	<10	Ligera contracción después de secar
(ptBS-E/B-S)n	TS-2	<10	Ligera fragilización después de secar

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero en bloque sulfonado que es sólido en agua que comprende al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B caracterizado porque:
 - a. cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A y B no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;
 - b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 1.000 y 60.000 y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 10.000 y 300.000;
 - c. dichos bloques B se sulfonan a un grado de 10 a 100 moles por ciento; y
 - d. caracterizado porque dicho copolímero en bloque es no dispersable en agua y tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.
2. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 1, cada bloque A que comprende uno o más segmentos seleccionados de (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los mismos, polimerizados, caracterizado porque los segmentos conteniendo 1,3-ciclodieno polimerizado o dienos conjugados polimerizados son posteriormente hidrogenados y caracterizado porque cualquier bloque A que comprende etileno polimerizado o polímeros hidrogenados de un dieno acíclico conjugado, tiene un punto de fusión superior a 50 °C.
3. El copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 1, caracterizado porque dicho bloque B comprende un copolímero de estireno no sustituido e isobutileno.
4. El copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 1, que comprende además al menos un bloque D que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C, dicho bloque D que comprende un polímero o copolímero hidrogenado de un dieno conjugado seleccionado entre isopreno, 1,3-butadieno que tiene un contenido en vinilo antes de la hidrogenación de entre 20 y 80 moles por ciento, y mezclas de los mismos, y que tienen un peso molecular numérico medio de entre 1.000 y 50.000.
5. El copolímero en bloque sulfonado según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además al menos un bloque D que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C, dicho bloque D que comprende un bloque de polímero de isobutileno polimerizado, un éter polimerizado, un polímero de un éster acrílico o un polímero de silicona que tiene un peso molecular numérico medio de entre 1000 y 50.000.
6. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 2, cada bloque B que comprende segmentos de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados entre (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2- difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados.
7. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 6, dichos bloques B se sulfonan a un grado de 20 a 100 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques B.
8. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 7, estando el porcentaje molar de monómeros vinílicos aromáticos que son monómeros estireno no sustituido, monómeros estireno sustituidos en posición orto, monómeros estireno sustituidos en posición meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B entre 10 moles por ciento y 100 moles por ciento.
9. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero en dicho bloque A comprende además hasta 15 moles por ciento de monómeros polimerizados seleccionados entre (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos.
10. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque dicho bloque A es un segmento de etileno polimerizado que tiene un peso molecular numérico medio entre 1.000 y 60.000.
11. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque dicho bloque A antes de la hidrogenación es un segmento de monómero 1,3-ciclodieno polimerizado seleccionado del grupo consistente en 1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno y 1,3-ciclooctadieno.

12. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque dicho bloque A antes de la hidrogenación es un segmento polimerizado de 1,3-butadieno con un bajo contenido en vinilo, y caracterizado porque dicho contenido en vinilo antes de la hidrogenación es inferior a 20 moles por ciento.
- 5 13. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque dichos bloques B se sulfonan a un grado de 25 a 75 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques B.
14. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque el porcentaje molar de monómeros hidrófobos en dicho copolímero en bloque es suficiente para que el copolímero en bloque sea sólido en agua.
- 10 15. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque el porcentaje molar de los bloques terminales es superior al 15% del copolímero en bloque sulfonado.
16. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque el porcentaje molar de los bloques terminales es superior al 20% del copolímero en bloque sulfonado.
- 15 17. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque el bloque interior B es un copolímero hidrogenado de uno o más monómeros estireno no sustituido, y monómeros de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo de 20 a 80 moles por ciento antes de la hidrogenación.
18. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, que tiene una permeabilidad al agua superior a $0,1 \times 10^{-6}$ gramos por Pascal.metro.hora, con arreglo a ASTM E96-00 método "desecante", una resistencia a la tracción en húmedo superior a 500 psi con arreglo a ASTM D412, y un hinchamiento inferior al 100% en peso.
- 20 19. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, que tiene una permeabilidad al agua superior a $1,0 \times 10^{-6}$ gramos por Pascal.metro.hora, con arreglo a ASTM E96-00 método "desecante" y una resistencia a la tracción en húmedo superior a 1000 psi con arreglo a ASTM D412.
20. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, que tiene una relación resistencia a la tracción en húmedo a resistencia a la tracción en seco superior a 0,3.
- 25 21. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8, caracterizado porque al menos alrededor de 20 moles por ciento de los monómeros en los bloques interiores B se sulfonan.
22. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 8 que comprende además al menos un bloque D que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C y un peso molecular numérico medio de entre 1.000 y 50.000, dicho copolímero en bloque teniendo la configuración general A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, (A-D-B)nX, (A-B-D)nX, o mezclas de los mismos, en donde n es un número entero desde 2 a alrededor de 30, y X es resto de agente de acoplamiento, y caracterizado porque el bloque D es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y no contiene niveles significativos de insaturación olefínica.
- 30 23. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 22, caracterizado porque cada bloque D siendo seleccionado del grupo consistente en (i) un dieno conjugado polimerizado o copolimerizado seleccionado entre isopreno, 1,3-butadieno que tiene un contenido en vinilo antes de la hidrogenación de entre 20 y 80 moles por ciento, (ii) un monómero acrilato polimerizado, (iii) un polímero de silicona, (iv) isobutileno polimerizado y (v) mezclas de los mismos, caracterizado porque los segmentos conteniendo 1,3-butadieno o isopreno polimerizados son posteriormente hidrogenados.
- 35 24. El copolímero en bloque sulfonado con arreglo a las reivindicaciones 23 u 8, caracterizado porque dicho bloque A comprende segmentos de uno o más monómeros polimerizados de estireno sustituidos en posición para seleccionados entre para-metilestireno, para-etilestireno, para-n-propilestireno, para-iso-propilestireno, para-n-butilestireno, para-sec-butilestireno, para-iso-butilestireno, para-t-butilestireno, isómeros de para-decilestireno, e isómeros del para-dodecilestireno.
- 40 25. El copolímero en bloque sulfonado con arreglo a las reivindicaciones 23 u 8, caracterizado porque dicho bloque A es un bloque de polímero de para-t-butilestireno y dicho bloque B es un bloque de polímero de estireno no sustituido.
- 45 26. El copolímero en bloque sulfonado con arreglo a las reivindicaciones 23 u 8, caracterizado porque dicho bloque A es un bloque de polímero de parametilestireno y dicho bloque B es un bloque de polímero de estireno no sustituido.
- 50 27. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 23, caracterizado porque dicho bloque D antes de la hidrogenación es un bloque polímero de 1,3-butadieno, y caracterizado porque 20 a 80 moles por ciento de las unidades butadieno condensado en el bloque D tienen configuración 1,2 antes de la hidrogenación.

28. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero en bloque sulfonado tiene la configuración general A-B-A, A-B-A-B-A, (A-B-A) n X, (A-B) n X o mezclas de los mismos, en donde n es un número entero desde 2 a alrededor de 30, y X es resto de agente de acoplamiento.
- 5 29. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 28, caracterizado porque cada bloque B es un bloque copolímero de al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencil arene seleccionado entre (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, caracterizado porque dicho bloque B es hidrogenado posteriormente.
- 10 30. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 28, caracterizado porque el porcentaje en peso de mono alquencilarene en cada bloque B está entre 5 por ciento y 100 por cien.
31. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 28, caracterizado porque la cantidad total de mono alquencilarene en el copolímero en bloque sulfonado es 20 por ciento en peso a 80 por ciento en peso.
32. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 31, caracterizado porque dicho bloque B antes de la hidrogenación es un bloque copolímero de estireno no sustituido y dieno conjugado.
- 15 33. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 31, caracterizado porque dicho dieno conjugado en dicho bloque B antes de la hidrogenación se selecciona del grupo consistente en 1,3-butadieno que tiene un contenido en vinilo de 20 a 80 moles por ciento, isopreno, y mezclas de los mismos.
34. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 31, caracterizado porque dicho bloque B es un copolímero aleatorio, un copolímero gradual o un copolímero de distribución controlada.
- 20 35. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 31 caracterizado porque dicho bloque B es un copolímero de distribución controlada que tiene regiones terminales adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades dieno conjugado y una o más regiones no adyacentes a los bloques A que son ricas en unidades monoalquencil arene.
- 25 36. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque dicho bloque A comprende bloques A1 y A2, y dicho bloque B comprende bloques B1 y B2, teniendo el copolímero en bloque la estructura (A1-B1-B2) n X, (A1-B2-B1) n X, (A2-B1-B2) n X, (A2-B2-B1) n X, (A1-A2-B1) n X, (A1-A2-B2) n X, (A2-A1-B1) n X, (A2-A1-B2) n X, (A1-A2-B1-B2) n X, (A1-A2-B2-B1) n X, (A2-A1-B1-B2) n X o (A2-A1-B2-B1) n X, en donde n es un número entero desde 2 a 30 y X es un resto de agente de acoplamiento, y caracterizado porque:
- 30 a. cada bloque A1 y cada bloque A2 es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B1 y B2 es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A1, A2, B1 y B2 no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica.
- b. cada bloque A1 y cada bloque A2 teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 1.000 y 60.000 y cada bloque B1 y B2 teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 10.000 y 300.000.
- 35 37. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 36, caracterizado porque cada bloque A1 se selecciona del grupo consistente en (i) polímeros de etileno, y (ii) polímeros hidrogenados de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación.
- 40 38. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 37, caracterizado porque cada bloque A2 se selecciona del grupo consistente en (i) polímeros de uno o más monómeros de estireno sustituidos en posición para, y (ii) polímeros hidrogenados de monómeros 1,3-ciclodieno.
39. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 38, caracterizado porque cada bloque B1 comprende polímeros de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados entre (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos.
- 45 40. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 39, caracterizado porque cada bloque B2 es un bloque copolímero hidrogenado de al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquencil arene seleccionado entre (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos.
- 50 41. El copolímero en bloque sulfonado según cualquiera de las reivindicaciones 36-40, caracterizado porque dichos bloques B1 y B2 se sulfonan a un grado de 20 a 90 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques B.

