

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 553**

51 Int. Cl.:
C08L 41/00 (2006.01)
D04H 1/42 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
A61F 13/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777893 .6**
96 Fecha de presentación: **21.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1919963**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2008**

54 Título: **Copolímeros de bloques sulfonados, los métodos para la fabricación y varios usos de dichos copolímeros**

30 Prioridad:
22.07.2005 US 701768 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2012

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

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).

ES 2 380 553 T3

DESCRIPCIÓN

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a copolímeros de bloques sulfonados y a los métodos para la fabricación de dichos copolímeros. En particular, la presente invención se refiere a copolímeros de bloques sulfonados que tienen al menos dos bloques terminales de polímero resistentes a la sulfonación y al menos un bloque interior de polímero que es susceptible a la sulfonación. Además, la presente invención se refiere a copolímeros de bloques que tienen al menos dos bloques terminales de polímero que contienen una funcionalidad de ácido sulfónico reducida y al menos un bloque interior de polímero que contiene una cantidad efectiva funcionalidad de ácido sulfónico. La presente invención se refiere además al uso de los copolímeros de bloques sulfonados inventivos para preparar diversos artículos o una o más partes de diversos artículos.

Antecedentes de la Invención

La preparación de los copolímeros de bloques de estireno/dieno ("SBC") es bien conocida. En un método sintético representativo, se utiliza un compuesto iniciador para iniciar la polimerización de un monómero. Se deja que la reacción prosiga hasta que se consuma todo el monómero, produciendo un homopolímero vivo. A este homopolímero vivo se le añade un segundo monómero que es químicamente diferente del primero. El extremo vivo del primer polímero sirve de lugar para la polimerización continuada, incorporándose así el segundo monómero como un bloque distinto al polímero lineal. El copolímero de bloques así desarrollado es vivo hasta su terminación. La terminación convierte el extremo vivo del copolímero de bloques en una especie no propagante, haciendo así que el polímero no sea reactivo ante un monómero o agente de acoplamiento. Los polímeros terminados de esta manera se denominan con frecuencia copolímeros dibloque. Si no se produce la terminación del polímero, los copolímeros de bloques vivos pueden hacerse reaccionar con monómero adicional para formar un copolímero de bloques lineal secuencial. Alternativamente, también puede hacerse que el copolímero de bloques vivo entre en contacto con agentes multifuncionales normalmente denominados agentes de acoplamiento. El acoplamiento de dos de los extremos vivos juntos produce un copolímero tribloque lineal con un peso molecular que es el doble del peso molecular del copolímero dibloque vivo inicial. El acoplamiento de más de dos de los extremos vivos juntos produce una arquitectura de copolímero de bloques radial con al menos tres brazos.

La Patente de los Estados Unidos N° 3.149.182 es una de las primeras patentes de copolímeros de bloques A-B-A lineales fabricados con estireno y butadieno. Estos polímeros pueden a su vez hidrogenarse para formar copolímeros de bloques más estables, como por ejemplo los descritos en las Patentes de los Estados Unidos N° 3.595.942 y Re. 27.145. La hidrogenación selectiva para eliminar las porciones C=C del segmento de polidieno de dichos polímeros es un aspecto crítico en la preparación de copolímeros de bloques con una buena resistencia térmica y química, en particular resistencia a la degradación oxidativa.

A lo largo de los años se han efectuado un gran número de modificaciones en dichos copolímeros de bloques con el fin de cambiar y mejorar sus propiedades. Una de dichas modificaciones ha consistido en sulfonar el copolímero de bloques. Uno de los primeros de dichos copolímeros de bloques sulfonados se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 3.577.357 concedida a Winkler. El copolímero de bloques resultante se caracterizaba por tener la configuración general A-B-(B-A)₁₋₅, donde cada A es un bloque de polímero de monovinil aro sulfonado no elastomérico y cada bloque B es un bloque de polímero de alfa-olefina elastomérico sustancialmente saturado, estando dicho copolímero de bloques sulfonado en la medida suficiente para presentar el menos un 1% en peso de azufre en el polímero y hasta un constituyente sulfonado por cada una unidad de monovinil aro. Los polímeros sulfonados podían utilizarse como tales, o podían utilizarse en la forma de sal de metal alcalino, ácido, sal amónica o sal amina. En la patente de Winkler, se trató un copolímero tribloque poliestireno hidrogenado poliisopreno-poliestireno con un agente sulfonante consistente en trióxido de azufre/trietil fosfato en 1,2-dicloroetano. Dichos copolímeros de bloques presentaban unas características de absorción de agua que podrían resultar útiles para las membranas de purificación de agua y otras aplicaciones similares.

La sulfonación de los copolímeros de bloques de estireno-dieno insaturados se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 3,642,953, O'Neill *et al.* El poliestireno-poliisopreno-poliestireno se sulfonó utilizando ácido clorosulfónico en dietil éter. Puesto que la funcionalidad del ácido sulfónico incorporada al polímero promueve la oxidación y los lugares C=C residuales que quedan en el esqueleto del polímero son propensos a la oxidación, la utilidad de estos polímeros era limitada. Tal como se indica en la columna 3, línea 38, de esta patente: "Los ácidos sulfónicos de copolímero de bloques insaturado obtenidos mediante este proceso están sujetos a una rápida degradación oxidativa en el aire, por lo que deben manipularse en condiciones anaeróbicas y/o estabilizarse con antioxidantes hasta que se les haya dado su forma final a partir de la solución y se hayan convertido en la sal más estable mediante la neutralización o el intercambio iónico". Los polímeros de bloque insaturados sulfonados preparados en los experimentos presentados en los Ejemplos de la patente de O'Neill *et al.* se fundieron produciendo películas delgadas. Las películas presentaban un hinchamiento excesivo (hasta el 1.600% de absorción de agua en peso) y eran débiles. Mientras que las películas moldeadas podían estabilizarse mediante tratamiento con un exceso de base y sus propiedades experimentaban una cierta mejora (aunque solo 300 a 500 psi de resistencia a la tracción), las películas en la forma de sal de sulfonato eran insolubles y no podían dárseles una nueva forma. En la Patente de los Estados Unidos N° 3,870,841, Makowski *et al.*, se incluyen ejemplos de sulfonación de un copolímero aleatorio de t-butil-estireno/isopreno. Puesto que estos polímeros sulfonados

5 tienen lugares C=C en su esqueleto, no se espera que sean oxidativamente estables tampoco en la forma de ácido sulfónico. Dichos polímeros se utilizaron para aplicaciones en las que tan solo era necesaria una flexibilidad limitada y no se espera que tengan unas propiedades físicas generales aceptables. En la Patente de los Estados Unidos N° 6.110.616, Sheikh-Ali *et al.*, se describe otro copolímero de estireno/butadieno sulfonado, en este caso sulfonándose un copolímero aleatorio de tipo SBR.

10 En la Patente de los Estados Unidos N° 5.239.010, Balas *et al.*, se describe otra ruta para la fabricación de copolímeros de bloques sulfonados. En este caso se hace reaccionar un acil sulfato con un copolímero de bloques hidrogenado selectivamente formado por al menos un bloque de dieno conjugado y un bloque de alquénil areno. Después de la hidrogenación, el copolímero de bloques se modifica fijando grupos funcionales de ácido sulfónico fundamentalmente en los bloques de alquénil areno (bloques A). Las propiedades mecánicas pueden modificarse y controlarse variando el grado de funcionalización (cantidad de sulfonación) y el grado de neutralización de los grupos ácido sulfónico a sales sulfonadas metálicas.

15 En la Patente de los Estados Unidos N° 5.516.831, Pottick *et al.*, se describe una mezcla de un aceite de hidrocarburo alifático y un copolímero de bloques hidrogenado selectivamente funcionalizado al que se han injertado grupos funcionales sulfónicos. En el copolímero de bloques de Pottick *et al.*, la práctica totalidad de los grupos funcionales sulfónicos se injertan en el copolímero de bloques en el bloque A de polímero de alquénil areno, frente al copolímero de bloques B de dieno conjugado hidrogenado prácticamente por completo. Se prefirió la neutralización de los grupos ácidos a una sal metálica para preparar mezclas extendidas de aceite que retenían cantidades sustanciales de propiedades mecánicas no extendidas. Las mezclas de copolímero de bloques se utilizaron para adhesivos y agentes de sellado, como modificadores para lubricantes, combustibles y similares.

20 Recientemente se ha prestado una mayor atención al uso de los copolímeros de bloques sulfonados para pilas de combustible. En la Patente de los Estados Unidos N° 5.468.574, Ehrenberg *et al.*, por ejemplo, se describe el uso de una membrana formada por un copolímero de injerto de estireno y butadieno sulfonados. En los ejemplos se sulfonó un copolímero de bloques SEBS (es decir, un copolímero tribloque de estireno/ butadieno/estireno hidrogenado selectivamente) con trióxido de azufre hasta un grado de al menos el 25 por ciento en base molar del número de unidades de estireno del copolímero de bloques. Tal como se muestra en la patente, todos los grupos ácido sulfónico están fijados a las unidades de estireno. Los efectos perniciosos del agua incluyeron el hinchamiento en dichas membranas tal como se discute en el artículo de J. Won *et al.* titulado "*Fixation of Nanosized Proton Transport Channels in Membranes*", *Macromolecules*, 2003, 36, 3228-3234 (8 de abril de 2003). Tal como se reveló en el artículo de *Macromolecules*, se preparó una membrana mediante el moldeo por disolvente de una muestra (de Aldrich) de un polímero SEBS sulfonado (contenido de estireno del 45% en base molar) (peso molecular de aproximadamente 80.000, 28% en peso de estireno) sobre cristal. La membrana se sumergió en agua y se observó que absorbió más del 70% de su peso en seco como consecuencia del hinchamiento. Entonces se midió el índice de transporte de metanol a través de la membrana hinchada de agua y se descubrió que era inaceptablemente elevado. Éste no es un resultado satisfactorio para las aplicaciones de pilas de combustible de metanol directo, en las que la segregación del metanol a un único compartimento de la pila es esencial para que el dispositivo genere energía eléctrica. Para estas aplicaciones, es necesario "reducir la permeación del metanol, manteniendo al mismo tiempo la conductividad de protones y la resistencia mecánica, con el fin de mejorar el rendimiento de las pilas de combustible". Este problema se superó en cierto grado, tal como se describe en el informe de J. Won *et al.*, moldeando primero una película de un copolímero de bloques de estireno-dieno, reticulando mediante radiación la película (cSBS) y sulfonando después el artículo preformado. Aunque la reticulación del copolímero de bloques antes de la sulfonación resolvió el problema del hinchamiento excesivo que se observó cuando se utilizó un polímero S-E/B-S sulfonado selectivamente en los bloques exteriores para formar una membrana, la utilidad de la tecnología de reticulación es limitada en el caso de los artículos delgados y transparentes en los que la fuente de radiación penetra fácilmente. Además, la sulfonación del artículo reticulado es un proceso que necesita mucho tiempo y utiliza una cantidad excesiva de dicloroetano (DCE). Tal como señalaron J. Won *et al.*, "La película cSBS se hinchó con una cantidad excesiva de DCE de la noche a la mañana. Se calentó la solución a 50°C y se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. A continuación se añadió la solución de acetil sulfato (producida mediante el procedimiento arriba descrito)". "Se agitó la solución durante 4 horas a esta temperatura y entonces se finalizó la reacción mediante la adición de 2-propanol, obteniéndose una membrana reticulada de SBS sulfonada (scSBS)". La limpieza del artículo sulfonado también presentó problemas. "La membrana se lavó una vez en agua hirviendo y muchas veces con agua fría. La eliminación completa del ácido residual del producto final después de la sulfonación es importante debido a que puede interferir con las propiedades del producto final".

55 Otro tipo de copolímero de bloques que se ha sulfonado en el pasado son los copolímeros de bloques de estireno/butadieno hidrogenados selectivamente que tienen un bloque interior de distribución controlada que contiene estireno y butadieno, a diferencia de los copolímeros de bloques normales que solo contienen butadieno en el bloque interno. Estos copolímeros de bloques se describen en las Solicitudes de Patentes de los Estados Unidos Publicadas N° 2003/0176582 y N° 2005/0137349, así como en la Solicitud Publicada en virtud del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT) WO 2005/03812.

60 En los copolímeros de bloques sulfonados descritos en el párrafo anterior, los bloques exteriores (duros) están invariablemente sulfonados debido a la presencia de estireno en los bloques exteriores. Esto significa que, tras la exposición al agua, la hidratación de los dominios duros del material provocará la plastificación de esos dominios y un ablandamiento significativo. Este ablandamiento de los dominios duros provoca una marcada reducción de la integridad

mecánica de las membranas preparadas a partir de estos copolímeros de bloques. Así pues, existe el riesgo de que con la exposición al agua cualquier estructura basada en estos copolímeros de bloques sulfonados del estado de la técnica no tengan la resistencia suficiente para mantener su forma. Existen, por lo tanto, límites para la manera de utilizar un copolímero de bloques de este tipo y límites para sus aplicaciones de uso final.

Se describen otros polímeros sulfonados en los que los bloques terminales y los bloques interiores no incluyen dienos hidrogenados. La Patente de los Estados Unidos N° 4.505.827 concedida a Rose *et al.* se refiere a un copolímero tribloque BAB "dispersable en agua" en el que los bloques B son bloques hidrófobos como alquil o poli(t-butil estireno) y los bloques A son bloques hidrófilos como poli(vinil tolueno) sulfonado. Un aspecto clave de los polímeros relevados en Rose *et al.* consiste en que deben ser "dispersables en agua", ya que los usos contemplados para el polímero consisten en lodos de perforación o modificación de la viscosidad. Rose *et al.* expone en la columna 3, líneas 51 a 52, que el polímero "muestra capacidades de asociación hidrófoba cuando se dispersa en un medio acuoso". Rose *et al.* indica además en las líneas 53 a 56 que "Para los fines de la invención, un polímero de estas características es un polímero que, cuando se mezcla con agua, produce una mezcla transparente o translúcida, y no lechosa como en el caso de una dispersión de un polímero insoluble en agua". El polímero de Rose *et al.* es dispersable en agua debido a que los bloques de t-butil estireno no son grandes – normalmente el copolímero de bloques tendrá menos de 20 de porcentaje molar de bloques B, preferiblemente entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 de porcentaje molar. Además, es probable que los bloques terminales B contengan una cantidad de sulfonación significativa.

La Patente de los Estados Unidos N° 4.492.785 concedida a Valint *et al.* se refiere a "polímeros de bloque solubles en agua" que son agentes de viscosificación para el agua. Estos copolímeros de bloques solubles en agua son polímeros dibloque de t-butil estireno/metal estireno sulfonato o polímeros tribloque de t-butil estireno/metal estireno sulfonato/t-butil estireno. Las estructuras y propiedades parecen indicar que el estireno de los bloques interiores está sulfonado al 100%. Como resultado de ello, el polímero es soluble en agua. Además, en estas estructuras cada uno de los bloques terminales representará del 0,25 al 7,5% en moles del polímero. Con un bloque interior tan grande completamente sulfonado, y con bloques terminales relativamente pequeños, los polímeros serán invariablemente solubles en agua.

Ninguna de las referencias de la técnica actual arriba mencionadas describe polímeros sulfonados basados en estireno y/o t-butil estireno que tengan un estado sólido en presencia de agua y que presenten propiedades elevadas de transporte de agua y una resistencia al estado húmedo suficiente. Por lo tanto, lo que es necesario es una membrana semipermeable con propiedades elevadas de transporte de agua que mantenga una resistencia al estado húmedo suficiente para una amplia variedad de aplicaciones.

Resumen de la Invención

Sorprendentemente, actualmente se ha descubierto que es posible conseguir propiedades elevadas de transporte de agua manteniendo al mismo tiempo una resistencia al estado húmedo suficiente para una amplia variedad de aplicaciones utilizando copolímeros de bloques sulfonados que tengan uno o más bloques interiores que sean susceptibles a la sulfonación y bloques exteriores que sean resistentes a la sulfonación. Estos copolímeros de bloques saturados sulfonados de la presente invención presentan un conjunto equilibrado de propiedades, incluyendo el transporte de agua, la resistencia al estado húmedo, la estabilidad dimensional y la procesabilidad que hasta el momento no era posible conseguir. Se ha descubierto que cuando la sulfonación se limita a uno o más bloque(s) interior(es), la hidrofobicidad de los bloques exteriores se mantiene y, por lo tanto, también su integridad en presencia de un centro hidratado o fase de caucho. Para dirigir selectivamente la sulfonación al bloque interno o interior podría recurrirse, por ejemplo, al uso de monómeros estirénicos para sustituidos como para-tert-butilestireno en los bloques exteriores. El sustituyente alquil de gran tamaño en la posición para del anillo de estireno reduce la reactividad del anillo con respecto a la sulfonación, dirigiendo así la sulfonación a uno o más del/los bloque(s) interno(s) o interior(es) del polímero.

Una característica clave de los copolímeros de bloques sulfonados que tienen bloques terminales resistentes a la sulfonación es que pueden conformarse en objetos o artículos sólidos que retienen su naturaleza sólida incluso en presencia de un exceso de agua. Un sólido se reconoce como un material que no fluye bajo el esfuerzo de su propio peso. Los polímeros de la presente invención pueden moldearse en membranas sólidas. Aunque estas membranas transportan eficientemente el vapor de agua, son sólidas incluso en presencia de un exceso de agua. La naturaleza sólida de estas membranas en el agua puede demostrarse sometiendo a ensayos su resistencia a fluir bajo esfuerzo de tracción mientras están sumergidas en agua. Puede efectuarse un sencillo ensayo de tracción, de acuerdo con los métodos indicados en LA NORMA ASTM D412, con la membrana mientras está sumergida en un baño de agua; esta medición puede tomarse como una medida de la resistencia al estado húmedo del material. Este ensayo es de gran utilidad en las membranas que se han equilibrado en exceso de agua. Los materiales que presentan una resistencia a la tracción en estado húmedo superior a 100 libras por pulgada cuadrada de sección transversal son sólidos fuertes. Es importante tener en cuenta que son sólidos fuertes incluso en presencia de un exceso de agua. Obviamente, estos materiales no son solubles en agua. Los materiales solubles en agua no tendrán una resistencia mensurable cuando se evalúen utilizando el procedimiento modificado de la norma ASTM D412 que se ha mencionado anteriormente. Además, dichos materiales no se dispersan en el agua. Una dispersión acuosa del polímero no tendrá una resistencia mensurable cuando se evalúe utilizando el procedimiento modificado de la norma ASTM D412 tal como se ha mencionado anteriormente. Las membranas de polímero de la presente invención no son solubles en agua y no forman dispersiones cuando entran en contacto con un exceso de agua. Las membranas de polímero recientemente

descubiertas presentan buenas propiedades de transporte de agua y tienen resistencias a la tracción cuando se equilibran con agua a más de 100 psi. Son objetos sólidos incluso en estado húmedo.

Una característica distintiva de los polímeros de bloque de la presente invención que se han sulfonado selectivamente en un bloque interior es que pueden conformarse para crear objetos con un conjunto equilibrado de propiedades que hasta ahora no era posible conseguir, incluyendo resistencia incluso cuando se equilibren con agua, comportamiento de transporte de vapor de agua, estabilidad dimensional y procesabilidad. Los bloques hidrófobos y su posición en los extremos de la cadena del copolímero de bloques contribuyen a la resistencia al estado húmedo, la estabilidad dimensional y la procesabilidad de estos polímeros y de los objetos producidos a partir de ellos. El/los bloque(s) sulfonado(s) situados en el interior del copolímero permite(n) un transporte eficiente de vapor de agua. Las propiedades combinadas proporcionan un material único. Como resultado de lo anterior, los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención pueden utilizarse de manera más efectiva en una amplia variedad de usos en los que los polímeros sulfonados del estado de la técnica se revelaban insatisfactorios debido a la debilidad de dichos polímeros en presencia de agua. Hay que tener en cuenta que los copolímeros de bloques sulfonados que por su naturaleza son "solubles en agua" o "dispersos en agua" no tendrían la resistencia a la tracción suficiente para las aplicaciones descritas en el presente documento. Así pues, la presente invención incluye copolímeros de bloques sulfonados para la conformación de artículos que son sólidos en agua y que incluyen al menos dos bloques terminales de polímero y al menos un bloque interior de polímero saturado, donde

- a) cada bloque terminal es un bloque de polímero resistente a la sulfonación y cada bloque interior es un bloque de polímero saturado susceptible a la sulfonación, no conteniendo dichos bloques terminales e interiores niveles significativos de insaturación olefínica;
- b) cada bloque terminal tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque interior tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- c) dichos bloques interiores están sulfonados en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles; y
- d) dicho copolímero de bloques sulfonado, cuando se conforma para crear un artículo, tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua de acuerdo con la norma ASTM D412.

Normalmente, en el copolímero de bloques sulfonado el porcentaje molar de bloques terminales será el suficiente para que el copolímero de bloques sea insoluble en agua y no dispersable en agua. En dicho copolímero de bloques, el porcentaje molar de los bloques terminales puede ser mayor del 15%, preferiblemente mayor del 20%. En otros casos, el porcentaje molar de los bloques terminales puede ser mayor del 20% y menor del 70%, preferiblemente mayor del 20% y menor del 50%. Las unidades hidrófobas de los bloques terminales contribuyen a la insolubilidad del copolímero de bloques. Además, si el porcentaje molar de los bloques terminales se aproxima a los valores inferiores, la hidrofobicidad del copolímero de bloques completo puede ajustarse incorporando unidades de monómero hidrófobas en los bloques interiores, tanto en los bloques A como en los bloques B.

En la aplicación actual relativa a la presente invención, los términos siguientes tendrán el significado que se indica a continuación. "Resistente a la sulfonación" significa que se produce poca, si es que se produjera, sulfonación del bloque. "Susceptible a la sulfonación" significa que es muy probable que se produzca la sulfonación en los bloques referenciados. La expresión "resistente a la sulfonación" tal como se utiliza en relación con la presente invención con respecto a los bloques terminales y la expresión "susceptible a la sulfonación" con respecto a los bloques interiores hacen referencia a la sulfonación que se produce fundamentalmente en el/los bloque(s) interior(es) del copolímero de tal manera que el grado de sulfonación que se produce en el/los bloque(s) interior(es), en relación con el grado de sulfonación total de copolímero de bloques, es, en todos los casos, mayor que el grado de sulfonación que se produce en los bloques terminales. El grado de sulfonación en el/los bloque(s) interior(es) es de al menos el 85% de la sulfonación global total del copolímero de bloques. En modos de realización alternativos, el grado de sulfonación en el/los bloque(s) interior(es) es de al menos el 90% de la sulfonación total, siendo la cantidad preferente en este modo de realización de al menos el 95% de la sulfonación total. En algunos modos de realización, es posible que los bloques terminales no presenten sulfonación. Hay que tener en cuenta que a lo largo de la especificación se discuten cuestiones relacionadas con bloques terminales y con bloques interiores. En muchos casos, se utilizan las estructuras relacionadas con bloques terminales representadas mediante "A" y las estructuras relacionadas con bloques terminales representadas mediante "B". Dichas discusiones, a menos que se indicara lo contrario, no pretenden limitarse exclusivamente a aquellos copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención que contengan bloques terminales "A" y bloques interiores "B", sino que pretenden ser discusiones que sean representativas de todas las estructuras de los modos de realización de la presente invención en las que los bloques terminales que son resistentes a la sulfonación se representan mediante bloques "A", "A1" o "A2" y los bloques interiores que son susceptibles a la sulfonación se representan mediante bloques "B", "B1", "B2", "D", "E" o "F". También hay que tener en cuenta que en algunos casos es posible que más de un bloque interior sea susceptible a la sulfonación. En estos casos, los bloques pueden ser iguales o diferentes.