- 5 42. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 1, dicho bloque B comprende bloques B1 y B2, caracterizado porque cada bloque B1 y B2 es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación y no contiene niveles significativos de insaturación olefínica, y caracterizado porque el copolímero en bloque sulfonado que tiene la estructura A-B1-B2-B1-A, A-B2-B1-B2-A, (A-B2-B1) n X o (A-B1-B2) n X, en donde n es un número entero desde 2 a 30 y X es un resto de agente de acoplamiento.
43. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 42 cada bloque A se selecciona del grupo consistente en (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, polimerizados.
44. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 43, caracterizado porque cada bloque B1 y B2 teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 10.000 y 300.000.
- 10 45. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 44, caracterizado porque cada bloque B2 comprende polímeros de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados entre (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletieno, (vi) 1,2-difeniletieno y (vii) mezclas de los mismos.
- 15 46. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 45, cada bloque B1 es un bloque copolímero hidrogenado de al menos un dieno conjugado y al menos un monoalquénil arene seleccionado entre (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1- difeniletieno, (vi) 1,2-difeniletieno y (vii) mezclas de los mismos.
- 20 47. El copolímero en bloque sulfonado con arreglo a cualquiera de las reivindicaciones 42-46, caracterizado porque dichos bloques B1 y B2 se sulfonan a un grado de 20 a 90 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques B1 y B2.
48. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 47, caracterizado porque dicho bloque A es un bloque de polímero de para-ter-butilestireno, dicho bloque B2 es un bloque de polímero de estireno no sustituido, y dicho bloque B1 es un bloque copolímero hidrogenado de 1,3-butadieno y estireno no sustituido.
- 25 49. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 23, caracterizado porque una parte de los grupos funcionales sulfónicos resultantes en dicho bloque B han sido neutralizados.
50. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 49, caracterizado porque una parte de dichos grupos funcionales sulfónicos han sido neutralizados con un compuesto metálico ionizable para formar sales metálicas.
51. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 50, caracterizado porque entre 50 y 100 por cien de los grupos funcionales sulfónicos han sido neutralizados.
- 30 52. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 50, caracterizado porque el compuesto metálico ionizable comprende Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺, Ag⁺, Hg⁺, Cu⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Sc³⁺, Fe³⁺, La³⁺ o Y³⁺.
- 35 53. El copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 50, caracterizado porque el compuesto metálico ionizable comprende un hidróxido, un óxido, un alcoholato, un carboxilato, un formiato, un acetato, un metóxido, un etóxido, un nitrato, un carbonato o un bicarbonato.
54. El copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 49, caracterizado porque una parte de dichos grupos funcionales sulfónicos han sido neutralizados con una o más aminas poliméricas.
55. El copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 54, caracterizado porque una o más aminas poliméricas son seleccionadas entre polietilenamina, polvinilamina, polialilamina, polivinilpirideno, y similares.
- 40 56. El copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 49, caracterizado porque una parte de dichos grupos funcionales sulfónicos han sido neutralizados con uno o más análogos de materiales que contienen nitrógeno.
57. El copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 56, caracterizado porque los análogos de materiales que contienen nitrógeno son seleccionados entre poli(acrilamida), poli(acrilonitrilo), nylones, ABS y poliuretanos.
- 45 58. Una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado acorde a la reivindicación 1 y al menos un polímero polar, caracterizada porque una parte de los grupos funcionales sulfónicos resultantes en dicho bloque B del copolímero en bloque están unidos por puentes de hidrógeno a otros polímeros polares.
59. La composición de la reivindicación 58, caracterizada porque una parte de dichos grupos funcionales sulfónicos han sido unidos por puentes de hidrógeno a uno o más análogos poliméricos de compuestos que contienen oxígeno.
- 50 60. La composición de la reivindicación 59, caracterizada porque uno o más análogos poliméricos de compuestos que contienen oxígeno son seleccionados entre éteres, ésteres, y alcoholes poliméricos.