Además, el término "no conteniendo niveles significativos de insaturación" significa que la insaturación olefínica residual del copolímero de bloques es inferior a 2,0 miliequivalentes de enlaces dobles carbono-carbono por gramo de polímero,

preferiblemente inferior a 0,2 miliequivalentes de enlaces dobles carbono-carbono por gramo de copolímero de bloques. Esto significa, por ejemplo, para cualquier componente de polímero de dieno conjugado presente en dicho copolímero de bloques sulfonado, que dicho dieno conjugado debe hidrogenarse de manera que al menos el 90% de los enlaces dobles se reduzcan mediante la hidrogenación, e incluso mejor que al menos el 98% de los enlaces dobles se reduzcan mediante la hidrogenación. En un modo de realización, la presente invención está formada en general por copolímeros de bloques sulfonados que incluyen al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B, donde

- 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, no conteniendo dichos bloques A y B niveles significativos de insaturación olefínica;
- b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- c) cada bloque A incluye uno o más segmentos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno sustituidos en para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros de 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los anteriores, d) hidrogenándose subsiguientemente cada segmento que contenga 1,3-ciclodieno o dienos conjugados polimerizados y donde cualquier bloque A que incluya etileno o polímeros hidrogenados polimerizados de un dieno acrílico conjugado tiene un punto de fusión mayor de 50° C, preferiblemente mayor de 80° C;
- d) cada bloque B contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los anteriores;
- e) dichos bloques B están sulfonados en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles, en base a las unidades de monómero aromático vinílico de dichos bloques B;
- f) el porcentaje molar de monómeros aromáticos vinílicos que son monómeros de estireno no sustituidos, monómeros de estireno sustituidos en orto, monómeros de estireno sustituidos en meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B es de entre el 10 por ciento en moles y el 100 por ciento en moles; y
- g) dicho copolímero de bloques sulfonado una vez conformado para crear un artículo tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua de acuerdo con la norma ASTM D412.

En este modo de realización, los bloques A también pueden contener hasta un 15 por ciento en moles de los monómeros mencionados para los bloques B. Dichos copolímeros de bloques sulfonados de este modo de realización pueden representarse mediante las estructuras A-B-A, (A-B-A) n X, (A-B) n X o mezclas de las mismas, donde n es un número entero desde 2 hasta aproximadamente 30, X es un residuo de agente acoplante y A y B son lo que se ha definido anteriormente.

En otro modo de realización, la presente invención se refiere a un copolímero de bloques sulfonado que incluye bloques de polímero A1, A2, B1 y B2, con 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, donde n es un número entero desde 2 hasta aproximadamente 30 y X es un residuo de agente acoplante, y donde:

- 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, no conteniendo dichos bloques A1, A2, B1 y B2 niveles significativos de insaturación olefínica;
- b) cada bloque A1 y cada bloque A2 tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B1 y cada bloque B2 tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- c) cada bloque A1 se selecciona del grupo consistente en (i) etileno y (ii) dienos conjugados, polimerizados, con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación en los que los dienos conjugados se hidrogenan subsiguientemente;
- d) cada bloque A2 se selecciona del grupo consistente en (i) monómeros de estireno sustituidos en para y (ii) monómeros de 1,3-ciclodieno, polimerizados, en los que los monómeros de 1,3-ciclodieno se hidrogenan subsiguientemente;
- e) cada bloque B2 contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno

sustituídos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituídos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los anteriores;

- 5 f) cada bloque B2 consiste en segmentos copolimerizados hidrogenados de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquenal areno seleccionados de (i) monómeros de estireno no sustituídos, (ii) monómeros de estireno sustituídos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituídos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los anteriores;
- g) cada bloque B1 y cada bloque B2 está sulfonado en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles; y
- h) dicho copolímero de bloques sulfonado una vez conformado para crear un artículo tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua de acuerdo con la norma ASTM D412.
- 10 En otro aspecto adicional, la presente invención incluye copolímeros de bloques sulfonados que también contienen al menos un bloque D que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 20°C. Uno de estos bloques incluye un polímero o copolímero hidrogenado de un dieno conjugado seleccionado entre isopreno, 1,3-butadieno y mezclas de
- 15 ambos con un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de entre el 20 y el 80 por ciento en moles y un peso molecular medio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000. Otro bloque D podría incluir un polímero de un monómero acrilato o un polímero de silicona con un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000. Otro bloque D podría ser isobutileno polimerizado con un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000. En este modo de realización, la presente invención incluye un copolímero de bloques sulfonado con la configuración general A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, (A-D-B)_nX, (A-B-D)_nX o mezclas de las anteriores, donde n es un número entero desde 2 hasta aproximadamente 30 y X es un residuo de agente
- 20 acoplante y donde:
- 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, no conteniendo dichos bloques A, B y D niveles significativos de insaturación olefínica;
- 25 b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000, cada bloque D tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000 y cada bloque B tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- 30 c) cada bloque A incluye uno o más segmentos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno sustituídos en para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros de 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los anteriores, d) hidrogenándose subsiguientemente cada segmento que contenga 1,3-ciclodieno o dienos conjugados polimerizados;
- 35 d) cada bloque B contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituídos, (ii) monómeros de estireno sustituídos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituídos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno, y (vii) mezclas de los anteriores;
- 40 e) cada bloque D incluye polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 20°C y un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000, habiéndose seleccionado dicho bloque D del grupo formado por (i) un dieno conjugado polimerizado o copolimerizado seleccionado entre isopreno, 1,3-butadieno con un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de entre el 20 y el 80 por ciento en moles, (ii) un monómero acrilato polimerizado, (iii) un polímero de silicona, (iv) isobutileno polimerizado y (v) mezclas de los anteriores, precisándose que cualesquiera segmentos que contengan 1,3-butadieno o isopreno polimerizado se hidrogenan subsiguientemente, y tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 20°C;
- 45 f) dichos bloques B están sulfonados en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles, en base a las unidades de monómero aromático vinílico de dichos bloques B;
- g) el porcentaje molar de monómeros aromáticos vinílicos que son monómeros de estireno no sustituídos, monómeros de estireno sustituídos en orto, monómeros de estireno sustituídos en meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B es de entre el 10 por ciento en moles y el 100 por ciento en moles; y
- 50 h) dicho copolímero de bloques sulfonado una vez conformado para crear un artículo tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua de acuerdo con la norma ASTM D412.

En otra alternativa de este modo de realización, la presente invención incluye copolímeros de bloques sulfonados que tienen más de un bloque D y en los que el segundo bloque D es monómero acrilato polimerizado o polímero de un polímero de silicona.

En otro modo de realización, la presente invención incluye copolímeros de bloques para la conformación de artículos que son sólidos en agua y que incluyen al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B, donde:

- 5 a) cada bloque A es un bloque de polímero que esencialmente no contiene grupos funcionales de ácido sulfónico o sulfonato y cada bloque B es un bloque de polímero que contiene un 10 a 100 por ciento en moles de grupos funcionales de ácido sulfónico o sulfonato en base al número de unidades de monómero del bloque B, no conteniendo dichos bloques A y B niveles significativos de insaturación olefínica; y
- 10 b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000.

15 En otro modo de realización de la presente invención, los monómeros que componen el bloque B directamente encima son monómeros funcionales sintéticos. En un modo de realización preferente, los monómeros se seleccionan del grupo consistente en p-estireno sulfonato de sodio, p-estireno sulfonato de litio, p-estireno sulfonato de potasio, p-estireno sulfonato de amonio, p-estireno sulfonato de amina, etil p-estireno sulfonato, metalilsulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, vinilsulfonato de sodio y mezclas de los anteriores.

En otro aspecto adicional, la presente invención se refiere a copolímeros de bloques sulfonados en los que una porción de los grupos funcionales sulfónicos han sido neutralizados con un compuesto metálico ionizable para formar sales metálicas.

20 Otro modo de realización de la presente invención incluye un copolímero de bloques sulfonado que comprende al menos dos bloques terminales de polímero A, al menos un bloque interior de polímero E y al menos un bloque interior de polímero F, con la estructura A-E-F-E-A, A-F-E-F-A, (A-F-E) n X o (A-E-F) n X, donde n es un número entero desde 2 a 30, X es un residuo de agente acoplante y donde:

- 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, no conteniendo dichos bloques A, E y F niveles significativos de insaturación olefínica;
- 25 b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque E y F tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- 30 c) cada bloque A incluye uno o más segmentos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno sustituidos en para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros de 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los anteriores, d) hidrogenándose subsiguientemente cada segmento que contenga 1,3-ciclodieno o dienos conjugados polimerizados;
- 35 d) cada bloque F contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno, y (vii) mezclas de los anteriores;
- e) cada bloque E es un bloque hidrogenado copolimerizado de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquénico areno seleccionado de (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno, polimerizados, y (vii) mezclas de los anteriores;
- 40 f) dichos bloques E y F están sulfonados en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles, en base a las unidades de monómero aromático vinílico de dichos bloques E y F;
- 45 g) dicho copolímero de bloques sulfonado una vez conformado para crear un artículo tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua de acuerdo con la norma ASTM D412.

En una alternativa preferente a este modo de realización, el bloque A es un bloque de polímero de para-tert-butilestireno, el bloque F es un bloque de polímero de estireno no sustituido y el bloque E es un bloque de copolímero de 1,3-butadieno hidrogenado y estireno no sustituido.

50 Los solicitantes también reivindican sus procesos de invención para la fabricación de los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención. Uno de los procesos para la preparación de los copolímeros de bloques sulfonados incluye la reacción de un copolímero de bloques con un reactivo de sulfonación que sulfona selectivamente los bloques B de un copolímero de bloques que incluye al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B, donde:

- 5 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, no conteniendo dichos bloques A, y B niveles significativos de insaturación olefínica;
- b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000, donde el porcentaje molar de los bloques terminales A es del 20 al 50 por ciento;
- c) dichos bloques B están sulfonados en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles; y
- d) dicho copolímero de bloques sulfonado tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua de acuerdo con la norma ASTM D412.
- 10 Otro proceso consiste en la preparación de copolímeros de bloques sulfonados para la conformación de artículos que son sólidos en agua y que tienen al menos dos bloques terminales de polímero A y al menos un bloque interior de polímero B, incluyendo el proceso la sulfonación de dicho bloque interior B hasta que dicho bloque esté sustancialmente sulfonado, y donde:
- 15 a) la composición de cada uno de dichos bloques A es distinta de exclusivamente polímeros de etileno o exclusivamente polímeros hidrogenados de dienos conjugados;
- b) dicho copolímero de bloques es insoluble en agua; y
- c) dichos bloques terminales A carecen esencialmente de monómeros sulfonados.
- En un modo de realización especialmente preferente de la presente invención, el agente de sulfonación utilizado es un acil sulfato y en un modo de realización alternativo preferente, el agente de sulfonación utilizado es trióxido de azufre.
- 20 En la preparación de los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención puede utilizarse cualquier número de moléculas precursoras. En un modo de realización preferente de la presente invención, el copolímero de bloques 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 las mismas, donde n es un número entero desde 2 hasta aproximadamente 30 y X es un residuo de agente acoplante y donde:
- 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, no conteniendo dichos bloques A, D y B niveles significativos de insaturación olefínica;
- b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000, cada bloque D tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000 y cada bloque B tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- 30 c) cada bloque A contiene uno o más segmentos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno sustituidos en para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros de 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los anteriores;
- 35 d) cada bloque B contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno, y (vii) mezclas de los anteriores;
- 40 e) cada bloque D incluye polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 20°C y un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000, habiéndose seleccionado dicho bloque D del grupo formado por (i) un dieno conjugado polimerizado o copolimerizado seleccionado entre isopreno, 1,3-butadieno con un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de entre el 20 y el 80 por ciento en moles, (ii) un monómero acrilato polimerizado, (iii) un polímero de silicona, (iv) isobutileno polimerizado y (v) mezclas de los anteriores, precisándose que cualesquiera segmentos que contengan 1,3- butadieno o isopreno polimerizado se hidrogenan subsiguientemente; y
- 45 f) el porcentaje molar de monómeros aromáticos vinílicos que son monómeros de estireno no sustituidos, monómeros de estireno sustituidos en orto, monómeros de estireno sustituidos en meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B es de entre el 10 por ciento en moles y el 100 por ciento en moles.
- 50

En otro modo de realización preferente de la presente invención, el copolímero de bloques 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)nX, (A1-A2-B2)nX, (A2-A1-B1)nX, (A2-A1-B2)nX, (A1-A2-B1-B2)nX, (A1-A2-B2-B1)nX, (A2-A1-B1-82)nX o (A2-A1-B2-B1)nX, donde n es un número entero desde 2 a 30, X es un residuo de agente acoplante y donde:

- 5 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, no conteniendo dichos bloques A1, A2, B1 y B2 niveles significativos de insaturación olefínica;
- b) cada bloque A1 y cada bloque A2 tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B1 y cada bloque B2 tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- 10 c) cada bloque A1 se selecciona del grupo consistente en (i) etileno y (ii) dienos conjugados, polimerizados, con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación;
- d) cada bloque A2 se selecciona del grupo consistente en (i) monómeros de estireno sustituidos en para y (ii) monómeros de 1,3-ciclodieno, polimerizados;
- 15 e) cada bloque B1 contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno, polimerizados, y (vii) mezclas de los anteriores;
- f) cada bloque B2 consiste en segmentos polimerizados hidrogenados de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquénil areno seleccionados de (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los anteriores; y
- 20 g) cada bloque B1 y B2 está sulfonado en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles.

En otra clase de precursores se incluyen los de la configuración general A-E-F-E-A o (A-E-F)nX, donde n es un número entero desde 2 a 30, X es un residuo de agente acoplante y donde:

- 25 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, no conteniendo dichos bloques A, E y F niveles significativos de insaturación olefínica;
- b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque E y F tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- c) cada bloque A se selecciona del grupo consistente en (i) monómeros de estireno sustituidos en orto, polimerizados;
- 30 d) cada bloque F contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno, y (vii) mezclas de los anteriores;
- 35 e) cada bloque E es un bloque polimerizado de al menos un dieno conjugado y al menos un mono alquénil areno seleccionados de (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los anteriores; y.
- f) dichos bloques E y F están sulfonados en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles, en base a las unidades de monómero aromático vinílico de dichos bloques E y F.

- 40 Los expertos en la técnica comprenderán que las estructuras arriba indicadas no pretenden constituir necesariamente una lista exhaustiva de posibles precursores para la preparación de los copolímeros de bloques de la presente invención. Los precursores indicados en este documento pueden utilizarse como los materiales de partida en el proceso para la preparación de los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención, así como cualquier otro proceso disponible en la técnica a condición de que el producto final cumpla los requisitos de la presente invención. Entre estos
- 45 requisitos se incluye que el copolímero de bloques sulfonado sea un sólido en presencia de agua, que el/los bloque(s) interior(es) contenga(n) uno o más grupos funcionales sulfónicos después de la sulfonación y que el copolímero de bloques sulfonado una vez conformado para crear un artículo tenga una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua de acuerdo con la norma ASTM D412.

- 50 En otro aspecto adicional, la presente invención incluye un artículo formado al menos en parte por el copolímero de bloques sulfonado inventivo. En particular, la presente invención contempla artículos como, por ejemplo, pilas de combustible, membranas de intercambio de protones para pilas de combustible, dispersiones de partículas de carbono impregnadas con metal en cemento de polímero sulfonado para el uso en un conjunto de electrodos, incluyendo conjuntos de electrodos para pilas de combustible, tejidos, tejidos revestidos, suministros y dispositivos quirúrgicos,

5 membranas de filtración, membranas de desalinización, membranas de aire acondicionado, membranas de recuperación de calor, adhesivos, artículos de higiene personal, artículos súper-absorbentes, ligantes para súper-absorbentes y revestimientos anti-incrustantes. Algunos ejemplos específicos de dichos artículo son, entre otros, las
 10 membranas de permeabilidad selectiva formadas en parte a partir de una composición que incluya el copolímero de bloques sulfonado. Otros usos son las fibras, los tubos, los tejidos, las láminas, los revestimientos para tejidos tanto tejidos como no tejidos y los laminados. Entre las aplicaciones específicas se incluyen, sin limitarse a ellas, las ropas y
 15 guantes de protección transpirables para el personal de emergencias y de lucha contra incendio, trabajadores del sector químico y biológico, trabajadores agrícolas, personal médico y personal militar que participen en la manipulación de materiales potencialmente peligrosos; las prendas deportivas y recreativas; las tiendas de campaña; las membranas selectivas para aplicaciones industriales, médicas y de purificación de agua; y los sistemas de eviten la acumulación de
 humedad en el interior de las paredes y entre el suelo y la cimentación de una casa. Otras aplicaciones específicas se encuadran en la higiene personal, incluyendo el uso como súper-absorbentes o ligantes para súper-absorbentes en pañales o productos para la incontinencia. Otras aplicaciones específicas son los revestimientos marinos y los
 revestimientos anti-incrustantes en general. Por último, otras aplicaciones incluyen los revestimientos para membranas, como por ejemplo los revestimientos en membrana de desalinización de polisulfona.

En otro aspecto adicional, la presente invención incluye una pila de combustible que incorpora una o más membranas fabricadas a partir de los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención. Más específicamente, la presente invención incluye una pila de combustible que contenga:

- a) una membrana fabricada a partir del copolímero de bloques sulfonado;
- 20 b) el primer y el segundo electrodos opuestos en contacto con dicha membrana;
- c) medios para el suministro de un combustible a dicho primer electrodo; y
- d) medios para permitir que un oxidante entre en contacto con dicho segundo electrodo.

Sin la intención de vincularse a una teoría específica, los inventores creen que la significancia de la presente invención depende de dos características estructurales del copolímero de bloques: 1) las contundentes diferencias de polaridad
 25 entre los bloques A exteriores y los bloques B interiores regulan la física de a) 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 a especies distintas de los protones y el agua; y 2) la resistencia y la estabilidad dimensional de los materiales preparados a partir de estos polímeros dependen del hecho de que los bloques A tienen poca o ninguna funcionalidad. La polaridad de los bloques interiores B se deriva de la sulfonación de las porciones aromáticas de vinilo encadenadas
 30 en el/los segmento(s) de los bloques interiores B. En la fase sólida, estas especies de ácido sulfónico aromático (centros -SO₃H) se auto-ensamblan en una fase continua polar que es extremadamente hidrófila. Esta fase permite una vía para que los protones o el agua pasen de un lado de la membrana al otro. Cuanto mayor sea la densidad de las posiciones de -SO₃H en esta fase (moles de -SO₃H/g de copolímero de bloques), más rápido será el transporte de moléculas de agua a través del material compuesto. Estas vías podrían contemplarse como canales de iones o de agua con
 35 separación de microfases con una anchura aproximada de entre diez y unos pocos miles de angstroms. En este material multifase, estos canales están constreñidos por una fase hidrófoba no polar que está formada por los bloques A hidrófobos del copolímero. Puesto que los bloques A contienen muy pocos o ningún centro reactivo, después de la sulfonación los bloques A tienen muy poca o ninguna funcionalidad de ácido sulfónico. Como resultado de ello y a diferencia de los bloques interiores B, los bloques A son muy resistentes a la permeación por las especies protónicas o el agua. Las propiedades de la fase de los bloques A del material multifásico no se ven fácilmente afectadas por la
 40 adición de materiales protónicos o agua. Debido a ello, la fase de los bloques A no polar del material del copolímero no resulta debilitada significativamente por la adición de agua. Por ejemplo, con relación a un modo de realización de la presente invención, puesto que cada bloque interior B está fijado químicamente a dos segmentos exteriores de bloque A, el material compuesto multifásico tiene también una resistencia sustancial en el estado húmedo. De hecho, una comparación de la resistencia de una película o membrana preparada a partir de un copolímero de bloques sulfonado selectivamente sometido a ensayos en estado húmedo frente a sus resistencia cuando los ensayos se efectúan en estado seco es una buena medida de la ausencia (o práctica ausencia) de funcionalidad en el bloque A del copolímero; la resistencia en húmedo debe ser al menos más del 30% de la resistencia de la muestra seca.

Además, la fase hidrófoba no polar puede ser continua, lo que permite una estructura multifase co-continua. Cuando es éste el caso, la resistencia de esta fase y su resistencia al hinchamiento en presencia de agua, controla y limita el nivel
 50 de hinchamiento que puede producirse en la fase hidrófila. De esta manera se controla la estabilidad dimensional de la pieza fabricada. Incluso si la fase de los bloques A hidrófobos se dispersa, la resistencia de esa fase restringe el hinchamiento de la fase hidrófila hasta el límite definido por la extensibilidad de los bloques B sulfonados en el agua. Puesto que los extremos de los bloques B están ligados a bloques A que no están plastificados por el agua, solo pueden
 55 hincharse en la medida definida por su longitud de cadena. El hinchamiento no puede superar la resistencia de la unión química que mantiene los bloques A y B (bloques interiores y exteriores) juntos.

Las propiedades esenciales – dureza, resistencia, rigidez y resistencia a la temperatura – de los compuestos preparados a partir de estos copolímeros de bloques se verán fuertemente afectadas por la naturaleza de el/los polímero(s) de los bloques A y la continuidad, o la falta de ella, de la fase hidrófoba. Por otra parte, las propiedades de

transporte de agua y protones, la elasticidad, la flexibilidad y la tenacidad de estos materiales se verán fuertemente afectadas por la naturaleza del polímero o copolímero de los bloques B del material multifase. Dependiendo de la elección de el/los monómero(s) utilizados en la construcción del segmento interior del copolímero de bloques, el copolímero de bloques sulfonado selectivamente puede permitir un material muy elástico y blando o también puede formarse un material muy tenaz y firme. Puesto que al agua actúa para plastificar las interacciones de las porciones sulfonadas en la fase hidrófila, la adición de agua a estos compuestos tenderá a ablandarlos, a hacerlos menos firmes.

Las propiedades de barrera de estos materiales se ven afectadas por las propiedades de la fase hidrófila y de la fase hidrófoba del compuesto. La permeación de gases no polares y de líquidos no polares se ve fuertemente restringida por la alta polaridad y energía cohesiva de la fase hidrófila. Además, la fase hidrófila puede ser continua o co-continua. La fase hidrófoba puede opcionalmente ser no continua, en cuyo caso no hay continuidad para el flujo de moléculas a través de la fase no polar. Cuando la fase hidrófoba es co-continua con los canales iónicos, la densidad (sólido no poroso) de la fase hidrófoba bloquea las moléculas de difusión a través de esa fase del material.

Los copolímeros de bloques que tienen segmentos exteriores resistentes a la sulfonación, bloques A, y segmentos interiores susceptibles a la sulfonación, bloques B saturados, pueden sulfonarse selectivamente para permitir materiales que tengan una estructura de dos fases única. Una consecuencia de esta estructura es que podrían formarse polímeros no reticulados con un balance de propiedades útiles único – buena estabilidad dimensional, velocidades de transporte de agua sorprendentes y una resistencia sorprendente en presencia de agua. El balance específico de las propiedades necesarias para una aplicación específica puede ajustarse 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 en el polímero de partida antes de la sulfonación y la cantidad de neutralización, si la hay, de las posiciones de $-SO_3H$. La necesidad de materiales que tengan estas propiedades es grande. Se han identificado miles de aplicaciones para películas, membranas, fibras, fibras no tejidas, revestimientos, adhesivos, artículos moldeados y similares. Se ha contemplado el uso de estos artículos para proporcionar protección contra agentes químicos y biológicos, para purificar flujos acuosos, para evitar el desarrollo fúngico y microbiano, para permitir el enfriamiento evaporativo mediante el transporte de agua (especialmente de la sudoración) a una superficie, para mejorar la absorción de energía radiante en estado húmedo y para absorber agua. Así pues, el alcance de la utilidad de esta invención parece ser grande.