61. La composición de la reivindicación 60, caracterizada porque los éteres, ésteres, y alcoholes poliméricos son seleccionados entre polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrahidrofurano, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliésteres alifáticos, alcohol polivinílico, polisacáridos, y almidones.
62. Un artículo que comprende el polímero de la reivindicación 23, y un líquido iónico.
- 5 63. Un copolímero en bloque que es sólido en agua que comprende al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B caracterizado porque:
- 10 a. cada bloque A es un bloque de polímero no conteniendo esencialmente grupos funcionales ácido sulfónico o sulfonato y cada bloque B es un bloque de polímero conteniendo 10 a 100 moles por ciento de grupos funcionales ácido sulfónico o sulfonato basado en el número de unidades de monómero del bloque B, dichos bloques A y B no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica; y
- b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 1.000 y 60.000 y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 10.000 y 300.000
- c. caracterizado porque dicho copolímero en bloque es no dispersable en agua y tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.
- 15 64. El copolímero en bloque acorde a la reivindicación 63, caracterizado porque los monómeros que comprende el bloque B son seleccionados del grupo consistente en p-estirensulfonato sódico, p-estirensulfonato de litio, p-estirensulfonato potásico, p-estirensulfonato amónico, p-estirensulfonato de amina, p-estirensulfonato de etilo, metalilsulfonato sódico, alilsulfonato sódico, vinilsulfonato sódico y mezclas de los mismos.
- 20 65. El copolímero en bloque acorde a la reivindicación 63, caracterizado porque los polímeros que comprende cada bloque A son seleccionados entre (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) ésteres acrílicos, (v) ésteres metacrílicos, y (vi) mezclas de los mismos, polimerizados.
- 25 66. Un proceso para preparar copolímeros en bloque sulfonados que son sólidos en agua teniendo al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B, que comprende reaccionar un copolímero en bloque precursor con un reactivo de sulfonación que de forma selectiva sulfone los bloques B, y caracterizado porque:
- 30 a. cada bloque A es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque B es un bloque de polímero susceptible a la sulfonación, dichos bloques A y B no conteniendo niveles significativos de insaturación olefínica;
- b. cada bloque A teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 1.000 y 60.000 y cada bloque B teniendo independientemente un peso molecular numérico medio entre 10.000 y 300.000;
- c. caracterizado porque el copolímero en bloque sulfonado es no dispersable en agua y tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412;
- d. cada bloque B se sulfona a un grado de 10 a 100 moles por ciento.
- 35 67. El proceso acorde a la reivindicación 66, cada bloque A que comprende uno o más segmentos seleccionados entre (i) monómeros de estireno sustituidos en posición para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados que tienen un contenido en vinilo inferior a 35 moles por ciento antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los mismos, polimerizados, caracterizado porque los segmentos conteniendo 1,3-ciclodieno o dienos conjugados polimerizados son posteriormente hidrogenados.
- 40 68. El proceso acorde a la reivindicación 67, cada bloque B que comprende polímeros de uno o más monómeros vinílicos aromáticos seleccionados entre (i) monómeros estireno no sustituido, (ii) monómeros estireno sustituidos en posición orto, (iii) monómeros estireno sustituidos en posición meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los mismos, polimerizados.
- 45 69. El proceso acorde a la reivindicación 68, caracterizado porque el reactivo de sulfonación es un sulfato de acilo.
70. El proceso acorde a la reivindicación 69, caracterizado porque el sulfato de acilo es sulfato de acetilo.
71. El proceso acorde a la reivindicación 68, caracterizado porque el reactivo de sulfonación es trióxido de azufre.
72. El proceso acorde a la reivindicación 71, caracterizado porque el trióxido de azufre se modifica con un éter.
- 50 73. El proceso acorde a la reivindicación 68, caracterizado porque dichos bloques B se sulfonan a un grado de 10 a 100 moles por ciento, basado en las unidades de monómero vinílico aromático en dichos bloques B.