Breve Descripción del Dibujo

En la Figura 1 se 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 vidrio-caucho, T_g , del bloque interior S/EB se desplaza de aproximadamente $15^\circ C$ a aproximadamente $50^\circ C$.

En la Figura 2 se 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 en un grado que provoca un cambio significativo en las propiedades físicas de la muestra.

En la Figura 3 se muestra la estructura de películas coladas de: (izquierda) 90/10 tolueno/metanol, (centro) 80/20 THF/tolueno y (derecha) 50/50 THF/tolueno mediante imágenes de AFM.

En la Figura 4 se presentan gráficos DSC que muestran diferencias en la fusión del agua como una función de las soluciones de molde.

Descripción Detallada de la Invención

Los polímeros base necesarios para preparar los copolímeros de bloques que contienen ácido sulfónico de la presente invención pueden fabricarse mediante diversos procesos, incluyendo la polimerización aniónica, la polimerización aniónica moderada, la polimerización catiónica, la polimerización Ziegler-Natta y la polimerización por radicales libres viviente o estable. La polimerización aniónica se describe a continuación en la descripción detallada y en las patentes mencionadas. Los procesos de polimerización aniónica moderada para la fabricación de copolímeros de bloques estirénicos se han descrito en, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos N° 6.391.981, N° 6.455.651 y N° 6.492.469, incorporadas al presente documento mediante esta referencia. Los procesos de polimerización catiónica para la fabricación de copolímeros de bloques se han descrito en, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos N° 6.515.083 y N° 4.946.899, incorporadas al presente documento mediante esta referencia. G. W. Coates, P. D. Hustad y S. Reinartzos examinaron recientemente en *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 2236-2257 los procesos de polimerización Ziegler-Natta viviente que pueden utilizarse para la fabricación de copolímeros de bloques; una publicación subsiguiente de H. Zhang y K. Nomura (*JACS Communications*, 2005) describe el uso de técnicas de Z-N vivientes específicamente para la fabricación de copolímeros de bloques. Se han revisado los extensos trabajos que se han efectuado en el campo de la química de la polimerización por radicales libres viviente mediada con nitróxido; consultar C. J. Hawker, A. W. Bosman y E. Harth, *Chemical Reviews*, 101(12), pp. 3661-3688 (2001). Tal como se expone en esta revisión, los copolímeros de bloques estirénicos pueden fabricarse utilizando técnicas de radicales libres vivientes o estables. Para los polímeros de la presente invención, los métodos de polimerización mediada por nitróxidos serán los procesos de polimerización por radicales libres viviente o estable preferentes.

1. Estructura de los Polímeros

Uno de los aspectos importantes de la presente invención se refiere a la estructura de los copolímeros de bloques sulfonados. En un modo de realización, estos copolímeros de bloques fabricados mediante la presente invención tendrán al menos dos bloques terminales o exteriores de polímero A y al menos un bloque interior de polímero saturado B, donde 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 preferentes tienen la configuración general A-B-A, (A-B)n(A), (A-B-A)n, (A-B-A)nX, (A-B)nX, A-B-DB-A, A-D-B-D-A, (A-D-B)n(A), (A-B-D)n(A), (A-B-D)nX, (A-D-B)nX o mezclas de las anteriores, en las que n es un número entero desde 2 hasta aproximadamente 30, X es un residuo de agente acoplante y A, B y D son lo definido anteriormente en el presente documento.

Las estructuras más preferentes son las estructuras lineales A-B-A, (A-B)2X, (A-B-D)nX 2X y (A-D-B)nX 2X o las estructuras radiales (A-B)nX y (A-D-B)nX, en las que n es de 3 a 6. Dichos copolímeros de bloques se fabrican normalmente mediante polimerización aniónica, polimerización catiónica o polimerización Ziegler-Natta. Preferiblemente, los copolímeros de bloques se fabrican mediante polimerización aniónica. Se reconoce que en cualquier polimerización la mezcla de polímeros incluirá una cierta cantidad de dicopolímero de bloques A-B, además de polímeros lineales y/o radiales. Los bloques A son uno o más segmentos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno sustituidos en para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros de 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los anteriores. Si los segmentos A son polímeros de 1,3-ciclodieno o dienos conjugados, los segmentos se hidrogenarán después de la polimerización.

Los monómeros de estireno sustituidos en para se seleccionan del grupo formado por el para-metilestireno, el para-etilestireno, el para-n-propilestireno, el para-iso-propilestireno, el para-n-butilestireno, el para-sec-butilestireno, el para-iso-butilestireno, el para-t-butilestireno, los isómeros de para-decilestireno, los isómeros de para-dodecilestireno y mezclas de los monómeros arriba indicados. Los monómeros de estireno sustituidos en para preferentes son el para-t-butilestireno y el para-metilestireno, siendo el para-t-butilestireno el más preferente. Los monómeros pueden ser mezclas de monómeros, dependiendo de la fuente específica. Es deseable que la pureza global de los monómeros de estireno sustituidos en para sea de al menos el 90% en peso, preferiblemente de al menos el 95% en peso e incluso mejor de al menos el 98% en peso del monómero de estireno sustituidos en para deseado.

Cuando los bloques A son polímeros de etileno, podría resultar útil polimerizar el mediante un proceso Ziegler-Natta, tal como se indica en el artículo de revisión de G. W. Coates *et. al.*, citado anteriormente, y cuyo contenido se incorpora al presente documento mediante la referencia al mismo. Es preferible fabricar los bloques de etileno utilizando técnicas de polimerización aniónica tal como se expone en la Patente de los Estados Unidos N° 3.450.795, cuya descripción se incorpora al presente documento mediante la referencia a la misma. El peso molecular de bloque para dichos bloques de etileno se situará normalmente entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 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, tal como se indica en el artículo de revisión de G. W. Coates *et. al.*, citado anteriormente, y cuyo contenido se incorpora al presente documento mediante la referencia al mismo. Las alfa olefinas son preferiblemente el propileno, el butileno, el hexano u el octeno, siendo el propileno el más preferible. El peso molecular de bloque para dichos bloques de alfa olefinas se situará normalmente entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000.

Cuando los bloques A son polímeros hidrogenados de monómeros de 1,3-ciclodieno, dichos monómeros se seleccionan entre el grupo formado por el 1,3-ciclohexadieno, el 1,3-cicloheptadieno y el 1,3-ciclooctadieno. El monómero de ciclodieno es preferiblemente el 1,3-ciclohexadieno. La polimerización de dichos monómeros de ciclodieno se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 6.699.941, cuya descripción se incorpora al presente documento mediante la referencia a la misma. Cuando se utilicen monómeros de ciclodieno será necesario hidrogenar los bloques A debido a que los bloques de ciclodieno polimerizados no hidrogenados serían susceptibles a la sulfonación.

Cuando los bloques A son polímeros hidrogenados de dienos acrílicos conjugados con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación, es preferible que el dieno conjugado sea el 1,3-butadieno. Es necesario que el contenido de vinilo del polímero antes de la hidrogenación sea inferior al 35 por ciento en moles, preferiblemente inferior al 30 por ciento en moles. En ciertos modos de realización, el contenido de vinilo del polímero antes de la hidrogenación será inferior al 25 por ciento en moles, más preferiblemente inferior al 20 por ciento en moles e incluso inferior al 15 por ciento en moles, siendo el contenido de vinilo del polímero antes de la hidrogenación inferior al 10 por ciento en moles uno de los más ventajosos. De esta manera, los bloques A tendrán una estructura cristalina, similar a la del polietileno. Dichas estructuras de los bloques A se describen en las Patentes de los Estados Unidos N° 3.670.054 y N° 4.107.236, cuyas descripciones se incorporan al presente documento mediante la referencia a las mismas.

Los bloques A también pueden ser polímeros de ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos. Estos bloques de polímero pueden fabricarse de acuerdo con los métodos descritos en la Patente de los Estados Unidos N° 6.767.976, cuya descripción se incorpora al presente documento mediante la referencia a la misma. Algunos ejemplos específicos del éster metacrílico son los ésteres de un alcohol primario y ácido metacrílico, como por ejemplo el metil metacrilato, el etil metacrilato, el propil metacrilato, el n-butil metacrilato, el isobutil metacrilato, el hexil metacrilato, el 2-etilhexil metacrilato, el dodecil metacrilato, el lauril metacrilato, el metoxietil metacrilato, el dimetilaminoetil metacrilato, el dietilaminoetil metacrilato, el glicidil metacrilato, el trimetoxisililpropil metacrilato, el trifluorometil metacrilato, el trifluoroetil metacrilato; ésteres de un alcohol secundario y ácido metacrílico, como por ejemplo el isopropil metacrilato, el ciclohexil metacrilato y el isobornil metacrilato; y ésteres de un alcohol terciario y ácido metacrílico, como por ejemplo el tert-butil metacrilato. Algunos ejemplos específicos del éster acrílico son los ésteres de un alcohol primario y ácido acrílico, como por ejemplo el metil acrilato, el etil acrilato, el propil acrilato, el n-butil acrilato, el isobutil acrilato, el hexil acrilato, el 2-etilhexil acrilato, el dodecil acrilato, el lauril acrilato, el metoxietil acrilato, el dimetilaminoetil acrilato, el dietilaminoetil acrilato, el glicidil acrilato, el trimetoxisililpropil acrilato, el trifluorometil acrilato, el trifluoroetil acrilato; ésteres de un alcohol secundario y ácido acrílico, como por ejemplo el isopropil acrilato, el ciclohexil acrilato y el isobornil acrilato; y ésteres de un alcohol terciario y ácido acrílico, como por ejemplo el tert-butil acrilato. Si fuera necesario, como materia prima o materias primas puede(n) utilizarse uno o más de otros monómeros polimerizables aniónicamente junto con el éster (met)acrílico en la presente invención. Algunos ejemplos del monómero polimerizable aniónicamente que puede utilizarse opcionalmente son los monómeros metacrílicos o acrílicos como el trimetilsilil metacrilato, la N-isopropilmetacrilamida, la N-tert-butilmetacrilamida, el trimetilsilil acrilato, la N-isopropilacrilamida y la N-tert-butilacrilamida. También podría utilizarse un monómero polimerizable aniónicamente multifuncional que tenga en su molécula dos o más estructuras metacrílicas o acrílicas, como por ejemplo estructuras de éster metacrílico o estructuras de éster acrílico (por ejemplo el etileno glicol diacrilato, el etileno glicol dimetacrilato, el 1,4-butanediol diacrilato, el 1,4-butanediol dimetacrilato, el 1,6-hexanediol diacrilato, el 1,6-hexanediol dimetacrilato, el trimetilolpropano triacrilato y el trimetilolpropano trimetacrilato).

En los procesos de polimerización utilizados para fabricar los bloques de polímero de éster acrílico o metacrílico puede utilizarse solo uno de los monómeros, por ejemplo el éster (met)acrílico, o dos o más de ellos en combinación. Cuando pueden utilizarse dos o más de los monómeros en combinación, puede efectuarse cualquier forma de copolimerización seleccionada entre la aleatoria, en bloque, gradual y similares seleccionando condiciones como una combinación de los monómeros y el momento de la adición de los monómeros al sistema de polimerización (por ejemplo la adición simultánea de dos o más monómeros, o adiciones independientes a ciertos intervalos de tiempo).

Los bloques A también pueden contener hasta el 15 por ciento en moles de los monómeros aromáticos vinílicos mencionados para los bloques B. En algunos modos de realización, los bloques A pueden contener hasta el 10 por ciento en moles, preferiblemente solo hasta el 5 por ciento en moles y de manera especialmente preferible solo hasta el 2 por ciento en moles de los monómeros aromáticos vinílicos mencionados para los bloques B. Sin embargo, en los modos de realización más preferibles, los bloques A no contendrán los monómeros vinílicos mencionados en los bloques B. Así pues, el nivel de sulfonación en los bloques A puede situarse entre el 0 y el 15 por ciento en moles de los monómeros totales del bloque A. Hay que tener en cuenta que los intervalos pueden incluir todas las combinaciones de porcentajes molares aquí indicadas.

Con respecto a los bloques B saturados, cada bloque B incluye segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados: monómero de estireno no sustituido, monómeros de estireno sustituidos en orto, monómeros de estireno sustituidos en meta, monómero de alfa-metilestireno, monómero de 1,1-difeniletileno, monómero de 1,2-difeniletileno y mezclas de los anteriores. Además de los monómeros y los polímeros que se acaban de mencionar, los bloques B también pueden incluir un copolímero hidrogenado de dicho(s) monómero(s) con un dieno conjugado seleccionado entre el 1,3-butadieno, el isopreno y mezclas de ellos, con un contenido de vinilo de entre el 20 y el 80 por ciento en moles. Estos copolímeros con dienos hidrogenados pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros graduales, copolímeros en bloque o copolímeros de distribución controlada. Existen, por lo tanto, dos estructuras preferentes: una en la que los bloques B están hidrogenados e incluyen un copolímero de dienos conjugados y los monómeros aromáticos vinílicos indicados en este párrafo y otra en la que los bloques B son bloques de monómeros de estireno no sustituidos que se saturan debido a la naturaleza del monómero y no requieren el paso de proceso adicional de la hidrogenación. Los bloques B que tienen una estructura de distribución controlada se describen en la Solicitud de Patente Publicada de los Estados Unidos N° 2003/0176582, cuya descripción se incorpora al presente documento mediante la referencia a la misma. La Solicitud de Patente Publicada de los Estados Unidos N° 2003/0176582 también describe la preparación de copolímeros de bloques sulfonados, aunque no las estructuras reivindicadas en la presente invención. Los bloques B que incluyen un bloque de estireno se describen en este documento. En un modo de realización preferente, los bloques B saturados son bloques de estireno no sustituido, ya que el polímero no requerirá entonces un paso de hidrogenación independiente.

Otro aspecto de la presente invención consiste en incluir al menos un bloque D modificador de impacto que tenga una temperatura de transición vítrea inferior a 20°C. Un ejemplo de dicho bloque D modificador de impacto sería un polímero o copolímero hidrogenado de un dieno conjugado seleccionado entre el isopreno, el 1,3-butadieno y mezclas de éstos con un contenido de vinilo previo a la hidrogenación de entre el 20 y el 80 por ciento en moles y un peso molecular promedio de entre 1.000 y 50.000. Otro ejemplo será un polímero de silicona o acrilato con un peso molecular promedio de entre 1.000 y 50.000. En un ejemplo más el bloque D sería un polímero de isobutileno con un peso molecular promedio de entre 1.000 y 50.000.

5 Cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000. Preferiblemente, cada bloque A tiene un peso molecular promedio de entre 2.000 y 50.000, más preferiblemente de entre 3.000 y 40.000 e incluso más preferiblemente de entre 3.000 y 40.000. Preferiblemente, cada bloque B tiene un peso molecular promedio de entre 15.000 y 250.000, más preferiblemente de entre 20.000 y 200.000 e incluso más preferiblemente de entre 30.000 y 100.000. Hay que tener en cuenta que los intervalos también pueden incluir todas las combinaciones de estos pesos moleculares promedio aquí indicados. Estos pesos moleculares se determinan con la mayor precisión mediante mediciones efectuadas con técnicas de dispersión de luz y se expresan en forma de peso molecular promedio. Preferiblemente, los polímeros sulfonados 10 tienen entre aproximadamente el 8 y el 80 por ciento en moles, preferiblemente de entre aproximadamente el 10 y el 60 por ciento en moles bloques A, más preferiblemente más del 15 por ciento en moles bloques A e incluso más preferiblemente de entre aproximadamente el 20 y el 25 por ciento en moles bloques A.

15 La cantidad relativa de monómeros aromáticos vinílicos que son monómero de estireno no sustituido, monómero de estireno sustituido en orto, monómero de estireno sustituido en meta, monómero de alfa-metilestireno, monómero de 1,1-difeniletileno y monómero de 1,2-difeniletileno en el copolímero de bloques sulfonado es de entre aproximadamente el 5 y el 90 por ciento en moles, preferiblemente de entre aproximadamente el 5 y el 85 por ciento en moles. En modos de realización alternativos, la cantidad es de entre aproximadamente el 10 y el 80 por ciento en moles, preferiblemente de entre aproximadamente el 10 y el 75 por ciento en moles y más preferiblemente de entre aproximadamente el 15 y el 75 por ciento en moles, siendo no obstante el valor más preferible de entre aproximadamente el 25 y el 70 por ciento en moles. Hay que tener en cuenta que los intervalos pueden incluir todas las combinaciones de porcentajes molares aquí indicados. 20

25 En cuanto al bloque B saturado, en un modo de realización preferente el porcentaje molar de monómeros aromáticos vinílicos que son monómero de estireno no sustituido, monómero de estireno sustituido en orto, monómero de estireno sustituido en meta, monómero de alfa-metilestireno, monómero de 1,1-difeniletileno y monómero de 1,2-difeniletileno en cada bloque B es de entre aproximadamente el 10 y el 100 por ciento en moles, preferiblemente de entre aproximadamente el 25 y el 100 por ciento en moles, más preferiblemente de entre aproximadamente el 50 y el 100 por ciento en moles e incluso más preferiblemente de entre aproximadamente el 75 y el 100 por ciento en moles, siendo no obstante el valor más preferible del 100 por ciento en moles. Hay que tener en cuenta que los intervalos pueden incluir todas las combinaciones de porcentajes molares aquí indicados.

30 En cuanto al nivel de sulfonación, los niveles típicos son cuando cada bloque B contiene uno o más grupos funcionales sulfónicos. Los niveles preferibles de sulfonación son de entre el 10 y el 100 por ciento en moles sobre la base del porcentaje molar de monómeros aromáticos vinílicos que son monómero de estireno no sustituido, monómero de estireno sustituido en orto, monómero de estireno sustituido en meta, monómero de alfa-metilestireno, monómero de 1,1-difeniletileno y monómero de 1,2-difeniletileno en cada bloque B, más preferiblemente de entre aproximadamente el 20 y el 95 por ciento en moles e incluso más preferiblemente de entre el 30 y el 90 por ciento en moles. Hay que tener en cuenta que el intervalo de sulfonación puede incluir todas las combinaciones de porcentajes molares aquí indicados. El nivel de sulfonación se determina mediante la titulación de una muestra de polímero seco que se ha redissuelto en tetrahidrofurano con una solución estandarizada de NaOH en un solvente mixto de agua y alcohol. 35

2. Proceso Aniónico Global para la Preparación de Polímeros

40 Con respecto al proceso para la preparación de los polímeros, el proceso de polimerización aniónica incluye la polimerización de los monómeros adecuados en solución con un iniciador de litio. El solvente utilizado como el vehículo de la polimerización puede ser cualquier hidrocarburo que no reaccione con el extremo de la cadena aniónica viviente del polímero que se forme, que se manipule fácilmente en unidades de polimerización comerciales y que ofrezca las características de solubilidad apropiadas para el polímero producto. Los hidrocarburos alifáticos no polares, por ejemplo, 45 que normalmente carecen de átomos de hidrógeno ionizables, son solventes especialmente adecuados. Con frecuencia se utilizan los alcanos cíclicos, como por ejemplo el ciclopentano, el ciclohexano, el cicloheptano y el ciclooctano, todos ellos relativamente no polares. Los expertos en la técnica conocerán otros solventes adecuados que pueden seleccionarse con el fin de obtener unos resultados satisfactorios en unas condiciones de proceso específicas, siendo la temperatura de polimerización uno de los principales aspectos a tener en cuenta. Los materiales de partida para la preparación de los copolímeros de bloques de la presente invención incluyen los monómeros iniciales citados anteriormente. Entre otros importantes materiales de inicio para las copolimerizaciones aniónicas se incluyen uno o más iniciadores de la polimerización. En la presente invención éstos serían, por ejemplo, los compuestos de alquil-litio como, por ejemplo, el s-butil-litio, el n-butil-litio, el t-butil-litio, el amil-litio y similares y otros compuestos de organolitio incluyendo iniciadores como el aducto de di-sec-butilitio de m-diisopropenil benceno. En la Patente de los Estados 50 Unidos N°. 6.492.469 se describen otros diiniciadores, incorporados al presente documento mediante la referencia a la misma. De los distintos iniciadores de polimerización, se prefiere s-butilitio. El iniciador se puede utilizar en la mezcla de polimerización (incluyendo monómeros y disolvente) en una cantidad calculada sobre la base de una molécula de iniciador por cada cadena polimérica deseada. El proceso del iniciador de litio es bien conocido y se describe en, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos N° 4.039.593 y Re. 21.145., cuyas descripciones se incorporan al presente documento mediante las referencias a las mismas. 60

Típicamente, las condiciones de polimerización para preparar los copolímeros de bloques de la presente invención son similares a las utilizadas para las polimerizaciones aniónicas en general. En la presente invención, la polimerización se lleva a cabo preferentemente, a la vista de las limitaciones industriales, a una temperatura de entre aproximadamente -30 °C y aproximadamente 150 °C, más preferentemente de entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente 100 °C y del modo más preferido de entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 90 °C. La polimerización se efectúa en una atmósfera inerte, preferentemente de nitrógeno, y también se puede llevar a cabo bajo presión dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bares. De manera general, esta copolimerización requiere menos de aproximadamente 12 horas y se puede conseguir en de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas, dependiendo de la temperatura, la concentración de los componentes de monómero y el peso molecular del polímero deseado. Cuando se utilizan dos o más de los monómeros en combinación, puede utilizarse cualquier forma de copolimerización seleccionada entre la aleatoria, en bloque, gradual, en bloques de distribución controlada y similares.

Se reconoce que el proceso de polimerización aniónica podría moderarse mediante la adición de un ácido de Lewis, como por ejemplo un alquilo de aluminio, un alquilo de magnesio, un alquilo de cinc o combinaciones de los mismos. Los efectos de la adición de ácido de Lewis sobre el proceso de polimerización consisten en 1) reducir la viscosidad de la solución del polímero viviente permitiendo un proceso que se desarrolle a concentraciones de polímero más elevadas y que, por lo tanto, utilice menos disolvente, 2) mejorar la estabilidad térmica del extremo de cadena del polímero viviente, lo que permite la polimerización a temperaturas más elevadas y reduce también en este caso la viscosidad de la solución de polímero, permitiendo así utilizar menos disolvente, y 3) ralentizar la velocidad de reacción, lo que permite la polimerización a temperaturas más elevadas utilizando la misma tecnología para la retirada del calor de la reacción que se había utilizado en los procesos de polimerización aniónica estándar. Los beneficios de procesamiento del uso de los ácidos de Lewis para moderar técnicas de polimerización aniónica se ha descrito en las Patentes de los Estados Unidos N° 6.391.981, N° 6.455.651 y N° 6.492.469, que se incorporan al presente documento mediante la referencia a las mismas. En las Patentes de los Estados Unidos N° 6.444.767 y N° 6.686.423, que se incorporan al presente documento mediante la referencia a las mismas, se describe información relacionada. El polímero fabricado mediante dicho proceso de polimerización aniónica moderada puede tener la misma estructura que uno preparado utilizando el proceso de polimerización aniónica convencional, por lo que este proceso puede ser útil en la fabricación de los polímeros de la presente invención. Para los procesos de polimerización aniónica moderada con ácido de Lewis, son preferibles temperaturas de reacción de entre 100°C y 150°C, ya que a estas temperaturas es posible aprovechar la ventaja de efectuar la reacción a concentraciones de polímero muy elevadas. Si bien puede utilizarse un exceso estequiométrico del ácido de Lewis, en la mayoría de los casos los beneficios en lo relativo a la mejora del procesamiento no son suficientes para justificar el coste adicional del exceso de ácido de Lewis. Es preferible utilizar entre aproximadamente 0,1 moles y aproximadamente 1 mol de ácido de Lewis por mol de extremos de cadena aniónicos vivientes para conseguir una mejora del rendimiento del proceso con la técnica de polimerización aniónica moderada.

La preparación de polímeros radiales (ramificados) requiere una etapa de pos-polimerización denominada "acoplamiento". En las fórmulas radiales anteriores, n es un número entero de 2 a aproximadamente 30, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, y más preferentemente de 2 a 6 y X es el remanente o el resto de un agente de acoplamiento. Se conoce una variedad de agentes de acoplamiento en la técnica que pueden utilizarse en la preparación de los copolímeros de bloques de la presente invención, entre los que se incluyen, por ejemplo, dihalo alcanos, haluros de silicio, siloxanos, epóxidos multifuncionales, compuestos de sílice, ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos carboxílicos (por ejemplo, adipato de dimetilo y metilbenzoato) y aceites epoxidizados. Se preparan polímeros con forma de estrella con agentes de acoplamiento de polialquenilo como se describe, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos N° 3.985.830, N° 4.391.949 y N° 4.444.953, así como en la Patente de Canadá N° 716.645, todas ellas incorporadas al presente documento mediante la referencia a las mismas. Entre los agentes de acoplamiento de polialquenilo apropiados se incluyen el divinilbenceno y preferentemente el m-divinilbenceno. Se prefieren los tetra-alcoxisilanos como el tetra-metoxilano (TMOS) y el tetra-etoxisilano (TEOS), tri-alcoxisilanos como el metiltrimetoxisilano (MTMS), diésteres alifáticos como el adipato de dimetilo y el adipato de dietilo y compuestos epoxi aromáticos de diglicidil como ésteres de diglicidil que proceden de la reacción de bisfenol A y epiclorohidrina.

50 **3. Proceso para la Preparación de Copolímeros de bloques Hidrogenados**

Tal como se ha señalado, en algunos casos, como por ejemplo (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 modificador de impacto D y (4) cuando el bloque A es un polímero de un dieno conjugado con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles – es necesario hidrogenar selectivamente el copolímero de bloques para eliminar la insaturación etilénica. Normalmente la hidrogenación mejora la estabilidad térmica, la estabilidad frente a la luz ultravioleta, la estabilidad oxidativa y, por lo tanto, el desgaste a la intemperie del polímero final, además de reducir las probabilidades de sulfonación del bloque A o del bloque D.

La hidrogenación se puede llevar a cabo por medio de cualquiera de los diversos procesos de hidrogenación o procesos de hidrogenación selectiva conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, se ha logrado dicha hidrogenación usando métodos como los mostrados, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos N° 3.595.942, N° 3.634.549, N° 3.670.054, N° 3.700.633 y Re. 27.145, cuyas descripciones se incorporan al presente documento mediante la referencia a las mismas. Estos métodos operan para hidrogenar polímeros que contienen insaturación etilénica y están basados en

la operación de un catalizador apropiado. Dicho catalizador, o precursor de catalizador, comprende preferentemente un metal del Grupo VIII, como por ejemplo el níquel o el cobalto, que se combina con un agente reductor apropiado como un alquilo de aluminio o un hidruro de un metal que se selecciona entre los Grupos I-A, II-A y III-B del Sistema Periódico de Elementos, en particular litio, magnesio o aluminio. Se puede conseguir esta preparación en un disolvente o diluyente apropiado a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C. Otros catalizadores que son útiles incluyen sistemas de catalizador basados en titanio.

La hidrogenación se puede llevar a cabo en condiciones tales que se haya reducido al menos aproximadamente el 90 por ciento de los dobles enlaces del dieno conjugado y entre el cero y el 10 por ciento de los dobles enlaces de areno. Los intervalos preferibles son aquellos en los que se reduce al menos aproximadamente el 95 por ciento de los dobles enlaces de dieno conjugado y más preferiblemente se reduce aproximadamente el 98 por ciento de los dobles enlaces de dieno conjugado.

Una vez que la hidrogenación es completa, es preferible oxidizar y extraer el catalizador mediante agitación con la solución de polímero de una cantidad relativamente grande de ácido acuoso (preferiblemente 10-30 por ciento en peso), a una proporción en volumen de aproximadamente 0,5 partes de ácido acuoso con respecto a 1 parte de solución de polímero. La naturaleza de los ácidos no es crítica. Entre los ácidos apropiados se incluyen el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico y los ácidos orgánicos. Esta agitación se continúa a aproximadamente 50 °C durante de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos al tiempo que se rocía con una mezcla de oxígeno en nitrógeno. Es preciso prestar atención a esta etapa para evitar la formación de una mezcla explosiva de oxígeno e hidrocarburos.

4. Proceso para la Fabricación de Polímeros Sulfonados

Una vez se ha polimerizado el polímero y, si fuera necesario, hidrogenado, se sulfonará utilizando un agente de sulfonación, mediante procesos conocidos en la técnica como, por ejemplo, los mostrados en las Patentes de los Estados Unidos N° 3.577.357, N° 5.239.010 y N° 5.516.831, incorporados al presente documento mediante la referencia a las mismas. Un proceso utiliza acil sulfatos. Los acil sulfatos se conocen en la técnica, describiéndose en "*Sulfonación 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 preferente es el "acetil sulfato".

Se afirma que la vía de sulfonación con acetil sulfato es uno de los métodos menos duros y más limpios. En la vía de sulfonación con acetil sulfato, el acetil sulfato se prepara combinando ácido sulfúrico concentrado con un exceso molar de anhídrido acético en un solvente adecuado como, por ejemplo, 1,2-dicloroetano. Esto se efectúa antes de la reacción o se genera "in situ" en presencia del polímero. La temperatura para la sulfonación de la que se ha informado es de entre 0°C y 50° C y el tiempo de reacción es normalmente de entre 2 y 6 horas. Normalmente el acetil sulfato se prepara para cada uso debido a que con el tiempo puede reaccionar consigo mismo a temperaturas de reacción elevadas para formar ácido sulfoacético (HSO₃-CH₂-COOH). Con frecuencia la sulfonación utilizando acetil sulfato no es cuantitativa, la conversión de acetil sulfato puede ser del 50% al 60% para la sulfonación de copolímero de bloques de estireno, aunque es posible conseguir intervalos de mayor amplitud.

El aislamiento de los polímeros sulfonados se efectúa en muchos casos mediante separación con vapor o mediante coagulación en agua hirviendo. Una vez se ha completado la reacción de sulfonación, los copolímeros de bloques pueden moldearse directamente en la forma de un artículo (por ejemplo una membrana), sin necesidad de aislar el copolímero de bloques como en el paso anterior. La cantidad de unidades moleculares que contienen grupos funcionales de sulfonato o ácido sulfónico en el copolímero de bloques modificado depende del contenido y de la estructura aromática del alquénil areno. Cuando se han fijado estos parámetros, el número de dichos grupos presentes depende del grado de funcionalidad deseado entre un grado mínimo y máximo de funcionalidad en base a estos parámetros. El grado mínimo de funcionalidad corresponde como promedio a al menos uno (1), preferiblemente al menos aproximadamente tres (3), grupos funcionales de sulfonato o ácido sulfónico por molécula del copolímero de bloques. Actualmente se cree que la adición de aproximadamente un (1) grupo funcional de sulfonato o ácido sulfónico por grupo aromático no sustituido en para de los bloques B es limitante. Preferiblemente, la funcionalidad es de aproximadamente entre el 10% y el 100% de los grupos aromáticos no sustituidos en para de los bloques B y más preferiblemente de aproximadamente entre el 20% y el 90% de dichos grupos, siendo no obstante el valor más preferible de entre aproximadamente el 25 y aproximadamente el 75 por ciento en moles.

Otra vía de sulfonación para los polímeros es el uso de trióxido de azufre tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 5.468.574, incorporada al presente documento mediante la referencia a la misma. Otras vías para la sulfonación de los polímeros son (1) la reacción con un complejo de trióxido de azufre y un éter, y (2) la reacción con un aducto de trietilfosfato/trióxido de azufre tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 5.239.010, incorporada al presente documento mediante la referencia a la misma. Técnicas similares utilizando reactivos fosforosos incluyen la reacción del trióxido de azufre con complejos de pentóxido fosforoso y tris(2-etilhexil)fosfato tal como se describe en la Publicación del PCTWO 2005/030812 A1; esta publicación también incluye la descripción del ácido sulfúrico, preferiblemente utilizando sulfato de plata como catalizador, de diversos agentes de ácido clorosulfónico y de mezclas de dióxido de azufre con gas de cloro para la reacción de sulfonación.

5. Proceso para la Neutralización de Polímeros Sulfonados

Otro modo de realización de la presente invención consiste en "neutralizar" los copolímeros de bloques modificados con una base. Esto puede ser deseable cuando es necesario mejorar la estabilidad e incrementar la resistencia del polímero a temperaturas elevadas. La neutralización de los copolímeros de bloques sulfonados también tiende a reducir la naturaleza corrosiva de las porciones ácidas, a mejorar la resistencia a los solventes de hidrocarburos y, en muchos casos, a mejorar la recuperación del polímero sulfonado de los subproductos de la reacción de sulfonación.

Los copolímeros de bloques sulfonados pueden estar neutralizados al menos parcialmente, cuando se ha neutralizado una parte de los grupos funcionales sulfónicos, donantes de protones o ácidos de Bronsted, con una base, una base de Bronsted o de Lewis. Utilizando las definiciones de las bases de Bronsted y Lewis contenidas en el Capítulo 8, y en las referencias incluidas en él, de *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures*, Cuarta Edición de Jerry March, John Wiley & Sons, Nueva York, 1992, una base es un compuesto con un par de electrones disponible. Opcionalmente, la base puede ser polimérica o no polimérica. Entre los modos de realización ilustrativos del grupo de las bases no poliméricas se incluiría un compuesto metálico ionizable que reacciona con los centros ácidos Bronsted de los copolímeros de bloques sulfonados para formar sales metálicas. En un modo de realización, el compuesto metálico ionizable incluye un hidróxido, un óxido, un alcoholato, un carboxilato, un formato, 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. Con respecto al metal específico, se prefiere que el compuesto metálico ionizable consista en 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⁺, como por ejemplo acetato de cinc; más preferiblemente el compuesto metálico ionizable es un compuesto de Ca²⁺. Alternativamente, las aminas reaccionarán como bases con los centros ácidos de los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención para formar iones de amonio. Entre las aminas no poliméricas adecuadas se incluyen las aminas primarias, secundarias y terciarias y las mezclas de las mismas, en las que los sustituyentes serían porciones o mezclas alifáticas o aromáticas lineales, ramificadas o cíclicas de los diversos tipos de sustituyentes. Entre las aminas alifáticas se incluirían la etilamina, la dietilamina, la trietilamina, la trimetilamina, la ciclohexilamina y similares. Entre las aminas aromáticas adecuadas se incluirían la piridina, el pirrol, el imidazol y similares. Aminas poliméricas análogas serán la polietilenoamina, la polivinilamina, la polialilamina, la polivinilpiridina y similares. Con respecto al nivel de neutralización, es preferible que el nivel se sitúe entre aproximadamente el 5 y el 100 por ciento en moles, más preferible que el nivel se sitúe entre aproximadamente el 20 y el 100 por ciento en moles e incluso más preferible que el nivel se sitúe entre aproximadamente el 50 y el 100 por ciento en moles de los sitios de sulfonación. Esta neutralización se muestra en las Patentes de los Estados Unidos N° 5.239.010 y N° 5.516.831, cuyas descripciones de incorporan al presente documento mediante la referencia a las mismas.

Otras técnicas de neutralización incluyen procesos en los que una parte de dichos grupos funcionales sulfónicos se han neutralizado con acetilacetato de aluminio, tal como se muestra en la Patente de los Estados Unidos N° 6.653.408, y la reacción con un agente representada mediante la fórmula MR_x, donde M es un ión de metal, R se selecciona independientemente entre el grupo formado por grupos de hidrógeno e hidrocarbilo y x es un número entero de 1 a 4, tal como se muestra en la Patente de los Estados Unidos N° 5.003.012. Las descripciones de las Patentes de los Estados Unidos N° 6.653.408 y N° 5.003.012 se incorporan al presente documento mediante la referencia a las mismas.

En otro modo de realización, el copolímero de bloques sulfonado se modifica mediante una interacción por enlace de hidrógeno con una base, una base de Bronsted o de Lewis. Utilizando las definiciones de las bases de Bronsted y Lewis contenidas en el Capítulo 8, y en las referencias incluidas en él, de *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures*, Cuarta Edición de Jerry March, John Wiley & Sons, Nueva York, 1992, una base es un compuesto con un par de electrones disponible. En este caso, la base no es lo suficientemente fuerte para neutralizar los centros ácidos Bronsted del copolímero de bloques sulfonado, pero es lo bastante fuerte para conseguir una atracción significativa al copolímero de bloques sulfonado mediante una interacción por enlace de hidrógeno. Tal como se ha señalado anteriormente, los compuestos de hidrógeno tienen con frecuencia un par de electrones disponible y muchos de ellos interactúan con centros ácidos sulfónicos mediante enlace de hidrógeno sin neutralización efectiva de la especie ácida. Algunos ejemplos de dichos materiales que contienen hidrógeno son los nitrilos, los uretanos y las amidas. Sus análogos poliméricos, la poli(acrilamida), el poli(acrilonitrilo), los nylons, los ABS y los poliuretanos, también podrían utilizarse como agentes modificadores que interactúan con el copolímero de bloques sulfonado mediante interacciones por enlace de hidrógeno. De manera similar, los compuestos que contienen oxígeno que tienen un par de electrones disponibles interactuarán como bases con los centros ácidos de los copolímeros de bloques sulfonados formando diversos iones de oxonio. Podrían utilizarse éteres, ésteres y alcoholes, tanto poliméricos como no poliméricos, de esta manera para modificar un copolímero de bloques sulfonado de la presente invención. Los polímeros sulfonados de la presente invención pueden modificarse mediante interacciones de enlace ácido-base cuando se combinan con glicoles, incluyendo glicol de polietileno y glicol de polipropileno, o mezclas de glicol de polietileno y glicol de polipropileno en solitario o con otros sustituyentes (por ejemplo Pluronic® y Peggel) y similares, politetrahidrofurano, ésteres, incluyendo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliésteres alifáticos y similares, y alcoholes incluyendo alcohol de polivinilo, polisacáridos y almidones.

Los expertos en la técnica sabrán que en ciertos casos podría ser deseable hacer reaccionar adicionalmente el copolímero de bloques sulfonado con otros sustituyentes como uno o más grupos halógenos (por ejemplo fluorina).

Con respecto a los compuestos metálicos ionizables, se cree que el incremento de las propiedades para las altas temperaturas de estos copolímeros iónicos es el resultado de una atracción iónica entre el ión de metal y uno o más grupos funcionales de sulfonato del dominio de los bloques B. Esta atracción iónica provoca la formación de enlaces cruzados iónicos, que se produce en el estado sólido. La mejora de las propiedades mecánicas y la resistencia a la deformación resultante de la neutralización de los dominios de bloques B se ve influida en gran medida por el grado de neutralización y, por lo tanto, del número de los enlaces cruzados iónicos y de la naturaleza de la reticulación en cuestión. Modos de realización ilustrativos 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 formato, un acetato, un metóxido, un etóxido, un nitrato, un carbonato o un bicarbonato.

Alternativamente pueden hacerse reaccionar las aminas como bases con los centros ácidos de los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención para formar iones de amonio. Entre las aminas no poliméricas adecuadas se incluyen las aminas primarias, secundarias y terciarias y las mezclas de las mismas, en las que los sustituyentes serían porciones o mezclas alifáticas o aromáticas lineales, ramificadas o cíclicas de los diversos tipos de sustituyentes. Entre las aminas alifáticas se incluirían la etilamina, la dietilamina, la trietilamina, la trimetilamina, la ciclohexilamina y similares. Entre las aminas aromáticas adecuadas se incluirían la piridina, el pirrol, el imidazol y similares. Aminas poliméricas análogas serán la polietilenoamina, la polivinilamina, la polialilamina, la polivinilpiridena y similares.

Algunos ejemplos de materiales que contienen hidrógeno son los nitrilos, los uretanos y las amidas y sus análogos poliméricos, la poliacrilamida, el poliacrilonitrilo, los nylons, los ABS y los poliuretanos. Ejemplos de compuestos que contienen oxígeno adecuados serían los éteres, los ésteres y los alcoholes poliméricos y no poliméricos.

El grado de sulfonación y de neutralización puede medirse utilizando varias técnicas. El análisis de infrarrojo o el análisis elemental, por ejemplo, pueden utilizarse para determinar el grado de funcionalidad global. También puede utilizarse la titulación de una solución del copolímero de bloques con una base fuerte para determinar el grado de funcionalidad y/o el grado de neutralización (contenido de sal de sulfonato metálico). La neutralización tal como se utiliza aquí se basa en el porcentaje de iones sulfonato en comparación con la funcionalidad de los grupos sulfonato y ácido sulfónico total. Las condiciones y los procesos de reacción se describen con mayor detalle en las Patentes de los Estados Unidos N° 5.239.010 y N° 5.516.831, cuyas descripciones se incorporan al presente documento mediante la referencia a las mismas.

6. Aislamiento de los Polímeros Sulfonados

En un modo de realización, el último paso, después de toda(s) la(s) polimerización(es) y las reacciones de sulfonación, así como de cualesquiera procesos post-tratamiento deseados, consiste en un tratamiento de acabado con el fin de retirar el polímero final del solvente. Los expertos en la técnica conocerán diversos medios y métodos, entre los que se incluyen el uso de flujo de vapor para evaporar el solvente y la coagulación del polímero seguida de filtración. La coagulación con un no solvente seguida por filtración también se ha utilizado para aislar los polímeros sulfonados. En aquellos casos en los que los reactivos utilizados y los subproductos son volátiles, puede utilizarse la recuperación en un secador de lecho fluidizado. Después de cualquiera de estos tratamientos de este modo de realización, es preferible lavar el polímero resultante una o más veces en agua con el fin de eliminar los residuos de reactivo que queden del proceso de sulfonación. Cuando se añade agua al polímero resultante se obtiene una suspensión sólido-líquido de color blanco lechoso. El polímero se retira de la suspensión opaca filtrando el producto final para extraerlo de la suspensión o permitiendo que el polímero se asiente y retirando entonces la fase acuosa. En un modo de realización alternativo, una vez se ha completado la reacción de sulfonación, los copolímeros de bloques se moldean directamente en la forma de un artículo (por ejemplo una membrana) sin necesidad de aislar el copolímero de bloques como en el paso anterior. En este modo de realización específico, el artículo (por ejemplo una membrana) puede sumergirse en agua y retendrá su forma (sólida) mientras esté en el agua. En otras palabras, el copolímero de bloques no se disolverá ni se dispersará en el agua.

Independientemente del método de aislamiento, el resultado final es un copolímero de bloques "limpio" útil para una gran variedad de aplicaciones exigentes según sus propiedades.

7. Propiedades de los Polímeros Sulfonados

Los polímeros de la presente invención, como una consecuencia directa del hecho de estar sulfonados selectivamente en el segmento interior de uno de los copolímeros de bloques mencionados anteriormente, por ejemplo un segmento interior de un tricopolímero de bloques saturado, tienen un balance único de propiedades físicas que hacen que sean extraordinariamente útiles en diversas aplicaciones. Puesto que los copolímeros de bloques sulfonados inventivos no están reticulados, estos copolímeros pueden moldearse para formar membranas o revestimientos. En el proceso de moldeo, los copolímeros tienen a auto-ensamblarse en estructuras con microfases por separado. Los grupos sulfonato se organizan en una fase independiente o canales iónicos. Cuando estos canales forman una estructura continua que abarca la distancia entre los dos lados de la membrana tienen una extraordinaria capacidad para el transporte de agua y protones. Es la integridad de la fase formada como consecuencia de la separación de los segmentos terminales lo que proporciona resistencia a la membrana. Puesto que los segmentos terminales tienen poca o ninguna funcionalidad de

5 sulfonato, son extremadamente resistentes a la plastificación por la adición de agua y por el metanol. Este efecto permite generar membranas con una buena resistencia en estado húmedo. Normalmente, la dureza y la flexibilidad de la membrana pueden ajustarse de dos maneras. El contenido de estireno del segmento interior (bloque B) del copolímero de bloques precursor puede incrementarse desde un nivel bajo hasta el 100% en peso. A medida que se incrementa el contenido de estireno del segmento interior, la membrana de copolímero de bloques sulfonado se vuelve más dura y menos flexible. Alternativamente puede incrementarse el contenido de los segmentos terminales (bloque A) del copolímero de bloques precursor desde aproximadamente el 10% en peso hasta aproximadamente el 90% en peso, con el efecto de que la membrana de copolímero de bloques sulfonado resultante se volverá más dura y menos flexible según se vaya aumentando el contenido de los bloques terminales del polímero. Con contenidos de los bloques terminales menores, la membrana será demasiado débil; con contenidos de los bloques terminales superiores a aproximadamente el 90% en peso, las membranas producto tendrán propiedades de transporte insatisfactorias.

15 El ajuste de la estructura del copolímero de bloques precursor permite obtener membranas de polímero sulfonado con una resistencia en estado húmedo sorprendente, velocidades de transporte de agua y/o protones a través de la membrana elevadas y bien controladas, excepcionales propiedades de barrera para líquidos y gases orgánicos y no polares, flexibilidad y elasticidad ajustables, módulo controlado y estabilidad térmica y oxidativa. Es de esperar que las membranas tengan una buena resistencia al transporte de metanol y una buena retención de las propiedades en presencia de esta sustancia. Puesto que estas membranas no están reticuladas, pueden reconformarse o reprocesarse redisolviéndolas en un solvente y remoldeando la solución resultante; también pueden reutilizarse o reconformarse utilizando diversos procesos de fusión de polímeros.

20 Una característica interesante de estos materiales con microfases separadas uniformemente es que una de las fases absorbe fácilmente el agua, mientras que la otra es un termoplástico mucho menos polar. El agua en la fase sulfonada puede calentarse utilizando diversos métodos indirectos, como por ejemplo radiación de radiofrecuencia o microondas; el agua calentada de esta manera podría transferir el calor suficiente a la fase termoplástica para permitir el ablandamiento o el flujo en esta fase. Un mecanismo así podría ser la base para operaciones de "soldeo" o moldeo de polímeros que no requieren el calentamiento directo de la fase termoplástica. Este tipo de proceso podría ser muy eficiente debido a que no requiere el calentamiento de la pieza completa, rápido debido a que es posible controlar la intensidad en un amplio intervalo y seguro debido a que solo se calentará el área irradiada, de manera que la temperatura de la pieza global será más baja. Un proceso de este tipo también sería muy adecuado para el ensamblaje de artículos a partir de piezas o tejido. En lugar de coser las piezas, podrían "soldarse", sin agujeros de puntadas. También podría utilizarse para conjuntos electrónicos y en la construcción de edificios. En un concepto relacionado, las películas (incluyendo películas adhesivas compuestas) preparadas a partir de los polímeros de la presente invención podrían aplicarse como películas de un solo uso y retirarse posteriormente mediante tratamiento con agua.