- 5 74. Un artículo conformado al menos en parte a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 8, dicho artículo siendo seleccionado del grupo consistente en celdas de combustible, telas, telas revestidas, membranas de filtración, membranas de desalinización, membranas de acondicionamiento de aire, membranas de recuperación de calor, recubrimientos para membranas, artículos de higiene personal, adhesivos, hidrogeles, recubrimientos antiincrustantes, artículos para absorción de agua, electrodos, y recubrimientos marinos.
- 10 75. Una membrana permeable, selectiva, formada en parte a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 23.
- 10 76. Una membrana permeable, selectiva, formada en parte a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 1.
77. Una película formada a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 23.
78. Una fibra formada a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 23.
- 15 79. Una tela formada a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 23.
80. Un laminado formado a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 23.
- 20 81. Una celda de combustible que comprende:
- a. la membrana de la reivindicación 75;
 - b. primer y segundo electrodos enfrentados en contacto con dicha membrana;
 - c. medios para suministrar un combustible a dicho primer electrodo; y
 - d. medios para permitir que un oxidante entre en contacto con dicho segundo electrodo.
- 25 82. Un adhesivo formado a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 8.
83. Un núcleo absorbente para un artículo de higiene personal formado a partir de una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 8 y un material superabsorbente.
84. El núcleo absorbente para artículos de higiene personal acorde a la reivindicación 83, caracterizado porque el copolímero en bloque sulfonado está en la forma de una película conteniendo un material superabsorbente.
- 30 85. El núcleo absorbente acorde a la reivindicación 83, caracterizado porque dicho material superabsorbente también comprende un material fibroso.
86. Un recubrimiento formado a partir de la composición de la reivindicación 8.
87. Una prenda que comprende múltiples capas de telas tejidas y no tejidas alrededor de la membrana de la reivindicación 75.
- 35 88. Una tela tejida o no tejida recubierta con el polímero de la reivindicación 23.
89. Un método de variar las propiedades de transporte de una película moldeada del polímero de la reivindicación 8, dicho método que comprende moldear dicho polímero usando una mezcla disolvente que comprende dos o más disolventes seleccionados del grupo consistente en disolventes polares y disolventes no polares.
- 40 90. El método de la reivindicación 89, caracterizado porque los disolventes polares son seleccionados entre alcoholes que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; éteres que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; ésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido sulfúrico, amidas, ácidos carboxílicos, anhídridos, nitrilos y cetonas que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
- 45 91. El método de la reivindicación 89, caracterizado porque los disolventes polares son seleccionados entre metanol, etanol, propanol, isopropanol, éter dimetílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter dibutílico, furanos sustituidos y sin sustituir, oxetano, dimetilcetona, dietilcetona, metiletilcetona, tetrahydrofurano sustituido y sin sustituir, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, sulfato de metilo, sulfato de dimetilo, sulfuro de carbono, ácido fórmico, ácido acético, acetona, cresol, creosol, dimetilsulfóxido (DMSO), ciclohexanona, dimetilacetamida, dimetilformamida, acetonitrilo, agua y dioxano.

- 5
92. El método de la reivindicación 89, caracterizado porque los disolventes no polares son seleccionados entre tolueno, benceno, xileno, mesitileno, hexanos, heptanos, octanos, ciclohexano, cloroformo, dicloroetano, diclorometano, tetracloruro de carbono, trietilbenceno, metilciclohexano, isopentano y ciclopentano.
93. Una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 8 y componentes adicionales seleccionados del grupo consistente en pigmentos, antioxidantes, estabilizantes, surfactantes, ceras, promotores de flujo, partículas, cargas, y aceites.
94. Una composición que comprende el copolímero en bloque sulfonado de la reivindicación 8 y componentes adicionales seleccionados del grupo consistente en otros polímeros, polímeros líquidos y cargas.
- 10
95. La composición acorde a la reivindicación 94, caracterizada porque los otros polímeros son seleccionados del grupo consistente en polímeros de olefina, polímeros de estireno, resinas adhesivas, polímeros hidrófilos y polímeros termoplásticos técnicos.
- 15
96. La composición acorde a la reivindicación 95, caracterizada porque dichos polímeros de estireno son seleccionados entre poliestireno cristal, poliestireno de alta resistencia al impacto, poliestireno de media resistencia al impacto, poliestireno sindiotáctico, poliestireno sulfonado, polímeros estireno / acrilonitrilo / butadieno y copolímeros estireno / olefina.
97. El copolímero en bloque sulfonado acorde a las reivindicaciones 1, caracterizado porque dicho copolímero en bloque sulfonado, cuando se conforma en un artículo, tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua con arreglo a ASTM D412.