35 Tal como se muestra en los ejemplos que se ofrecen más adelante, los copolímeros de bloques de la presente invención tienen algunas propiedades significativas y no previstas. Por ejemplo, los copolímeros de bloques sulfonados según 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 de acuerdo con el método "desecante" de la norma ASTM E96-00, una resistencia a la tracción en estado húmedo superior a 100 psi, preferiblemente superior a 500 psi, de acuerdo con la norma ASTM D412, y una capacidad de hinchamiento inferior al 100% en peso. Por el contrario, tal como se muestra en los ejemplos, a niveles de sulfonación (presencia de unidades -SO₃H) superiores a aproximadamente 1,5 mmol/g polímero, los polímeros de la técnica anterior tienen poca, si es que la tienen, resistencia a la tracción en estado húmedo. Sin embargo, los polímeros de la presente invención tienen normalmente unas resistencias a la tracción en estado húmedo superiores a 500 psi, y en muchos casos de aproximadamente 1000 psi. Además, se ha demostrado 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.

45 **8. Usos Finales, Compuestos y Aplicaciones**

Los copolímeros de bloques sulfonados según la presente invención pueden utilizarse en diversas aplicaciones y usos finales. Dichos polímeros con bloques interiores sulfonados selectivamente serán útiles en aplicaciones en las que sea importante la combinación de una buena resistencia en estado húmedo, buenas características de transporte de agua y protones, buena resistencia al metanol, facilidad de formación de película o membrana, propiedades de barrera, control de la flexibilidad y la elasticidad, dureza ajustable y estabilidad térmica/oxidativa. En un modo de realización de la presente invención, los copolímeros de bloques sulfonados inventivos se utilizan en aplicaciones electroquímicas, como por ejemplo en pilas de combustible (fase de separador), membranas de intercambio de protones para pilas de combustible, dispersiones de partículas de carbono impregnadas con metal en cemento de polímero sulfonado para el uso en un conjunto de electrodos, incluyendo conjuntos de electrodos para pilas de combustible, electrolizadores de agua (electrolito), baterías de ácido (separador de electrolito), supercapacitores (electrolito), celda de separación (barrera de electrolito) para procesos de recuperación de metales, sensores (especialmente para la detección de humedad) y similares. Los copolímeros de bloques sulfonados inventivos también se utilizan como membranas de desalinización, revestimientos en membranas porosas, absorbentes, artículos de higiene personal, geles de agua y adhesivos. Los copolímeros de bloques inventivos también se utilizan en ropas de protección personal y aplicaciones de tejidos transpirables en las que las membranas, tejidos revestidos y laminados de tejido podrían proporcionar una barrera de protección contra los diversos elementos del entorno (viento, lluvia, nieve, agentes químicos, agentes biológicos), ofreciendo al mismo tiempo comodidad debido a su capacidad para transferir rápidamente el agua desde un

lado de la membrana o tejido al otro, es decir, permitiendo que la humedad producto de la transpiración abandone la superficie de la piel del usuario del artículo en cuestión y se traslade al lado exterior de la membrana o tejido y viceversa. Los trajes totalmente cerrados fabricados con estas membranas y tejidos podrían proteger al personal de emergencias en la escena de una emergencia en la que exista la posibilidad de exposición a humos, vertidos químicos o diversos agentes químicos biológicos. En las aplicaciones médicas, especialmente en la cirugía, se plantean necesidades similares cuando existe la posibilidad de exposición a riesgos biológicos. Los guantes y los paños quirúrgicos fabricados con este tipo de membranas son otras aplicaciones que podrían resultar útiles en los entornos médicos. Los artículos fabricados con este tipo de membranas podrían tener propiedades antibacterianas y/o antivirales y/o antimicrobianas tal como se indica en las Patentes de los Estados Unidos N° 6.537.538, N° 6.239.182, N° 6.028.115, N° 6.932.619 y N° 5.925.621, en las que se señala que los sulfonatos de poliestireno actúan como agentes inhibidores contra el VIH (virus de la inmunodeficiencia humana) y el VHS (virus del herpes simple). En las aplicaciones de higiene personal, una membrana o tejido de la presente invención que transportara el vapor de agua resultante de la transpiración, proporcionando al mismo tiempo una barrera para la salida de otros fluidos corporales, y que retuviera sus propiedades de resistencia en un entorno húmedo ofrecería importantes ventajas. El uso de estos tipos de materiales en pañales y productos para la incontinencia en adultos ofrecería mejoras con respecto a las tecnologías existentes.

Los tejidos pueden fabricarse mediante el moldeo por colada de una disolución del polímero sulfonado sobre un tejido de respaldo o laminando una película del polímero sulfonado entre un tejido de respaldo y un tejido de cobertura.

Los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención también pueden utilizarse en artículos absorbentes y, de manera especial, con materiales súper-absorbentes. En particular, los copolímeros de bloques sulfonados podrían utilizarse para contener y/o distribuir agua a las partículas súper-absorbentes. Las partículas súper-absorbentes podrían, por ejemplo, encerrarse en una película del copolímero de bloques sulfonado. En otros modos de realización, los materiales de la presente invención serán resistentes a la acumulación de bacterias. El uso de materiales absorbentes hidrófilos, normalmente insolubles en el agua, denominados habitualmente súper-absorbentes, en productos de cuidado personal absorbentes desechables es bien conocido. Normalmente dichos materiales absorbentes se utilizan en productos absorbentes como, por ejemplo, pañales, braguitas absorbentes, productos para la incontinencia en adultos y productos de higiene femenina con el fin de incrementar la capacidad de absorción de dichos productos, reduciendo al mismo tiempo su volumen global. Dichos materiales absorbentes están presentes normalmente como un compuesto de partículas súper-absorbentes (SAP) mezcladas en una matriz fibrosa, como por ejemplo una matriz de pulpa de celulosa. Normalmente una matriz de pulpa de celulosa tiene una capacidad de absorción de aproximadamente 6 gramos de líquido por gramo de pulpa. Normalmente los materiales súper-absorbentes (MSA) tienen una capacidad de absorción de al menos aproximadamente 10 gramos de líquido por gramo de MSA, preferiblemente de al menos aproximadamente 20 gramos de líquido por gramo de MSA y en muchos casos de hasta aproximadamente 40 gramos de líquido por gramo de MSA.

En un modo de realización de la presente invención, el material súper-absorbente incluye una sal de sodio de un ácido poliacrílico reticulado. Entre los materiales súper-absorbentes adecuados se incluyen, aunque sin limitarse a ellos: Dow AFA-177-140 y Drytech 2035, ambos comercializados por Dow Chemical Company, Midland, Michigan; Favor SXM-880 comercializado por Stockhausen, Inc. de Greensboro, Carolina del Norte; Sanwet IM-632 comercializado por Tomen America de Nueva York, N.Y.; e Hysorb P-7050 comercializado por BASF Corporation, Portsmouth, Virginia. Preferiblemente, los compuestos absorbentes de la presente invención contienen los materiales súper-absorbentes arriba descritos en combinación con los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención, conteniendo opcionalmente una matriz fibrosa que contenga uno o más tipos de materiales fibrosos.

Las aplicaciones como los revestimientos para dispositivos de transporte y almacenamiento de agua potable se beneficiarían de la combinación de buenas propiedades mecánicas de estos polímeros en entornos húmedos con su tendencia a resistir el crecimiento de especies biológicamente activas. Esta característica de los copolímeros de bloques sulfonados selectivamente en el segmento interior podría aplicarse de manera útil en las instalaciones de tratamiento y tuberías de aguas residuales (tanto de alcantarillado como de residuos industriales). De manera similar, los polímeros de la presente invención podrían ser útiles para inhibir el crecimiento de mohos en las superficies de materiales de construcción. Estos polímeros podrían muy bien inhibir el crecimiento de organismos de mayor tamaño y serían útiles a la hora de evitar las incrustaciones en diversas aplicaciones marinas. Se conoce el uso de la característica de auto-ensamblaje de los copolímeros de bloques sulfonados selectivamente para la construcción de celdas de intercambio de humedad, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 6.841.601. En esta aplicación, los polímeros de la presente invención permitirían la fabricación de elementos de membrana con una buena resistencia en estado húmedo y no requerirían refuerzo. Esto podría simplificar la construcción de dispositivos de recuperación de energía de membranas. Los materiales de cobertura de edificios no tejidos, como por ejemplo TYVEK® comercializado por DuPont, se utilizan actualmente en la construcción de edificios con el fin de evitar la entrada del viento y otros elementos meteorológicos desde el exterior. En algunos entornos esta tecnología no permite el transporte de vapor de agua suficiente a través de las paredes del edificio, con lo que se crearían las condiciones para el desarrollo de mohos en las paredes. Un conjunto preparado a partir de los polímeros de la presente invención podría proporcionar una actuación de barrera igualmente satisfactoria con la ventaja añadida de permitir la salida efectiva del vapor de agua. De manera similar, existe la necesidad de un material de respaldo para las moquetas que permita el transporte de vapor de agua. Esta necesidad es crítica en las casas construidas con losas de hormigón en las que el flujo de agua a través del hormigón puede ser significativo en períodos de alta humedad o de lluvias abundantes. Si el respaldo de la moqueta no transporta el vapor de agua a la misma velocidad, la acumulación de agua condensada entre el envés de la moqueta y

la superficie de la losa podría ser un problema. Las moquetas con un respaldo consistente en un revestimiento de polímero basado en los polímeros de la presente invención podrían solventar este problema.

Los polímeros sulfonados de la presente invención también pueden utilizarse como materiales retardantes a la llama – especialmente para la pulverización de un artículo inflamable situado en la trayectoria de un incendio. Dichos polímeros sulfonados podrían ser un "portador" excelente para los materiales retardantes convencionales, que tienden a no ser compatibles con los polímeros de hidrocarburos convencionales.

Además, los copolímeros de bloques sulfonados inventivos también pueden utilizarse como una membrana para recoger humedad del ambiente. Estas membranas podrían por lo tanto utilizarse para recoger agua limpia de la atmósfera en situaciones en las que no haya disponible un suministro adecuado de agua de calidad.

Además, los copolímeros de la presente invención pueden combinarse en compuestos con otros componentes que no afecten adversamente a las propiedades del copolímero. Los copolímeros de bloques de la presente invención pueden mezclarse con una gran variedad de otros polímeros, incluyendo polímeros de olefina, polímeros de estireno, resinas taquificantes, polímeros hidrófilos y resinas termoplásticas técnicas, con líquidos polímeros como líquidos iónicos, aceites naturales y fragancias y con cargas como nanoarcillas, nanotubos de carbono, fullerenos y cargas tradicionales como talcos, sílice y similares.

Además, los polímeros sulfonados de la presente invención pueden mezclarse con copolímeros de bloques de estireno/dieno convencionales y de estireno/dieno hidrogenados, como por ejemplo los copolímeros de bloques de estireno comercializados por Kraton Polymers LLC. Entre estos copolímeros de bloques de estireno se incluyen los copolímeros de bloques lineales S-B-S, S-I-S, S-EB-S, S-EP-S. También se incluyen los copolímeros de bloques basados en estireno junto con los copolímeros de bloques radiales de isopreno y/o butadieno e hidrogenados selectivamente.

Entre los polímeros de olefina se incluyen, por ejemplo, los homopolímeros de etileno, los copolímeros de etileno/alfa-olefina, los homopolímeros de propileno, los copolímeros de propileno/alfa-olefina, el polipropileno de alto impacto, los homopolímeros de butileno, los copolímeros de butileno/alfa-olefina y otros copolímeros o interpolímeros de alfa-olefina. Entre las poliolefinas representativas se incluyen, por ejemplo, aunque sin limitarse a ellos, los polímeros de etileno sustancialmente lineales, los polímeros de etileno lineales ramificados homogéneamente, los polímeros de etileno lineales ramificados heterogéneamente, incluyendo el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), el polietileno de ultra o muy baja densidad (ULDPE o VLDPE), el polietileno de densidad media (MDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE) y el polietileno de baja densidad de alta presión (LDPE). Aquí también se incluyen los copolímeros de etileno/ácido acrílico (EEA), los ionómeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), los copolímeros de etileno/acetato vinílico (EVA), los copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), los copolímeros de etileno/olefina cíclica, los homopolímeros y copolímeros de polipropileno, los copolímeros de propileno/estireno, los copolímeros de etileno/propileno, los interpolímeros de polibutileno, etileno, monóxido de carbono (por ejemplo el copolímero de etileno/monóxido de carbono (ECO), el terpolímero de etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono y similares). Otros polímeros adicionales que también se incluyen aquí son el cloruro de polivinilo (PVC) y las mezclas de PVC con otros materiales.

Entre los polímeros de estireno se incluyen, por ejemplo, el poliestireno cristal, el poliestireno de alto impacto, el poliestireno de medio impacto, los copolímeros de estireno/acrilonitrilo, los polímeros de estireno/acrilonitrilo/butadieno (ABS), el poliestireno sindiotáctico, el poliestireno sulfonado, y los copolímeros de estireno/olefina. Los copolímeros de estireno/olefina representativos son fundamentalmente copolímeros de etileno/estireno aleatorios, preferiblemente con un contenido de al menos el 20, más preferiblemente igual o superior al 25 por ciento en peso de monómero de estireno copolimerizado.

Para los fines de la especificación y las reivindicaciones, el término "resina termoplástica de ingeniería" incluye los diversos polímeros, como por ejemplo el poliéster termoplástico, el poliuretano termoplástico, el poli(aril éter) y la poli(aril sulfona), el policarbonato, la resina acetal, la poliamida, el termoplástico halogenado, la resina de barrera de nitrilo, el poli(metil metacrilato) y los copolímeros de olefina cíclica, definidos con más detalles en la Patente de los Estados Unidos N° 4.107.131, cuyas descripciones se incorporan al presente documento mediante la referencia a la misma.

Entre las resinas taquificantes se incluyen las resinas compatibles con bloques de poliestireno y las resinas compatibles con bloques medios. La resina compatible con bloques de poliestireno puede seleccionarse entre el grupo formado por la resina de cumarona-indeno, resina de poliindeno, resina de poli(metil-indeno), resina de poliestireno, resina de viniltolueno-alfametilestireno, resina de alfa-metilestireno y polifenileno éter, en particular poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno éter). Estas resinas se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" y "PICCOTEX". Las resinas compatibles con el bloque hidrogenado (interior) pueden seleccionarse entre el grupo formado por las resinas de hidrocarburos C5 compatibles, resinas de hidrocarburos C5 hidrogenadas, resinas C5 estirenadas, resinas C5/C9, resinas de terpeno estirenadas, resinas de hidrocarburos C9 total o parcialmente hidrogenadas, ésteres de resinas y mezclas de ellos. Estas resinas se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ" y "ARKON".

Entre los polímeros hidrófilos se incluyen bases poliméricas que se caracterizan por tener un par de electrones disponibles. Algunos ejemplos de estas bases son las aminas poliméricas, como por ejemplo la polietilenoamina, la polivinilamina, la polialilamina, la polivinilpiridena y similares; análogos poliméricos de materiales que contienen nitrógeno como la poliacrilamida, el poliacrilonitrilo, los nylons, los ABS y los poliuretanos y similares; análogos poliméricos de materiales que contienen oxígeno como los alcoholes, ésteres y éteres poliméricos; e interacciones de enlaces de hidrógeno ácido-base cuando se combinan con glicoles como el glicol de polietileno y el glicol de polipropileno y similares, el politetrahidrofurano, los ésteres (incluyendo el tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliésteres alifáticos y similares), y los alcoholes (incluyendo el alcohol de polivinilo), los polisacáridos y los almidones. Otros polímeros hidrófilos que pueden utilizarse incluyen el poliestireno sulfonado. Pueden combinarse líquidos hidrófilos como líquidos iónicos con los polímeros de la presente invención para formar películas o geles hinchados conductivos. Podrían introducirse líquidos iónicos como los descritos en las Patentes de los Estados Unidos N° 5.827.602 y N° 6.531.241 (cuyas descripciones se incorporan al presente documento mediante la referencia a las mismas) en los polímeros sulfonados bien hinchando una membrana previamente moldeada o mediante adición al sistema solvente antes de moldear una membrana, revestimiento de película o fibra. Una combinación así podría resultar útil como una membrana permeable al agua o electrolito sólido.

Algunos ejemplos de materiales que podrían utilizarse como componentes adicionales serían los siguientes:

- 1) pigmentos, antioxidantes, estabilizadores, surfactantes, ceras y promotores de flujo;
- 2) particulados, cargas y aceites; y
- 3) solventes y otros materiales añadidos para mejorar la procesabilidad y la manipulación de la composición.

Con respecto a los pigmentos, antioxidantes, estabilizadores, surfactantes, ceras y promotores de flujo, estos componentes, cuando se utilizan en composiciones con los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención, pueden incluirse en cantidades de hasta e incluyendo el 10%, es decir, del 0 al 10%, sobre la base del peso total de la composición. Cuando se incluyen uno o más de estos componentes, pueden estar presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 0,001% y aproximadamente el 5%, preferiblemente de entre aproximadamente el 0,001% y aproximadamente el 1%.

Con respecto a los particulados, cargas y aceites, estos componentes pueden incluirse en una cantidad de hasta e incluyendo el 50%, desde el 0% al 50% sobre la base del peso total de la composición. Cuando se incluyen uno o más de estos componentes, pueden estar presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 50%, preferiblemente de entre aproximadamente el 7% y aproximadamente el 50%.

Los expertos en la técnica sabrán que la cantidad de solventes y otros materiales añadidos para mejorar la procesabilidad y la manipulación de la composición dependerá en muchos casos de la composición específica formulada y del solvente y/o otro material añadido. Normalmente dicha cantidad no superará el 50%, sobre la base del peso total de la composición.

Los copolímeros de bloques sulfonados de la presente invención pueden utilizarse para fabricar cualquiera de los artículos que se han citado anteriormente, adquiriendo en muchos casos una gran diversidad de formas, como por ejemplo una película, lámina, revestimiento, banda, tira, perfil, moldura, espuma, cinta, tejido, hilo, filamento, diversas fibras o banda de fibras. Estos artículos pueden crearse mediante diversos procesos, como por ejemplo moldeo, moldeo por inyección, sobremoldeo, inmersión, extrusión (cuando el copolímero de bloques está en forma neutralizada), rotomoldeo, moldeo por vaciado, hilado de fibras (como por ejemplo el electrohilado), fabricación de películas, pinturas o espumas.

Los solicitantes reivindican además un método para variar las propiedades de transporte de una película fabricada con los copolímeros de bloques de la presente invención. Utilizando una mezcla de solventes que incluya dos o más solventes seleccionados entre los solventes polares y los solventes no polares, es posible obtener diferentes estructuras que muestran diferentes mecanismos de almacenamiento de agua. A su vez, esto permite utilizar los copolímeros de bloques de la presente invención para efectuar un ajuste preciso de las propiedades de transporte para usos específicos utilizando una única clase de copolímeros de bloques, es decir, los copolímeros de bloques de la presente invención. Preferiblemente, los solventes polares utilizados en el método de la presente invención se seleccionan entre el agua, los alcoholes que tengan entre 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente entre 1 y 8 átomos de carbono, más preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono; los éteres que tengan entre 1 y 20 átomos de carbono, preferiblemente entre 1 y 8 átomos de carbono, más preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono, incluyendo los éteres cíclicos; los ésteres de ácidos carboxílicos, los ésteres de ácido sulfúrico, las amidas, los ácidos carboxílicos, los anhídridos, los sulfóxidos, los nitrilos y las cetonas que tengan entre 1 y 20 átomos de carbono, preferiblemente entre 1 y 8 átomos de carbono, más preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono, incluyendo las cetonas cíclicas. Más específicamente, los solventes polares se seleccionan entre el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el éter dimetilico, el éter dietílico, el éter dipropílico, el éter dibutílico, los furanos sustituidos y no sustituidos, el oxetano, la dimetil cetona, la dietil cetona, la metil etil cetona, el tetrahidrofurano sustituido y no sustituido, el acetato metílico, el acetato etílico, el acetato propílico, el metilsulfato, el dimetilsulfato, el disulfuro de carbono, el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido sulfoacético, el anhídrido acético, la acetona, el cresol, el creosol, el dimetilsulfóxido (DMSO), la ciclohexanona, la dimetil acetamida,

la dimetil formamida, el acetonitrilo, el agua y el dioxanos, siendo el agua, el tetrahidrofurano, el metanol, el etanol, el ácido acético, el ácido sulfoacético, el metilsulfato, el dimetilsulfato y el alcohol isopropílico los más preferibles de los solventes polares.

Preferiblemente los solventes no polares utilizados en el método de la presente invención se seleccionan entre el tolueno, el benceno, el xileno, el mesitileno, los hexanos, los heptanos, los octanos, el ciclohexano, el cloroformo, el dicloroetano, el diclorometano, el tetracloruro de carbono, el trietil-benceno, el metilciclohexano, el isopentano y el ciclopentano, siendo el tolueno, el ciclohexano, el metilciclohexano, el ciclopentano, los hexanos, los heptanos, el isopentano y el dicloroetano los solventes no polares más preferibles. Tal como se ha indicado anteriormente, el método utiliza dos o más solventes. Esto significa que pueden utilizarse dos, tres, cuatro o más solventes seleccionados solo entre los solventes polares, solo entre los solventes no polares o una combinación de solventes polares y solventes no polares. La relación entre los solventes puede variar ampliamente. Por ejemplo, en las mezclas de solventes con dos solventes, la relación puede oscilar entre 99,99: 0,01 y 0,01:99,9. Las condiciones bajo las que se moldean las películas pueden variar. Preferiblemente, las películas se moldearán en aire, a una temperatura de entre 10°C y 200°C, preferiblemente a temperatura ambiente y sobre una superficie de la que la película pueda desprenderse fácilmente. Alternativamente, la solución de moldeo puede ponerse en contacto con un no solvente para el polímero, eliminando así el solvente y formando la película o el artículo sólido. Alternativamente puede prepararse un tejido revestido haciendo pasar el tejido tejido o no tejido a través de una solución del polímero. A continuación el solvente puede eliminarse mediante secado o mediante extracción utilizando un no solvente para el polímero.

Los siguientes ejemplos solo se ofrecen con fines ilustrativos y no pretenden, ni debe considerarse que lo hagan, limitar en modo alguno el alcance de la presente invención.

Modo de Realización Ilustrativo N° 1

Puesto que el poliestireno se sulfona selectivamente en la posición para, los inventores supusieron que un poliestireno que tuviera un grupo alquilo bloqueando la posición para sería menos susceptible a la sulfonación; tendería a ser más lento en sulfonarse o incluso completamente resistente a la sulfonación. Con el fin de probar esta hipótesis, se llevó a cabo un experimento con una mezcla 50/50 (peso/peso) de poliestireno (48.200 Mn) y poli(para-tert-butilestireno) de aproximadamente 22.000 Mn. Se sulfonó la mezcla, fijándose como objetivo el 30 por ciento en moles de los segmentos de poliestireno para la sulfonación. La mezcla de la reacción de sulfonación completa se hizo pasar directamente a través de alúmina dos veces con el fin de retirar el material polimérico sulfonado. La solución de polímero no absorbida se secó a continuación y el polímero de color beige resultante se extrajo con metanol para eliminar los reactivos sulfonantes. El polímero se secó de nuevo bajo vacío. La mezcla no absorbida sulfonada y la mezcla sin reacción original se analizaron mediante RMN de ¹³C y RMN ¹H cuantitativas para determinar la cantidad de estireno y de para-tert-butilestireno presente (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis RMN de eluato para polímero sin reaccionar

Preparación de Muestra de Polímero	Contenido de Poliestireno (% en peso)	Poly-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 la cromatografía	6,2	93,8	RMN ¹ H
Mezcla 50 / 50 después de la sulfonación y la cromatografía	7,0	93,0	RMN ¹³ C

La sulfonación favorece claramente los residuos de poliestireno frente a los residuos de poli-para-tert-butilestireno. Por lo tanto, los bloques de polímero de para-tert-butil estireno son resistentes a la sulfonación y los bloques de polímero de estireno no sustituido son susceptibles a la sulfonación.

Modo de Realización Ilustrativo N° 2

En este ejemplo hemos caracterizado varios polímeros antes de la sulfonación. Los copolímeros de bloques utilizados en los ejemplos de sulfonación se describen en la Tabla 2.

Tabla 2. Polímeros de Base

Polymer ID = ID del Polímero

Polymer Type = Tipo de Polímero

5 Total PSC (%wt) = PSC Total (% en peso)

Interior block PSC (%wt) = PSC del bloque interior (% en peso)

ptBS Content (%wt) = Contenido de ptBS (% en peso)

Apparent MWs 2-arm (kg/mol) = Pesos Moleculares Aparentes 2-brazos (kg/mol)

Mn (true) 2- arm (kg/mol) = Peso Molecular (real) 2-brazos (kg/mol)

10 COMPARATIVE EXAMPLES = EJEMPLOS COMPARATIVOS

INVENTIVE EXAMPLES = EJEMPLOS INVENTIVOS

15 Donde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-tert-butilestireno, E/B es polibutadieno hidrogenado, pMS = p-metilestireno y PE = polibutadieno con bajo contenido de vinilo (aproximadamente 10% 1,2-adición) hidrogenado, para los polímeros (ptBS-E/B-S)x E/B-S se consideró el bloque interior para el cálculo del PSC del bloque interior (%), "Pesos Moleculares Aparentes 2-brazos (kg/mol)" es el peso molecular del componente tribloque lineal (2-brazos para polímeros acoplados) de la mezcla de producto medida mediante GPC (calibrada con poliestireno), "Mn(real) 2-brazos (kg/mol)" es el valor del peso molecular aparente que se ha ajustado para calcular el Peso Molecular real del tricopolímero de bloques utilizando los siguientes factores (ajustados en base al peso molecular del monómero) para

20 ajustar el peso molecular equivalente del poliestireno a valores de peso molecular reales: para el poliestireno, multiplicar el peso molecular aparente por el % en peso del poliestireno x 1,0, para el polibutadieno hidrogenado (E/B), multiplicar el peso molecular aparente por el % en peso del polibutadieno hidrogenado x 0,54, para el ptBS, multiplicar el peso molecular aparente por el % en peso del polipara- tert-butilestireno x 1,6 y para el pMS, multiplicar el peso molecular aparente por el % en peso del para-metilestireno x 1,2. Se utilizó "Aldrich- 1" tal como se compró a Aldrich Chemical Company (Número de Producto 448885).

25 La información proporcionada con la muestra de Aldrich-1 indicó que era un tricopolímero de bloques S-B-S hidrogenado selectivamente sulfonado. Los polímeros designados G-1 y G-2 son tricopolímeros de bloques S-B-S hidrogenados selectivamente comercializados por KRATON Polymers. Los polímeros etiquetados A-1, A-2 y A-3 son tricopolímeros de bloques ABA hidrogenados selectivamente donde los bloques A son bloques de polímero de estireno y el bloque B antes de la hidrogenación es copolímero de bloques de estireno y butadieno de distribución controlada, fabricado según el proceso descrito en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Publicada N° 2003/0176582. La

30 hidrogenación utilizando el proceso descrito en esta Solicitud de Patente Publicada dio lugar a los Polímeros A-1, A-2 y A-3.

35 Los polímeros etiquetados T-1, T-2 y T-2.1 son copolímeros de bloques (A-B)_nX hidrogenados selectivamente donde el bloque A es un bloque de polímero de para-tert-butilestireno que resultó ser resistente a la sulfonación y el bloque B es un bloque de butadieno y estireno de distribución controlada hidrogenado que resultó ser susceptible a la sulfonación. Estos tres polímeros se prepararon utilizando básicamente el mismo proceso, pero con cantidades ligeramente diferentes de los diversos monómeros. El bloque A se preparó mediante polimerización aniónica de p- t-butilestireno (ptBS) en ciclohexano (aproximadamente 40°C) utilizando s- BuLi como iniciador. El poli-p-t-butilestireno viviente en la solución de ciclohexano se combinó con el agente de control de la distribución (éter dietílico (DEE), 6% en peso). Utilizando el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Publicada N° 2003/0176582, se

40 polimerizó un segmento de polímero de estireno en butadieno de distribución controlada sobre el segmento terminal de poli-p-tbutilestireno. El dicopolímero de bloques resultante se acopló utilizando metil trimetoxisilano (Si/Li = 0,45/1 (moles/moles)). El polímero acoplado era un tricopolímero de bloques A-B-A mayormente lineal. La hidrogenación utilizando un método de Co₂+triethylaluminio estándar dio lugar a los polímeros descritos en la Tabla 2.

45 El polímero etiquetado T-3 es similar al T-2, excepto que el bloque A es un bloque de copolímero aleatorio de p-t-butil estireno y estireno no sustituido. Este polímero se preparó mediante un proceso similar, excepto que se utilizó una mezcla de p-tbutilestireno y estireno (90/10 (peso/peso)) en la polimerización aniónica del copolímero de bloques A. El resto de la síntesis fue como se describe para la preparación del T-2. También en este caso se obtuvo un tricopolímero de bloques mayormente lineal. Puesto que más del 97% del monómero de estireno no sustituido se encontraba en el

50 bloque B del copolímero, los bloques A eran resistentes a la sulfonación y los bloques B eran susceptibles a la sulfonación.

Los polímeros etiquetados T-4 y T-5 son copolímeros de bloques no hidrogenados (A-B)_nX donde el bloque A es un bloque de polímero de para-tert-butil estireno y el bloque B es un bloque de polímero de estireno no sustituido. En la preparación de T-4 y T-5, se inició la polimerización aniónica de p-t-butilestireno en ciclohexano utilizando s-BuLi,

obteniéndose un bloque A con un peso molecular estimado de aproximadamente 26.000 g/mol. La solución de poli-p-t-butilestireno viviente en ciclohexano se trató con monómero de estireno. La polimerización subsiguiente produjo un dicopolímero de bloques vivientes con un bloque B compuesto solo de poliestireno. La solución de polímero viviente se acopló utilizando tetrametoxisilano ($\text{Si/Li} = 0,40/1$ (moles/moles)). Se obtuvo una mezcla de polímeros acoplados lineales y ramificados (componente principal). Puesto que los segmentos interiores de estos polímeros solo contenían poliestireno y los segmentos terminales solo contenían poli-p-t-butilestireno, los segmentos interiores de estos polímeros son mucho más susceptibles a la sulfonación que los segmentos terminales.

El polímero etiquetado P-1 es un copolímero de bloques (A-B) n_X no hidrogenado 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, se inició la polimerización aniónica de p-metilestireno (utilizado tal como se recibió de Deltech) en ciclohexano utilizando s-BuLi. La polimerización se controló en el intervalo de temperatura de 30°C a 65°C, obteniéndose un bloque A con un peso molecular (equivalente de estireno) de 20.100. La solución de poli-p-metilestireno viviente en ciclohexano se trató con monómero de estireno (50°C). La polimerización subsiguiente produjo un dicopolímero de bloques viviente (peso molecular equivalente de estireno = 60.200) con un bloque B compuesto solo de poliestireno. La solución de polímero viviente se acopló utilizando tetrametoxisilano ($\text{Si/Li} = 0,53/1$ (moles/moles)). Se obtuvo una mezcla de polímeros acoplados lineales y ramificados (componente menor). Puesto que los segmentos interiores de estos polímeros solo contenían poliestireno y los segmentos terminales solo contenían poli-p-metilestireno, sería de esperar que los segmentos interiores de estos polímeros fueran mucho más susceptibles a la sulfonación que los segmentos terminales.

El polímero etiquetado E-1 es un copolímero de bloques (A-B) n_X hidrogenado selectivamente donde el bloque A es un bloque semicristalino similar al polietileno de polibutadieno bajo en vinilo hidrogenado que resultó ser resistente a la sulfonación y el bloque B es poliestireno que resultó ser susceptible a la sulfonación. El bloque A se preparó mediante polimerización aniónica de 1,3-butadieno en ciclohexano en un intervalo de temperatura de 30°C a 60°C utilizando s-BuLi como iniciador. La polimerización tardó algo más de una hora en completarse. Una alícuota de la solución de polímero viviente se inhibió mediante la adición de MeOH y se analizó utilizando una técnica H-NMR. Solo el 9% del butadieno se había polimerizado mediante la 1,2-adición (adición de vinilo). El polibutadieno bajo en contenido de vinilo viviente en solución de ciclohexano se hizo reaccionar con estireno (50°C, aproximadamente media hora) para preparar el bloque B. El dicopolímero de bloques viviente resultante se acopló utilizando tetrametoxisilano ($\text{Si/Li} = 0,52/1$ (moles/moles)). Se dejó continuar la reacción de acoplamiento durante toda la noche a 70°C. El polímero acoplado era un tricopolímero de bloques A-B-A mayormente lineal. La hidrogenación (70°C, 650 psig, aproximadamente 2 horas) utilizando un método de Co_2 /triethylaluminio (30 ppm Co) estándar dio lugar al polímero descrito en la Tabla 2. Una alícuota del polímero se secó para retirar el solvente. El polímero seco se moldeó por compresión fácilmente a 200°C (bien por encima del punto de fusión de los bloques A semicristalinos) en una película fina, lo que demuestra la naturaleza termoplástica del copolímero de bloques.

El polímero etiquetado TS-1 es un copolímero de bloques (A-D-B) n_X hidrogenado selectivamente donde el bloque A es un bloque de polímero de para-tert-butil estireno 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 con contenido de silicona del agente de acoplamiento. En la preparación de TS-1, se inició la polimerización aniónica de p-t-butilestireno en ciclohexano utilizando s-BuLi, obteniéndose un bloque A con un peso molecular estimado de aproximadamente 22.000 g/mol. Se añadió éter dietílico (6% en peso de la solución total) a la solución de poli-p-t-butilestireno (ptBS-Li) viviente en ciclohexano. La solución modificada con éter se trató con el butadieno suficiente para obtener un segundo segmento con un peso molecular de 28.000g/mol (ptBS-Bd-Li). El segmento de polibutadieno tenía un contenido de 1,2-adición del 40% en peso. La solución de dicopolímero de bloques (ptBS-Bd-Li) viviente se trató con monómero de estireno. La polimerización subsiguiente dio lugar a un tricopolímero de bloques (ptBS-Bd-S-Li) viviente con un tercer bloque compuesto solo de poliestireno (peso molecular del bloque S = 25.000 g/mol). La solución de polímero viviente se acopló utilizando tetrametoxisilano ($\text{Si/Li} = 0,41/1$ (moles/moles)). Se obtuvo una mezcla de polímeros acoplados ramificados ((ptBS-Bd-S)3) (componente principal) y lineales ((ptBS-Bd-S)2). La hidrogenación utilizando el método descrito anteriormente para T-1 y T-2 eliminó la insaturación C=C en la porción de butadieno del pentacopolímero de bloques, obteniéndose el copolímero de bloques (A-D-B) n_X deseado. Puesto que el segmento interior de estos polímeros solo contenía poliestireno y los segmentos terminales solo contenían poli-p-butilestireno, los segmentos interiores de estos polímeros eran mucho más susceptibles a la sulfonación que los segmentos terminales. El segmento Bd hidrogenado, un copolímero E/B, era resistente a la sulfonación y actuó como un bloque espaciador endurecedor entre los segmentos terminales de poli-pt-butilestireno y el segmento central de poliestireno sulfonado. Los polímeros TS-2, TS-3 y TS-4 se prepararon utilizando los métodos descritos anteriormente para la preparación del polímero TS-1, aunque utilizando cantidades diferentes de los monómeros para obtener los materiales descritos en la Tabla 2.

Modo de Realización Ilustrativo N° 3

Los polímeros descritos en el Modo de Realización Ilustrativo N° 2 se sulfonaron de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

En un experimento representativo, un tricopolímero de bloques elastomérico, el polímero etiquetado T-2 de la Tabla 2, con segmentos terminales resistentes a la sulfonación y un segmento interior susceptible a la sulfonación, se trató con acetilsulfato, un agente de sulfonación. El tricopolímero de bloques con segmentos terminales de poli-t-butilestireno

(ptBS) y un segmento interior sintetizado mediante hidrogenación selectiva de un copolímero de butadieno (Bd) y estireno (S) (S/E/B) con una distribución controlada de los dos monómeros, ptBS-S/E/B-ptBS (20 g), se disolvió en 1,2-dicloroetano (DCE) (400ml) y se calentó la solución a 43°C. El reactivo de acetilsulfato se preparó en un vaso independiente combinando una solución fría (baño de hielo) de anhídrido acético (AcOAc) (10,85g, 0,106 moles) en DCE (40 ml) con ácido sulfúrico frío (6,52g, 0,067 moles). La solución fría de acetilsulfato se añadió con agitación al polímero en DCE. Las condiciones de sulfonación se mantuvieron durante 4,5 horas. El tricopolímero de bloques, que se había sulfonado selectivamente en el segmento interior, se aisló del agua hirviendo, se lavó con un exceso de agua (hasta que el agua de lavado tuvo un pH neutro) y se secó bajo vacío. Una alícuota del polímero sulfonado selectivamente seco (2,34 g) se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano (THF) y metanol (MeOH) (5/1 (v/v)) y la funcionalidad de ácido sulfónico ligada al polímero se tituló hasta un punto final de azul de timol utilizando una solución de hidróxido de sodio (NaOH) (0,245 N) en metanol/agua (80/20 (w/w)). Los análisis revelaron que el 33,6 por ciento en moles de los lugares de poliestireno del copolímero de bloques se habían sulfonado.

En la Tabla 3, los polímeros etiquetados T-1, T-3, TS-1, TS-2, TS-3 y TS-4 se sulfonaron utilizando básicamente la misma técnica. Las cantidades de reactivos utilizadas en los experimentos subsiguientes fueron ligeramente diferentes, lo que se tradujo en unos niveles de sulfonación ligeramente diferentes (mol de sulfonato/g de polímero).

En un experimento relacionado, un tricopolímero de bloques plástico con segmentos terminales resistentes a la sulfonación y un segmento interior susceptible a la sulfonación se sulfonó con acetilsulfato. Se disolvió un tricopolímero de bloques con 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), en 1,2-dicloroetano (DCE) (500g) y se calentó la solución a 49°C. El reactivo de acetilsulfato se preparó en un vaso independiente combinando una solución fría (baño de hielo) de anhídrido acético (AcOAc) (18g, 0,18 moles) en DCE (20-30 ml) con ácido sulfúrico (10,4 g, 0,11 moles). La solución fría de acetilsulfato se añadió con agitación al polímero en solución DCE. Las condiciones de sulfonación se mantuvieron durante 4,1 horas. El tricopolímero de bloques, que se había sulfonado selectivamente en el segmento interior, se aisló mediante coagulación en un exceso de agua, se lavó con agua para eliminar los residuos ácidos que no estaban unidos al polímero (hasta que el agua de lavado tuvo un pH neutro) y se secó bajo vacío. Una alícuota del polímero sulfonado selectivamente seco (1,04 g) se disolvió en una mezcla de tolueno y metanol (MeOH) (1/2 (v/v)) y la funcionalidad de ácido sulfónico ligada al polímero se tituló hasta un punto final de azul de timol utilizando una solución de hidróxido de sodio (NaOH) (0,10 N) en metanol/agua (80/20 (w/w)). Los análisis revelaron que el 37 por ciento en moles de los lugares de poliestireno del bloque interior del copolímero se habían sulfonado.

Este procedimiento se repitió varias veces utilizando cantidades algo diferentes del reactivo sulfonante, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 3.

En un experimento estrechamente relacionado, un tricopolímero de bloques plástico con 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) (511g) y la solución se calentó a 55°C. El reactivo de acetilsulfato se preparó en un vaso independiente 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 fría de acetilsulfato se añadió con agitación al polímero en la solución de DCE. Las condiciones de sulfonación se mantuvieron durante 4 horas. El tricopolímero de bloques, que se había sulfonado selectivamente en el segmento interior, se aisló mediante coagulación en un exceso de agua, se lavó con agua para eliminar los residuos ácidos que no estaban unidos al polímero (hasta que el agua de lavado tuvo un pH neutro) y se secó bajo vacío. Una alícuota del polímero sulfonado selectivamente seco (1,0 g) se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano y (MeOH) (2/1 (v/v)) y la funcionalidad de ácido sulfónico ligada al polímero se tituló hasta un punto final de azul de timol utilizando una solución de hidróxido de sodio (NaOH) (0,135 N) en metanol/agua (80/20 (w/w)). Era de esperar que aproximadamente el 35 por ciento en moles de los lugares de poliestireno del bloque interior del copolímero se hubieran sulfonado.

Un tricopolímero de bloques plástico con segmentos terminales similares al polietileno (polibutadieno con bajo contenido de vinilo hidrogenado) 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 reactivo de acetilsulfato se preparó en un vaso independiente combinando una solución de anhídrido acético frío (AcOAc) (20 g, 0,19 moles) en DCE (20 ml) con ácido sulfúrico (12,6 g, 0,13 moles). La solución fría de acetilsulfato se añadió con agitación al polímero en suspensión en DCE. Las condiciones de sulfonación se mantuvieron durante 4 horas. El tricopolímero de bloques, que se había sulfonado selectivamente en el segmento interior, se aisló decantando el reactivo de sulfonación consumido y el DCE, se lavó con agua para eliminar los residuos ácidos, que no estaban unidos al polímero (hasta que el agua de lavado tuvo un pH neutro), y se secó bajo vacío. Una alícuota del polímero sulfonado selectivamente seco se calentó en presencia de xileno pero no se disolvió. Esto se tomó como una evidencia de que los lugares de poliestireno del bloque interior del copolímero se habían sulfonado. También dejó de ser posible moldear por compresión el polímero debido a las fuertes interacciones de los lugares -SO₃H presentes en el bloque B del copolímero.

Tabla 3. Análisis de Polímeros Sulfonados

Polymer ID = ID del Polímero

Polymer Type = Tipo de Polímero

5 Sulfonation Level = Nivel de Sulfonación

-SO₃H/ polymer (mmol/g) = -SO₃H/ polímero (mmol/g)

-SO₃H//Styrene (mol% basis styrene content of polymer) = -SO₃H//Estireno (% en base molar de contenido de estireno del polímero)

COMPARATIVE EXAMPLES = EJEMPLOS COMPARATIVOS

10 INVENTIVE EXAMPLES = EJEMPLOS INVENTIVOS

to = a

Donde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-tert-butilestireno y E/B es polibutadieno hidrogenado, los polímeros de partida se describen en la Tabla 2. Se utilizó "Aldrich-1" tal como se adquirió a Aldrich Chemical Company (Número de producto 448885); funcionalidad tal como se define en MSDS. "NA" significa no analizado.

15 Utilizando la técnica de sulfonación descrita anteriormente se ha sulfonado selectivamente una amplia gama de polímeros en el segmento interior de los copolímeros de bloques A-B-A. Los niveles de sulfonación han oscilado entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 2,8 mmol de la funcionalidad de 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 de ejemplo comparativo que se han sulfonado en los bloques terminales (Aldrich-1 y G-1 que tienen grupos de estireno solo en los bloques A) o que se han sulfonado indiscriminadamente en todos los bloques del copolímero (Polímeros A- 1 y A-2 que tienen grupos de estireno reactivos en los bloques A y en los bloques B), utilizando la técnica de sulfonación descrita anteriormente, tenían niveles de funcionalidad distribuidos en este mismo intervalo. Todos estos polímeros se utilizaron en la síntesis de membranas.

Modo de Realización Ilustrativo N° 4

25 Los copolímeros de bloques sulfonados se moldearon en aire, a temperatura ambiente, a partir de solvente (las mezclas contenían diversas cantidades de tetrahidrofurano (THF), metanol (MeOH) y tolueno (MeBz), ajustándose las relaciones con el fin de adaptarse a las propiedades de solubilidad de los copolímeros de bloques sulfonados) sobre la superficie del foil revestido con Teflón. Las películas resultantes se sometieron a ensayos tal como fueron moldeadas (datos etiquetados "En Seco"). Los especímenes de ensayo se obtuvieron de estas membranas utilizando un troquel Mini-D. 30 Los ensayos de tracción se efectuaron de acuerdo con la norma ASTM D412. Los datos facilitados representan promedios de resultados de 3 a 5 muestras sometidas a ensayos dependiendo de la variabilidad de los resultados de las muestras y de la cantidad de muestra disponible.

En un experimento representativo, una alícuota de un tricopolímero de bloques A-B-A que se había sulfonado selectivamente en el bloque B elastomérico, Polímero T-2 de la Tabla 3, se disolvió en una mezcla de THF/MeOH y la disolución de coló sobre la superficie de un foil revestido con Teflón. Se prepararon varias muestras de la membrana resultante para los ensayos de tracción (troquel Mini-D). Las muestras "secas" dieron unos valores de resistencia a la tracción en el punto de rotura de 4.410 psi (promedio) con un alargamiento del 290%. Esto demostraba claramente que se trataba de películas fuertes y elásticas. Varias de las muestras de ensayo tomadas de la misma película se equilibraron sumergiéndolas en agua (durante un día) antes de los ensayos y el aparato de los ensayos de tracción se utilizó de tal manera que podía tirarse de las muestras mientras éstas estaban totalmente sumergidas en el agua (datos etiquetados "En Húmedo" en la Tabla 4). Como promedio, las muestras húmedas tenían una resistencia a la tracción en el punto de rotura, sumergidas en agua, de 1.790 psi con un alargamiento de rotura del 280%. Incluso en el estado húmedo, la membrana era fuerte y muy elástica. Sorprendentemente, este tricopolímero de bloques que se había sulfonado selectivamente en el segmento interior había retenido, estando totalmente hidratado, más del 40% de la resistencia del polímero análogo al efectuar los ensayos en estado seco; el polímero húmedo tenía básicamente el mismo alargamiento de rotura que se había observado al efectuar los ensayos en estado seco. Mediante el moldeo por disolvente de un polímero de la presente invención se preparó una membrana elastomérica con unas propiedades de alargamiento y resistencia en estado húmedo excepcionales.

50 Tal como se muestra en la Tabla 4, los aductos sulfonados de los Polímeros T-1, T-3, T-2.1 y TS-1, modos de realización ilustrativos de la presente invención, produjeron membranas con una elasticidad y resistencia en estado húmedo excepcionales.