Figura 1
Polímero T3 Antes y después de la sulfonación

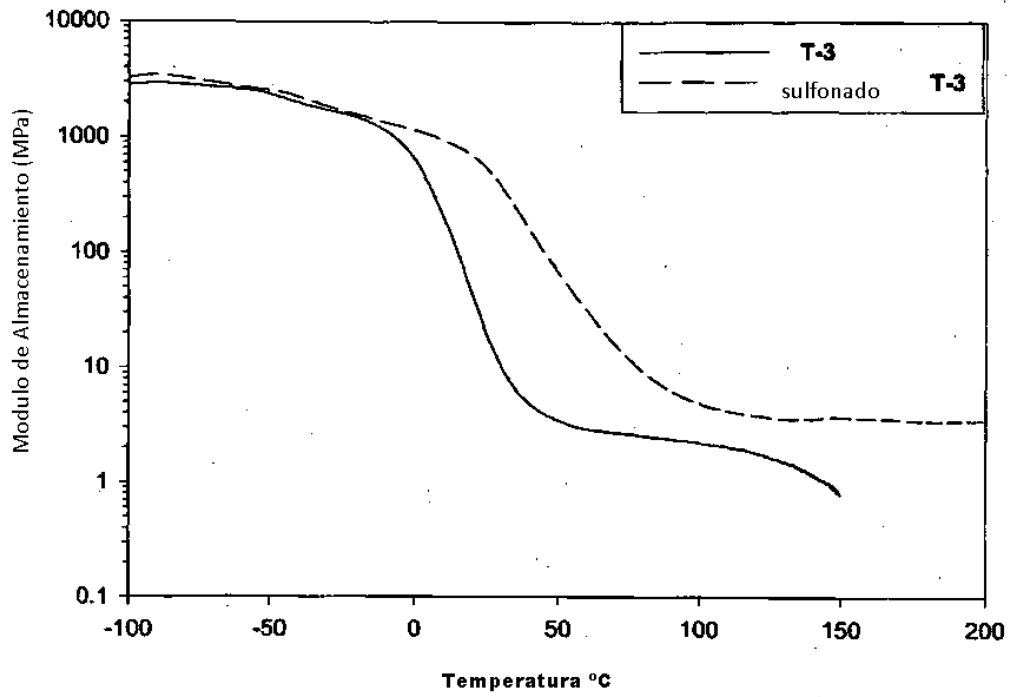


Figura 2

Polímero T2 Antes y después de la sulfonación

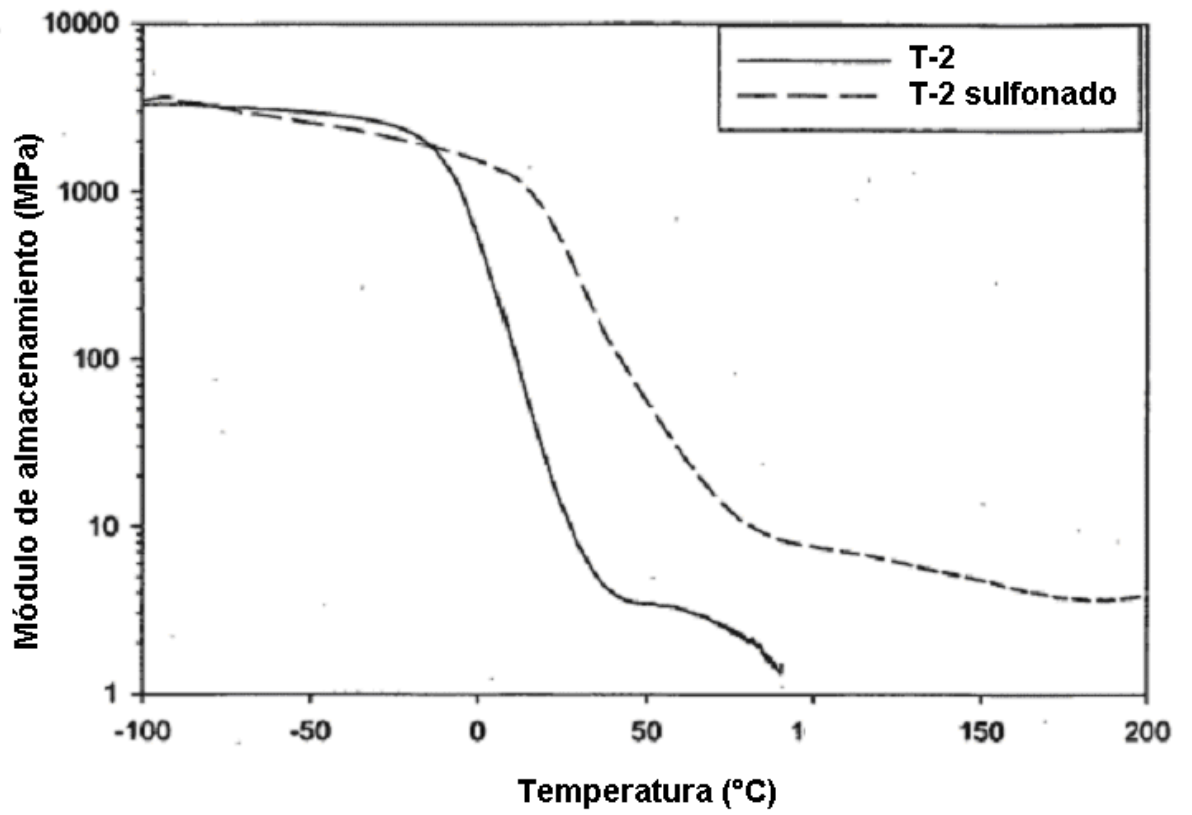


Figura 3. Estructura de las películas moldeadas a partir de: (izquierda) tolueno/metanol 90/10, (centro) THF/tolueno 80/20, y (derecha) THF/tolueno 50/50 vistos con MFA.

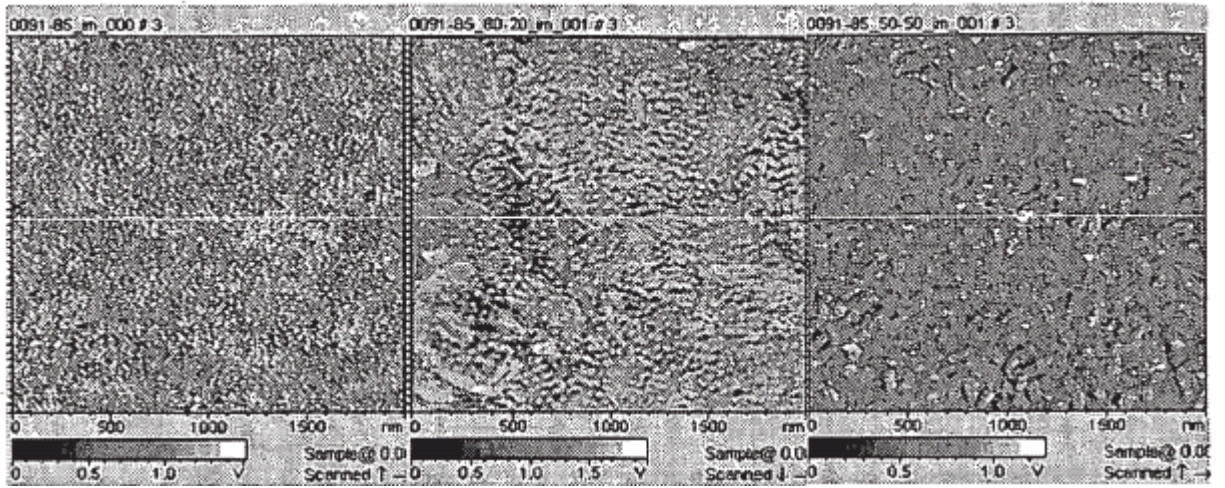


Figura 4. Gráficas DSC mostrando las diferencias en la fusión del agua como función de las soluciones de moldeo.