A diferencia de los sorprendentes resultados obtenidos con los polímeros inventivos que acabamos de describir, las películas coladas utilizando los polímeros de ejemplo comparativo, polímeros sulfonados selectivamente en los bloques

terminales (Aldrich 1) y polímeros sulfonados no selectivamente en todos los segmentos (aductos sulfonados de los Polímeros A-1.1 y A-2), presentaban resistencias a la tracción en húmedo insatisfactorias. En el ejemplo utilizando el polímero Aldrich 1, las películas de los ensayos en húmedo eran demasiado débiles para ofrecer una respuesta detectable en el ensayo de tracción. A excepción de los experimentos con los Polímeros A-1 y G-1, las películas fabricadas con los polímeros de ejemplo comparativo había perdido la mayor parte (intervalo de pérdida de resistencia a la tracción de entre más del 80% y el 100%) de su resistencia cuando se sometieron a ensayos en estado húmedo en comparación con las propiedades medidas en los ensayos con las muestras en seco. Obviamente, las películas preparadas a partir de copolímeros de bloques sulfonados con estas estructuras no serían ventajosas en aplicaciones en las que las membranas se humedecieran.

Tal como demostraremos más adelante, el polímero G-1 y el polímero A-1 no estaban lo suficientemente sulfonados como para tener unas propiedades de transporte de agua efectivas. Aunque estos polímeros demostraron una actuación correcta en el ensayo de tracción en estado húmedo, no tenían el nivel de sulfonación suficiente para proporcionar membranas semipermeables efectivas.

Una alícuota de un copolímero de bloques A-B-A conteniendo solo bloques plásticos (segmentos terminales de poli-p-t-butilestireno y un segmento interior de poliestireno), que se había sulfonado selectivamente en el segmento interior de poliestireno, T-4, se disolvió en THF y la disolución se coló sobre la superficie de un foil revestido con Teflón. Se prepararon varias muestras de la membrana resultante para los ensayos de tracción (troquel Mini-D). Las muestras "secas" dieron unos valores de resistencia a la tracción en el punto de rotura de 1.800 psi (promedio) con un alargamiento del 14%. Éste era un material muy plástico, que experimentó deformación alargándose antes del fallo. Varias de las muestras de ensayo tomadas de la misma película se equilibraron sumergiéndolas en agua (durante un día) antes de los ensayos y el aparato de los ensayos de tracción se utilizó de tal manera que podía tirarse de las muestras mientras éstas estaban totalmente sumergidas en el agua (datos etiquetados "En Húmedo" en la Tabla 4). Como promedio, las muestras húmedas tenían una resistencia a la tracción en el punto de rotura, sumergidas en agua, de 640 psi con un alargamiento de rotura del 38%. En el estado húmedo, esta membrana era fuerte y más flexible. Sorprendentemente, este tricopolímero de bloques que se había sulfonado selectivamente en el segmento interior había retenido, estando totalmente hidratado, más del 30% de la resistencia del polímero análogo al efectuar los ensayos en estado seco; el polímero húmedo presentaba una mejora sustancial en el alargamiento de rotura en comparación con lo que se había observado al efectuar los ensayos en estado seco. La flexibilidad del polímero mejoró debido a la plastificación selectiva por parte del agua de la fase de poliestireno sulfonado. Mediante el moldeo por disolvente de un polímero de la presente invención se preparó una membrana plástica firme con una buena resistencia en estado húmedo y una mejora de la tenacidad. Este polímero se preparó sulfonando selectivamente un copolímero tribloque plástico en el segmento interior. Las membranas obtenidas mediante el colado de un polímero sulfonado relacionado, T-5, ofrecieron unos resultados incluso mejores en los ensayos de tracción en estado húmedo (ver los Experimentos 91-57 y 91-74 de la Tabla 4). Tal como demuestran las membranas preparadas con el polímero TS-2, la inserción de un segmento de caucho corto entre los segmentos terminales resistentes a la sulfonación p-t-BS y el segmento interior susceptible a la sulfonación S produjo materiales sulfonados con un rendimiento mecánico en estado húmedo todavía mejor. Las propiedades mecánicas de estos materiales en el estado seco también fueron bastante buenas (ver los Polímeros TS-2 y TS-2.1 de la Tabla 4).

Tal como se muestra en la Tabla 4, los resultados para una membrana colada a partir de un tricopolímero de bloques plástico sulfonado selectivamente con segmentos terminales de poli-para-metilestireno y un segmento central de poliestireno todavía fueron más llamativos. En el estado seco, este polímero era tan quebradizo que no era posible tomar una muestra con un troquel de la membrana colada "seca", ya que la muestra se quebraba en el proceso. Entonces se remojó la película en agua durante un día. Los especímenes de ensayo podían tomarse fácilmente de la membrana húmeda cuando el agua había plastificado el bloque de poliestireno sulfonado. Los ensayos de tracción bajo el agua demostraron que la membrana de este polímero tenía una buena resistencia a la tracción en el punto de rotura, 1.800 psi, y una sorprendente mejora de la tenacidad.

Para los resultados de las membranas relacionadas preparadas a partir del copolímero tribloque A-B-A plástico sulfonado selectivamente con segmentos terminales de polietileno y un bloque interior de poliestireno, consultar los datos de la Tabla 4.

Estos datos demuestran que, cuando se utilizan en un entorno húmedo, las membranas preparadas a partir de los copolímeros de bloques termoplásticos de la presente invención, sulfonados selectivamente en el bloque B, tendrán unas buenas propiedades de resistencia, tenacidad y flexibilidad. Puesto que se espera que muchas de las aplicaciones para los productos de la presente invención serán en entornos húmedos, estos materiales contarán con una ventaja significativa.

Tabla 4. Propiedades de Tracción de las Membranas Coladas a Partir de Copolímeros de Bloque Sulfonados

Polymer ID = ID del Polímero

Polymer Type = Tipo de Polímero

Type Tensile Strength (psi) = Resistencia a la Tracción Tipo (psi)

Tensile Elongation (%) = Alargamiento a Tracción (%)

Wet = En Húmedo

Dry = En Seco

W/D = H/S

5 Brit = Quebradiza

Inf = Inf

COMPARATIVE EXAMPLES = EJEMPLOS COMPARATIVOS

INVENTIVE EXAMPLES = EJEMPLOS INVENTIVOS

10 Donde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-tert-butilestireno, E/B es polibutadieno hidrogenado y PE = polibutadieno con bajo contenido de vinilo hidrogenado. Se utilizó "Aldrich-1" tal como se adquirió a Aldrich Chemical Company (Número de producto 44885). El término "Quebradiza" se utiliza para designar una membrana que se rompió cuando se intentó tomar de la película, utilizando un troquel, una muestra para ensayos de tracción. "Infinito" o "Inf" se reservó para el valor de la relación de las propiedades en húmedo/en seco cuando la membrana era demasiado quebradiza para los ensayos. NA = no analizado.

15 **Modo de Realización Ilustrativo N° 5**

En el Modo de Realización Ilustrativo N° 5, los polímeros sulfonados se sometieron a ensayos mediante Análisis Mecánico Dinámico. Los análisis mecánicos dinámicos se efectuaron con polímeros precursores y con polímeros sulfonados utilizando un DMA 2900 fabricado por TA Instruments. Se efectuaron escaneados utilizando oscilación de 10 Hz y una rampa de temperatura de 2°C/min en muestras de película moldeada por disolvente. El intervalo de temperatura de los ensayos fue de -100°C a 200°C para los polímeros sulfonados y de -100°C a 120°C para los polímeros precursores. En la Figura 1 se muestra una comparación del módulo de almacenamiento de la muestra T3 antes y después de la sulfonación. Esta figura muestra que el punto medio de la transición vidrio-caucho, Tg, de los bloques interiores S/EB se desplaza desde aproximadamente 15°C a aproximadamente 50°C. La Figura 2 también muestra un incremento similar en la Tg del bloque interior de la muestra T-2. Estos incrementos demuestran que en las dos muestras el bloque interior está sulfonado en un nivel que provoca un cambio significativo en las propiedades físicas de la muestra.

Modo de Realización Ilustrativo N° 6

30 Los estudios de hinchamiento efectuados en materiales poliméricos se han tomado como una medida de la estabilidad dimensional (o la falta de ella) para artículos preparados a partir de un polímero específico en presencia de un agente de hinchamiento específico. En el caso que nos ocupa, se efectuaron estudios de hinchamiento en agua con películas coladas con disoluciones de los copolímeros de bloques sulfonados descritos en la Tabla 4. Lo más deseable sería que los polímeros tuvieran un gran nivel de sulfonación (para unas buenas propiedades de transporte de agua) que permitiera conseguir unas membranas con una estabilidad dimensional excelente (muy poco hinchamiento) en presencia de agua.

35 En un ejemplo de la presente invención, una película colada "seca" preparada a partir del aducto sulfonado selectivamente de un tricopolímero de bloques A-B-A elastomérico con segmentos terminales de poli-p-t-butilestireno y un bloque interior elastomérico consistente en un copolímero de butadieno y estireno hidrogenado se pesó (Polímero T-2), se sumergió en una bandeja de agua durante un día, se retiró del agua, se introdujo una vez seca en un frasco de pesadas y se pesó de nuevo. Los resultados de este experimento indicaron que la película presentaba un incremento del 62% en peso como resultado de la inmersión en agua durante un día. Las muestras tomadas a intervalos de tiempo más cortos demostraron que la película había alcanzado una ganancia de peso de equilibrio en menos de algunas horas. La ganancia de peso después de un día de inmersión en agua se tomó como una medida del hinchamiento de equilibrio para esta película. Tal como se muestra en la Tabla 5, los resultados del hinchamiento de equilibrio son normalmente menores para las películas coladas a partir de otros copolímeros sulfonados selectivamente en el segmento interior, para los polímeros precursores plásticos y elastoméricos. Estos resultados permitirían pensar que se demostraría una estabilidad dimensional todavía mejor en las aplicaciones húmedas.

En comparación, los resultados de experimentos similares efectuados con películas coladas a partir de los polímeros de ejemplo comparativo que se habían sulfonado en los bloques terminales o indiscriminadamente en todas las partes del copolímero de bloques fueron inferiores. En estos sistemas, el hinchamiento solo podía controlarse reduciendo el nivel de funcionalidad del polímero. A niveles útiles de sulfonación, se observaron niveles de hinchamiento de hasta el 280%; estas películas tenían una estabilidad dimensional muy mala en comparación con los polímeros de la presente invención. En Experimentos de Ejemplo Comparativo efectuados con los Polímeros A-1 y G-1, con niveles de sulfonación más bajos, se reveló un nivel de hinchamiento menor. Sin embargo, tal se demostrará más adelante, la reducción del nivel de hinchamiento se produjo a costa de la práctica inexistencia de actuación de transporte de agua.

En los polímeros de ejemplo comparativo, no fue posible conseguir una membrana que tuviera propiedades de transporte de agua efectivas y buena estabilidad dimensional (medida mediante experimentos de hinchamiento) en un entorno húmedo. Los copolímeros de bloques de la presente invención que están sulfonados selectivamente en el bloque central permitieron preparar películas con una mejor estabilidad dimensional en entornos húmedos.

Tabla 5. Absorción de Agua para Membranas Coladas a Partir de Copolímeros Sulfonados

Polymer ID = ID del Polímero

Polymer Type = Tipo de Polímero

Sulfonation Level = Nivel de Sulfonación

-SO₃H/polymer (mmol/g) = -SO₃H/polímero (mmol/g)

Equilibrium Swell = Hinchamiento de Equilibrio

(% wt gain) = (% en peso de ganancia)

COMPARATIVE EXAMPLES = EJEMPLOS COMPARATIVOS

INVENTIVE EXAMPLES = EJEMPLOS INVENTIVOS

avg = promedio

Consulte la nota de pie de la Tabla 4 para una explicación de los símbolos y abreviaturas utilizados en esta tabla.

Modo de Realización Ilustrativo N° 7

Las películas coladas con disolvente descritas en el Modo de Realización Ilustrativo N° 4 y los materiales de Ejemplo Comparativo relacionados descritos en la Tabla 4 se sometieron a ensayos con el fin de determinar la velocidad a la que el agua pasaba de un lado de la membrana al otro. La velocidad de transmisión de vapor de agua (WVT) se midió en películas de aproximadamente 1 mil de espesor utilizando el método "desecante" de la norma ASTM E96-00. En este ensayo, un vaso pequeño abierto por arriba que contenía un desecante seco activado se cubrió con la membrana objeto de los ensayos. La membrana se selló en la parte superior del vaso y se pesó el conjunto. El dispositivo de ensayo se expuso a la atmósfera a una temperatura controlada (75°F (23,9°C)) y a una humedad controlada (humedad relativa del 50%) durante una semana y se volvió a pesar para ver la cantidad de agua que había atravesado la membrana y había sido absorbida por el desecante. Conociendo el tiempo del ensayo, el espesor, el área expuesta de la membrana y el peso del agua absorbida, es posible calcular la WVT, que se indica como Permeabilidad (g de H₂O/Pa.m.h.).

La membrana preparada a partir del polímero inventivo, T-2 sulfonado selectivamente, demostró tener una permeabilidad al agua de $1,2 \times 10^{-6}$ g/Pa.m.h., una velocidad de transmisión efectiva. Además, la membrana tenía unas propiedades de alargamiento y de resistencia en estado húmedo excelentes. El polímero utilizado para la fabricación de esta membrana se preparó sulfonando selectivamente un tricopolímero de bloques elastomérico en el segmento interior. Tal como se muestra en la Tabla 6, las membranas preparadas a partir de los otros polímeros A-B-A elastoméricos sulfonados selectivamente de la presente invención, los Polímeros T-1 y T-3, también tenían velocidades WVT efectivas y superaban a las membranas de los polímeros comparativos tanto en estabilidad dimensional como en resistencia en estado húmedo.

La membrana preparada a partir del polímero inventivo, T-4 sulfonado selectivamente, demostró tener una permeabilidad al agua de $9,0 \times 10^{-6}$ g/Pa.m.h., una velocidad de transmisión efectiva. Esta velocidad WVT supera (por un factor de aproximadamente 3) a la de cualquiera de los otros polímeros de la Tabla 6. Además, esta membrana tenía una buena resistencia en estado húmedo, una tenacidad y flexibilidad satisfactorias y una buena estabilidad dimensional en presencia de agua. El polímero utilizado para la fabricación de esta membrana se preparó sulfonando selectivamente un tricopolímero de bloques termoplástico en el segmento interior. Tal como se muestra en la Tabla 6, las membranas preparadas a partir de los otros polímeros A-B-A termoplásticos sulfonados selectivamente de la presente invención, los Polímeros P-1 and E-1, también tenían velocidades WVT excepcionales y una estabilidad dimensional y resistencia en estado húmedo superiores. La combinación de estas propiedades ofrece una ventaja significativa en la actuación de membranas que son capaces de transportar el agua.

Tal como esperaba, varias de las membranas preparadas a partir de aductos sulfonados de los polímeros de ejemplo comparativo tenían velocidades de transmisión de agua efectivas con unos valores de entre $3,6 \times 10^{-7}$ y $2,6 \times 10^{-6}$ g/Pa.m.h. La membrana preparada a partir del polímero sulfonado A-1 sulfonado en el Experimento 45-28 fue la notable excepción; el flujo de agua a través de esta membrana era prácticamente inexistente, permeabilidad = $2,3 \times 10^{-9}$ g/Pa.m.h. El problema evidente con estas membranas (Experimento 45-28) fabricadas a partir del Polímero A-1 era que tenían muy poca o ninguna resistencia en estado húmedo y una estabilidad dimensional insatisfactoria en presencia de agua. Será muy difícil utilizarlas en aplicaciones que impliquen un entorno húmedo. Las membranas preparadas de acuerdo con la presente invención tendrán buenas velocidades de transporte de agua y unas sólidas propiedades mecánicas en presencia de agua.

Tabla 6. Velocidades de Transmisión de Vapor de Agua para Membranas Coladas con Disolvente a Partir de Disoluciones de Copolímeros Tribloque Sulfonados

Polymer ID = ID del Polímero

Polymer Type = Tipo de Polímero

5 Equilibrium Swelling (% wt gain) = Hinchamiento de Equilibrio (% en peso de ganancia)

Wet Tensile Strenght (psi) = Resistencia a la Tracción en Húmedo (psi)

Permeability (10-6 g/Pa.m.h) = Permeabilidad (10-6 g/Pa.m.h)

Sulfonation Level = Nivel de Sulfonación

COMPARATIVE EXAMPLES = EJEMPLOS COMPARATIVOS

10 INVENTIVE EXAMPLES = EJEMPLOS INVENTIVOS

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

Modo de Realización Ilustrativo N° 8 – Preparación de un Copolímero de Bloques (A-B-D)x Sulfonado Selectivamente (Hipotética)

15 Un brazo de tricopolímero de bloques viviente, ptBS-S-Bd-Li, se prepararía utilizando métodos de polimerización aniónica viviente con la adición secuencial de los monómeros. El brazo de tricopolímero de bloques viviente se acoplaría produciendo una mezcla de cadenas de polímeros lineales y ramificados con segmentos terminales resistentes a la sulfonación de poli-para-tert-butilestireno (ptBS), segmentos interiores susceptibles a la sulfonación de poliestireno (S) y el precursor para un bloque resistente a la sulfonación modificador de impacto de polibutadieno (E/B) en el centro de la molécula.

20 En un experimento representativo, se iniciaría la polimerización de 26 g de monómero de para-tert-butilestireno en una mezcla que contuviera 940 g de ciclohexano y 60 g de éter dietílico seco, bajo condiciones de polimerización aniónica, a 40°C, mediante la adición de 1 mmol de sec-BuLi. Una vez completada la conversión del monómero, se terminaría una muestra analítica del poli-para-tert-butilestireno viviente mediante la adición de un exceso de MeOH y el producto terminado se analizaría mediante un método GPC para encontrar un polímero que tuviera un peso molecular real = 26.000 g/mol. Una vez realizado el primer bloque del brazo de polímero, se añadirían 52 g de monómero de estireno a la solución de polímero viviente. Una vez completada la conversión del monómero, se terminaría una muestra del dicopolímero de bloques de poli-para-t-butilestireno-poliestireno viviente mediante la adición de un exceso de MeOH y el producto terminado se analizaría mediante un método GPC para encontrar un polímero que tuviera un peso molecular real = 78.000 g/mol. Esto correspondería a un dicopolímero de bloques ptBS-S con pesos moleculares de los segmentos de 26.000-52.000, respectivamente. Una vez realizado el segundo bloque del brazo de copolímero, se añadirían 20 g de monómero de 1,3-butadieno a la solución de polímero viviente. Una vez completada la conversión del monómero, se terminaría una muestra del tricopolímero de bloques de poli-para-t-butilestireno-poliestireno-polibutadieno viviente mediante la adición de un exceso de MeOH y el producto terminado se analizaría mediante un método GPC para encontrar un polímero que tuviera un peso molecular real = 98.000 g/mol. Esto correspondería a un copolímero de bloques ptBS-S-Bd con pesos moleculares de los segmentos de 26.000-56.000-20.000, respectivamente. Sería de esperar que el análisis del tricopolímero de bloques utilizando H-NMR revelara que se hubiera añadido aproximadamente el 40% del butadieno mediante un mecanismo de 1,2-adición. Una vez realizado el tercer bloque del brazo de copolímero, los brazos de polímero viviente se acoplarían mediante la adición de 0,04 mmoles de tetrametoxisilano (TMOS) (Si/Li = 0,4/1(mol/mol)). Sería de esperar que el análisis de la solución de polímero acoplado utilizando un método GPC encontrara una mezcla de polímeros acoplados ramificados (componente principal) y lineales, (ptBS-S-Bd)TMOS, quedando menos del 10% de los brazos como cadenas de tricopolímero de bloques no enlazadas.

45 La solución de ciclohexano/éter dietílico de la mezcla (ptBS-S-Bd)TMOS recién polimerizada se transferiría a una vasija de presión. Se añadiría hidrógeno a una presión de 700 psig. Se añadiría una suspensión (en una cantidad equivalente de 0,2 g de Co) que contuviera el producto de la reacción derivado de la adición de Co (neodecanoato)₂ y trietilaluminio (Al/Co=2,6/1 (mol/mol) al reactor para iniciar la hidrogenación. Una vez completada la reacción de hidrogenación (el 99% de los centros C=C hidrogenados medido utilizando una técnica H-NMR), el exceso de gas hidrógeno se ventilaría y el polímero hidrogenado selectivamente, (ptBS-S-E/B)TMOS, se pondría en contacto con un exceso de ácido sulfúrico en agua (10% en peso) y se expondría al aire. (Es necesario tener cuidado en este paso con el fin de evitar la formación de una mezcla explosiva de hidrocarburo y aire). El contacto del cemento de polímero con el aire en presencia de un exceso de ácido provocaría la oxidación del catalizador de hidrogenación y la extracción de los residuos de catalizador inorgánico a la fase acuosa. La solución de polímero se lavaría con agua con el fin de eliminar las especies de ácido que pudiera haber en la fase orgánica. Aproximadamente 100 g del polímero hidrogenado selectivamente se recuperarían mediante coagulación con MeOH, recogida mediante filtración, y se secarían. Una

alícuota de este polímero se analizaría mediante DSC y se descubriría que la Tg de la fase del modificador de impacto sería inferior a 0°C.

Una alícuota del nuevo polímero, (ptBS-S-E/B)TMOS se sulfonaría selectivamente en el segmento central utilizando el procedimiento señalado en el Experimento 43-51 utilizado para T-4. Una porción de 20 g del nuevo polímero con un bloque central modificador de impacto resistente a la sulfonación se disolvería en 1,2-dicloroetano (DCE) (500 g) y la solución se calentaría a 49°C. El reactivo de acetil sulfato se prepararía en un vaso aparte combinando una solución de fría (baño de hielo) de anhídrido acético (AcOAc) (18 g, 0,18 moles) en DCE (20-30 ml) con ácido sulfúrico frío (10,4 g, 0,11 moles). La solución fría de acetilsulfato se añadiría con agitación al polímero en solución DCE. Las condiciones de sulfonación se mantendrían durante 4,1 horas. El multicopolímero de bloques, que se había sulfonado selectivamente en los segmentos de estireno interiores, se aislaría mediante coagulación en un exceso de agua, se lavaría con agua para eliminar los residuos ácidos (hasta que el agua de lavado tuvo un pH neutro) y se secaría bajo vacío. Una alícuota del polímero sulfonado selectivamente seco (1,04 g) se disolvería en una mezcla de tolueno y metanol (MeOH) (1/2 (v/v)) y la funcionalidad de ácido sulfónico ligada al polímero se titularía hasta un punto final de azul de timol utilizando una solución de hidróxido de sodio (NaOH) (0,14 N) en metanol/agua (80/20 (w/w)). Sería de esperar que los análisis revelaran que el 37 por ciento en moles de los lugares de poliestireno del bloque interior del copolímero de bloques se hubieran sulfonado.

Una alícuota del copolímero de bloques A-B-D-B-A sulfonado selectivamente con bloques terminales resistentes a la sulfonación (segmentos terminales de poli-p-t-butilestireno) y bloque central modificador de impacto (polibutadieno hidrogenado) y con segmentos interiores de poliestireno susceptibles a la sulfonación se disolvería en una mezcla de solventes de THF/MeOH (3/1(v/v)) y la disolución de colaría sobre la superficie de un foil revestido con Teflón. Se prepararían varias muestras de la membrana resultante para los ensayos de tracción (troquel Mini-D). Se esperaría que las muestras "secas" dieran unos valores de resistencia a la tracción en el punto de rotura superiores a 1.800 psi (promedio) con un alargamiento de más del 14%. Esto sería un material muy flexible. Varias de las muestras de ensayo tomadas de la misma película se equilibrarían sumergiéndolas en agua (durante un día) antes de los ensayos y el aparato de los ensayos de tracción se utilizaría de tal manera que pudiera tirarse de las muestras mientras éstas estuvieran totalmente sumergidas en el agua. Se esperaría, como promedio, que las muestras húmedas tuvieran una resistencia a la tracción en el punto de rotura, sumergidas en agua, de más de 500 psi con un alargamiento de rotura superior al 38%. En el estado húmedo, esta membrana sería fuerte y flexible. Sorprendentemente, se esperaría que este tricopolímero de bloques que se había sulfonado selectivamente en los segmentos interiores de estireno hubiera retenido, estando totalmente hidratado, más del 30% de la resistencia del polímero análogo al efectuar los ensayos en estado seco. La flexibilidad del polímero habría mejorado debido a la plastificación selectiva por parte del agua de la fase de poliestireno sulfonado. Mediante el colado con disolvente de un polímero de la presente invención se habría preparado una membrana firme y flexible con una buena resistencia en estado húmedo y una mejora de la tenacidad. Este polímero se habría preparado sulfonando selectivamente un polímero con un bloque modificador de impacto en el centro (interior) de la molécula.

Se esperaría que los estudios de hinchamiento efectuados con el nuevo polímero sulfonado selectivamente, efectuados según el proceso indicado en el Modo de Realización Ilustrativo N° 6, revelaran que el polímero (ptBS-S-E/B)TMOS sulfonado selectivamente absorbiera menos del 100% de su peso en agua en equilibrio. En base a este resultado, se llegaría a la conclusión de que los materiales preparados a partir de este polímero tendrían una buena estabilidad dimensional en presencia de agua.

Utilizando el procedimiento indicado en el Modo de Realización Ilustrativo N° 7, las membranas preparadas a partir del polímero (ptBS-S-EB)TMOS sulfonado selectivamente se habrían sometido a ensayos en lo relativo a las velocidades de transporte de agua. Se esperaría que estos ensayos revelaran que estos polímeros tuvieran valores de permeabilidad al agua superiores a 0.1×10^{-6} g/Pa.m.h. En base a este resultado, se llegaría a la conclusión de que estas membranas son muy efectivas para el transporte de agua.

Se esperaría que estos experimentos demostraran que el polímero sulfonado selectivamente con 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 permitieran crear artículos con una buena estabilidad dimensional en presencia de agua, niveles útiles de resistencia, una tenacidad y flexibilidad excelentes y unas propiedades de transporte de agua efectivas.

Modo de Realización Ilustrativo N° 9. Control del rendimiento mecánico y del estado de agua mediante las condiciones de colado

En este ejemplo, una alícuota del copolímero de bloques sulfonado TS-1 basado en (A-D-B)_nX que se había sulfonado selectivamente en el bloque B se coló a partir de tres mezclas de solventes diferentes (Tabla 7), en el aire y a temperatura ambiente, sobre la superficie de un foil revestido con Teflón. Las películas coladas resultantes se sometieron a ensayos (datos etiquetados "En Seco"). Los especímenes de ensayo se sometieron a ensayos en lo relativo a la absorción de agua, la permeación de agua, el estado de agua en la película y la resistencia a la tracción en los estados seco y húmedo. Se efectuaron estudios de hinchamiento tal como se describe en el Modo de Realización Ilustrativo N° 6 y se efectuaron mediciones de tracción en seco y en húmedo tal como se describe en el Modo de Realización Ilustrativo N° 4. Se efectuó la microscopia de fuerza atómica para ver la morfología de las tres membranas.

El estado de agua se midió utilizando el método de calorimetría diferencial de barrido (DSC) indicado en las publicaciones de Hickner y colaboradores tituladas "*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. Se efectuaron mediciones de la velocidad de permeación de agua mediante el método indicado en las publicaciones 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 Colado sobre las Propiedades de las Membranas

Solvent mixture = Mezcla de Solventes

Dry Tensile (PSI) = Tracción en Seco (PSI)

Wet Tensile (PSI) = Tracción en Húmedo (PSI)

Water Uptake (wt%) = Absorción de Agua (% en peso)

Water Perm rate g-mil/daym² = Velocidad de Perm. de Agua g-mil/díam²

Water heat of fusion (DHf) (J/g) = Calor de fusión del agua (ΔHf) (J/g)

90/10 Tolueno/ MeOH

80/20 THF/ Tolueno

50/50 THF/ Tolueno

La microscopia de fuerza atómica (Figura 3) demuestra que se formaron estructuras diferentes a partir de las tres disoluciones de colado diferentes. Aunque las tres películas tenían una resistencia en seco y en húmedo excepcional, la resistencia de cada película variaba (Tabla 7). Cada película también tenía una absorción de agua similar de entre el 18 y el 21% en peso (Tabla 7).

Resulta sorprendente el hecho de que cada película tenga un mecanismo de almacenamiento de agua diferente (medido mediante DSC) (Figura 4). La Figura 4 muestra dos picos endotérmicos solapantes para cada muestra, que consisten en el intervalo ancho del pico de fusión de -30°C a 10°C, asignado al agua ligada débilmente, y el pico de fusión marcado de 0°C debido al agua libre. La cantidad de agua ligada y de agua libre se indica mediante la posición y la anchura de los picos de fusión y las variaciones en ΔHf (Tabla 7). Los niveles bajos de ΔHf indican agua estrechamente ligada (ΔHf para el agua libre es 334 J/g), ya que el agua estrechamente ligada no es capaz de congelarse. La variación de las cantidades relativas de agua ligada frente a agua libre permite ajustar las propiedades de transporte con un único polímero sulfonado. En este ejemplo, la velocidad de permeación del agua se incrementa en más de un factor de tres mediante los cambios en la cantidad de agua ligada.

Modo de Realización Ilustrativo N° 10

En el Modo de Realización Ilustrativo N° 10, los polímeros sulfonados se sometieron a ensayos en lo relativo a la estabilidad mecánica en agua hirviendo. Se suspendió un trozo de membrana de polímero sulfonado de aproximadamente 0,75 pulgadas de anchura por 3 pulgadas de longitud en un recipiente con agua hirviendo. El extremo inferior de la película se lastró con un clip de 3 g para evitar que la membrana sulfonada flotara en el agua. Tras hervir la membrana durante 15 minutos, se retiraron las muestras y se midieron para comprobar si había habido cambios en las dimensiones. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Las muestras 0091-49 y 0091-67A-3 y G-2 (ejemplos comparativos) dieron resultados no deseables. Las muestras se hincharon de tal manera que comenzaron a desgarrarse en los clips durante los ensayos y se desgarraron finalmente tras la retirada de los clips una vez finalizados los ensayos. Sorprendentemente, las muestras 0091-85 y 0091-91TS-1 y TS-2 (muestras de la presente invención) no experimentaron un hinchamiento perceptible y retuvieron sus dimensiones originales después de los ensayos. Esta característica es muy deseable en aplicaciones como las pilas de combustible de metanol, ya que una membrana fijada con pinzas experimentaría posiblemente ciclos de atmósferas secas y húmedas y la estabilidad dimensional es un aspecto de la máxima importancia.

Tabla 8. Hinchamiento y estabilidad de las membranas en agua hirviendo

Polymer ID = ID del Polímero

Polymer Type = Tipo de Polímero

Swelling (% increase in size) = Hinchamiento (% de incremento de tamaño)

Observation = Observación

Sample broke upon extraction from water = La muestra se rompió después de extraerla del agua

Sample tearing at clips due to swelling and tore upon removal from clamps = La muestra se desgarró en los clips debido al hinchamiento y se desgarró al retirar los clips

Slight shrinkage after drying = Ligera contracción después del secado

5 Slight embrittlement after drying = Ligera fragilización después del secado

REIVINDICACIONES

1.-Un copolímero de bloque sulfonado que es sólido y no dispersable en el agua y 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 ellas, donde n es un número entero desde 2 hasta aproximadamente 30 y X es un residuo de agente de acoplamiento, y en el que:

- 5 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, no conteniendo dichos bloques A, B y D niveles significativos de insaturación olefínica;
 - 10 b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000 y cada bloque B tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
 - 15 c) cada bloque A contiene uno o más segmentos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno sustituidos en para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros de 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los anteriores, d), hidrogenándose subsiguientemente cada segmento que contenga 1,3-ciclodieno o dienos conjugados polimerizados;
 - 20 d) cada bloque B contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno y (vii) mezclas de los anteriores;
 - 25 e) cada bloque D incluye polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 20°C y un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000, habiéndose seleccionado dicho bloque D del grupo formado por (i) un dieno conjugado polimerizado o copolimerizado seleccionado entre isopreno, 1,3-butadieno con un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de entre el 20 y el 80 por ciento en moles, (ii) un monómero acrilato polimerizado, (iii) un polímero de silicona, (iv) isobutileno polimerizado y (v) mezclas de los anteriores, precisándose que cualesquiera segmentos que contengan 1,3-butadieno o isopreno polimerizado se hidrogenan subsiguientemente;
 - 30 f) dichos bloques B están sulfonados en una cantidad del 10 al 100 por ciento en moles, en base a las unidades de monómero aromático vinílico de dichos bloques B; y
 - 35 g) el porcentaje molar de monómeros aromáticos vinílicos que son monómeros de estireno no sustituidos, monómeros de estireno sustituidos en orto, monómeros de estireno sustituidos en meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B es de entre el 10 por ciento en moles y el 100 por ciento en moles.
- 2.- El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 1, en el que dicho bloque A contiene polímeros de uno o más monómeros de estireno sustituidos en 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 de para-dodecilestireno.
- 3.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 2, en el que 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.
- 40 4.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 2, en el que dicho bloque A es un bloque de polímero de para-metilestireno y dicho bloque B es un bloque de polímero de estireno no sustituido.
- 5.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 4, en el que dicho bloque D antes de la hidrogenación es un bloque de polímero de 1,3-butadieno, precisándose que del 20 al 80 por ciento en moles de unidades de butadieno condensadas del bloque D tienen una configuración 1,2 antes de la hidrogenación.
- 45 6.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a una de las reivindicaciones 1-5, en el que dicho copolímero de bloque sulfonado tiene una resistencia a la tracción superior a 100 psi en presencia de agua de acuerdo con la norma ASTM D412.
- 7.-Un copolímero de bloque sulfonado que es sólido y no dispersable en el agua y que, antes de la hidrogenación, tiene la configuración general A-B-A, A-B-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 las mismas, donde n es un número entero desde 2 hasta aproximadamente 30 y X es un residuo de agente acoplante, precisándose que:
- 50 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, no conteniendo dichos bloques A, D y B niveles significativos de insaturación olefínica;

- b) cada bloque A tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 60.000, cada bloque D tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 50.000 y cada bloque B tiene independientemente un peso molecular promedio de entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 300.000;
- 5 c) cada bloque A contiene uno o más segmentos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno sustituidos en para, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monómeros de 1,3-ciclodieno, (v) monómeros de dienos conjugados con un contenido de vinilo inferior al 35 por ciento en moles antes de la hidrogenación, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, y (viii) mezclas de los anteriores;
- 10 d) cada bloque B contiene segmentos de uno o más monómeros aromáticos vinílicos seleccionados entre los siguientes segmentos polimerizados (i) monómeros de estireno no sustituidos, (ii) monómeros de estireno sustituidos en orto, (iii) monómeros de estireno sustituidos en meta, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno, y (vii) mezclas de los anteriores;
- 15 e) cada bloque D incluye polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 20°C, habiéndose seleccionado dicho bloque D del grupo formado por (i) un dieno conjugado polimerizado o copolimerizado seleccionado entre isopreno, 1,3-butadieno con un contenido de vinilo antes de la hidrogenación de entre el 20 y el 80 por ciento en moles, (ii) un monómero acrilato polimerizado, (iii) un polímero de silicona, (iv) isobutileno polimerizado y (v) mezclas de los anteriores, precisándose que cualesquiera segmentos que contengan 1,3-butadieno o isopreno polimerizado se hidrogenan subsiguientemente; y
- 20 f) el porcentaje molar de monómeros aromáticos vinílicos que son monómeros de estireno no sustituidos, monómeros de estireno sustituidos en orto, monómeros de estireno sustituidos en meta, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno y 1,2-difeniletileno en cada bloque B es de entre el 10 por ciento en moles y el 100 por ciento en moles.
- 25 **8.-El copolímero de bloque conforme a la reivindicación 7, en el que dicho bloque A contiene polímeros de uno o más monómeros de estireno sustituidos en 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 de para-dodecilestireno.**
- 9.-El copolímero de bloque conforme a la reivindicación 7, en el que 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.**
- 30 **10.-El copolímero de bloque conforme a la reivindicación 7, en el que dicho bloque A es un bloque de polímero de para-metilestireno y dicho bloque B es un bloque de polímero de estireno no sustituido.**
- 11.-El copolímero de bloque conforme a la reivindicación 7, en el que dicho bloque D antes de la hidrogenación es un bloque de polímero de 1,3-butadieno, precisándose que del 20 al 80 por ciento en moles de unidades de butadieno condensadas del bloque D tienen una configuración 1,2 antes de la hidrogenación.**
- 35 **12.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 1, con una permeabilidad al agua superior a 0,1 x 10⁻⁶ gramos por pascal/metro/hora, de acuerdo con la norma ASTM E96-00, método "deseccante", una resistencia a la tracción en estado húmedo superior a 500 psi de acuerdo con la norma ASTM D412 y una capacidad de hinchamiento inferior al 100%.**
- 40 **13.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 1, con una permeabilidad al agua superior a 1,0 x 10⁻⁶ gramos por pascal/metro/hora, de acuerdo con la norma ASTM E96-00, método "deseccante" y una resistencia a la tracción en estado húmedo superior a 1.000 de acuerdo con la norma ASTM D412.**
- 14.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 1, con una relación entre la resistencia a la tracción en húmedo y la resistencia a la tracción en seco superior a 0,3.**
- 15.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 1, en el que una parte de los grupos funcionales sulfónicos resultantes en dicho bloque B se han neutralizado.**
- 45 **16.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 15, en el que una parte de dichos grupos funcionales sulfónicos se han neutralizado con un compuesto metálico ionizable para formar sales metálicas.**
- 17.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 16, en el que entre el 50% y el 100% de los grupos funcionales sulfónicos se han neutralizado.**
- 50 **18.-El copolímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 16, en el que el compuesto metálico ionizable contiene 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⁺.**

- 19.**-El polímero de bloque sulfonado conforme a la reivindicación 16, en el que el compuesto metálico ionizable contiene un hidróxido, un óxido, un alcoholato, un carboxilato, un formato, un acetato, a metóxido, un etóxido, un nitrato, un carbonato o un bicarbonato.
- 20.**-Un artículo formado al menos en parte a partir de una composición que contenga el copolímero de bloque sulfonado de la reivindicación 1, habiéndose seleccionado dicho artículo entre el grupo formado por los artículos siguientes: pilas de combustible, tejidos, tejidos revestidos, películas, fibras, laminados, adhesivos, revestimientos, membranas de filtración, membranas de desalinización, membranas de aire acondicionado, membranas de recuperación de calor, revestimientos para membranas, artículos de higiene personal, adhesivos, hidrogeles, revestimientos anti-incrustantes, artículos absorbentes de agua, conjuntos de electrodos y revestimientos marinos.
- 21.**-Una membrana de permeabilidad selectiva formada en parte a partir de una composición que incluya el copolímero de bloque sulfonado de la reivindicación 1.
- 22.**-Una pila de combustible que contenga:
- a) la membrana de la reivindicación 21;
 - b) el primer y el segundo electrodos opuestos en contacto con dicha membrana;
 - c) medios para el suministro de un combustible a dicho primer electrodo; y
 - d) medios para permitir que un oxidante entre en contacto con dicho segundo electrodo.
- 23.**-Un núcleo absorbente para un artículo de higiene personal formado a partir de una composición que incluya el copolímero de bloque sulfonado de la reivindicación 1 y un material súper-absorbente.
- 24.**-El núcleo absorbente para artículos de higiene personal conforme a la reivindicación 23, en el que el copolímero de bloque sulfonado tiene la forma de una película que contiene un material súper-absorbente.
- 25.**-El núcleo absorbente conforme a la reivindicación 23, en el que dicho material súper-absorbente también incluye un material fibroso.
- 26.**-Una prenda que contenga múltiples capas de tejido tanto tejido como no tejido alrededor de la membrana de la reivindicación 21.
- 27.**-Un tejido tanto tejido como no tejido revestido con el polímero de la reivindicación 1.
- 28.**-Un método para hacer variar las propiedades de transporte de una película colada del polímero de la reivindicación 1, dicho método incluyendo el colado de dicho polímero utilizando una mezcla de disolventes que incluya dos o más solventes seleccionados del grupo formado por los solventes polares y los solventes no polares.
- 29.**-El método de la reivindicación 28, según el cual los solventes polares se seleccionan entre los alcoholes que tengan entre 1 y 20 átomos de carbono, los éteres que tengan entre 1 y 20 átomos de carbono, los ésteres de ácidos carboxílicos, los ésteres de ácido sulfúrico, las amidas, los ácidos carboxílicos, los anhídridos, los nitrilos y las cetonas que tengan entre 1 y 20 átomos de carbono.
- 30.**-El método de la reivindicación 28, según el cual los solventes polares se seleccionan entre el grupo formado por el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el dimetil éter, el dietil éter, el dipropil éter, el dibutil éter, los furanos sustituidos y no sustituidos, el oxetano, la dimetil cetona, la dietil cetona, la metil etil cetona, el tetrahidrofurano sustituido y no sustituido, el metil acetato, el etil acetato, el propil acetato, el metil sulfato, el dimetil sulfato, el disulfuro de carbono, el ácido fórmico, el ácido acético, la acetona, el cresol, el creosol, el dimetilsulfóxido (DMSO), la ciclohexanona, la dimetil acetamida, la dimetil formamida, el acetonitrilo, el agua y el dioxano.
- 31.**-El método de la reivindicación 28, según el cual los solventes polares se seleccionan entre el grupo formado por el tolueno, el benceno, el xileno, el mesitileno, los hexanos, los heptanos, los octanos, el ciclohexano, el cloroformo, el dicloroetano, el diclorometano, el tetracloruro de carbono, el trietil-benceno, el metilciclohexano, el isopentano y el ciclopentano.
- 32.**-Una composición que incluya el copolímero de bloque sulfonado de la reivindicación 1 y componentes adicionales seleccionados entre el grupo formado por los pigmentos, los antioxidantes, los estabilizadores, los surfactantes, las ceras, los promotores del flujo, las partículas, las cargas y los aceites.
- 33.**-Una composición que incluya el copolímero de bloque sulfonado de la reivindicación 1 y componentes adicionales seleccionados entre el grupo formado por los otros polímeros, los polímeros líquidos y las cargas.
- 34.**-La composición conforme a la reivindicación 33, en la que los otros polímeros se seleccionan entre el grupo formado por los polímeros olefínicos, los polímeros de estireno, las resinas taquificantes, los polímeros hidrófilos y los polímeros termoplásticos técnicos.

35.-La composición conforme a la reivindicación 34, en la que dichos polímeros de estireno se seleccionan entre el poliestireno cristal, el poliestireno de alto impacto, el poliestireno de medio impacto, el poliestireno sindiotáctico, el poliestireno sulfonado, los polímeros de estireno/acrilonitrilo/butadieno y los copolímeros de estireno/olefina.

Figura 1

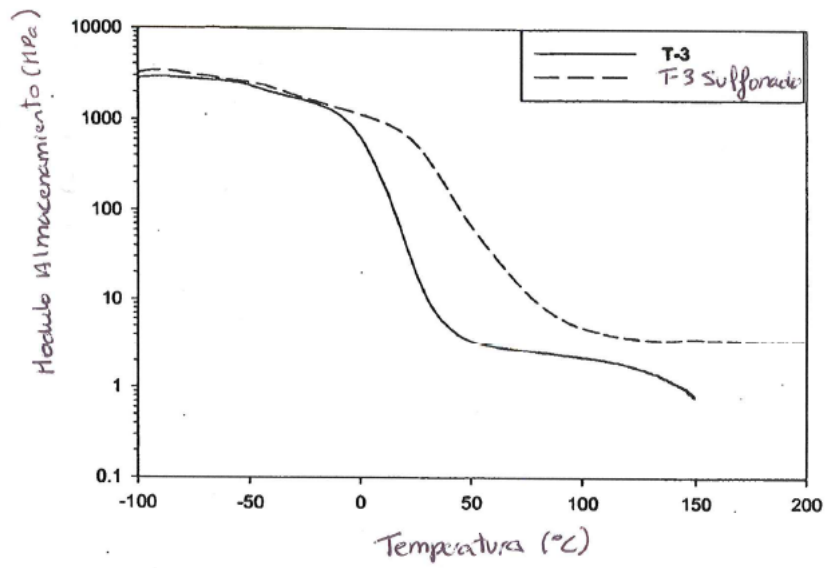


Figura 2

Polimero T-2 Antes y despues sulfonacion

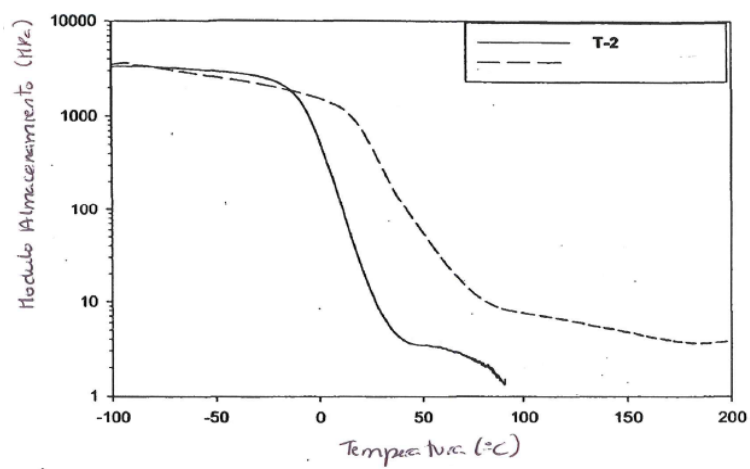


Figura 3 Estructura de películas coladas de : (izquierda) 90/10 tolueno/metanol
(centro) 80/20 THF/tolueno y (derecha) 50/50 THF/tolueno (Imágenes de AF)

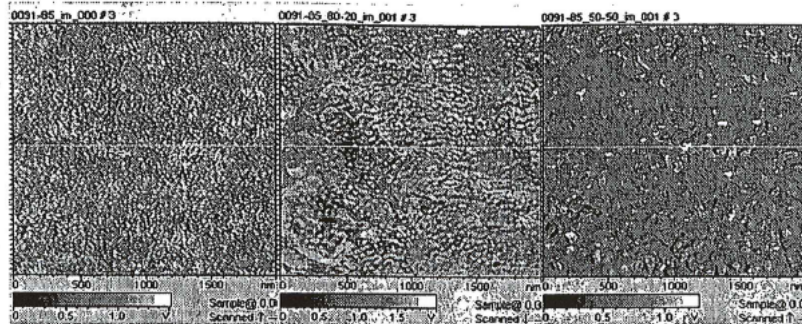


Figura 4. gráficos que muestran las diferencias en la fusión del agua como una función de las soluciones de colado

