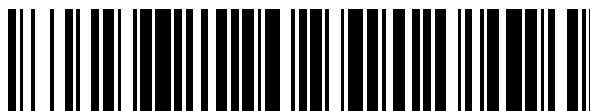


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 511**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

B01D 71/52 (2006.01)

B01D 71/82 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2006 E 06726056 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2012 EP 1858630**

54 Título: **Preparación de una membrana por extrusión de un polímero termoplástico que comprende grupos iónicos alcalinos**

30 Prioridad:

16.03.2005 FR 0502603

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

22.02.2013

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**SANCHEZ, JEAN-YVES;
IOJOIU, CRISTINA;
MERCIER, RÉGIS;
MARECHAL, MANUEL;
EL KISSI, NADIA;
GALIANO, HERVÉ y
CHABERT, FRANCE**

74 Agente/Representante:

MORGADES MANONELLES, Juan Antonio

ES 2 396 511 T3

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

DESCRIPCIÓN

Preparación de una membrana por extrusión de un polímero termoplástico que comprende grupos iónicos alcalinos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de membranas constituidas por un polímero termoplástico con grupos iónicos alcalinos.

Se conoce que los polímeros que comprenden grupos iónicos se pueden utilizar en la preparación de membranas para pilas de combustible. Los grupos iónicos pueden ser grupos ácidos o grupos alcalinos.

10 Se conoce asimismo la preparación de películas poliméricas por colado a partir de una solución del polímero en un disolvente volátil o por extrusión. La extrusión es ventajosa ya que evita la utilización de disolventes volátiles, que pueden ser inflamables.

15 La extrusión de un polímero se puede realizar con la condición de que presente una estabilidad térmica tal que el polímero no se degrade a la temperatura necesaria para la extrusión, que depende de la temperatura de transición vítrea.

20 La comparación de la estabilidad térmica de un polímero que presenta una cadena principal sin grupos iónicos con la estabilidad térmica de un polímero que presenta la misma cadena principal pero con grupos iónicos demuestra que el polímero con grupos iónicos presenta menos estabilidad térmica. La temperatura de degradación es, por lo tanto, inferior y generalmente es incompatible con la temperatura necesaria para la extrusión, que depende de la temperatura de transición vítrea.

25 Se conoce cómo bajar la temperatura de transición vítrea de un polímero mezclando el mismo con un plastificante, a fin de permitir una extrusión sin degradación térmica, eliminándose a continuación el plastificante tras la extrusión. Los polímeros que se extruden mediante dicho procedimiento son polímeros que no presentan grupos iónicos. Como plastificantes utilizados en la extrusión de polímeros termoplásticos se pueden citar las parafinas cloradas y no cloradas, los ésteres carboxílicos (tales como los adipatos, los benzoatos, los citratos y los ftalatos), ésteres fosfóricos, las tolueno disulfonamidas. Por ejemplo, H.H. Kausch, *et al.*, (Tratado de Materiales, Volumen 14, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001) describen la extrusión de poliestireno tras la

30 incorporación de agentes orgánicos como plastificantes. Los presentes inventores han considerado preparar películas de polímeros que presentan grupos iónicos alcalinos sometiendo a extrusión una mezcla de polímero y de plastificante, y eliminando a continuación el plastificante de la película obtenida por extrusión. Sin embargo, es evidente que entre los muchos compuestos conocidos como plastificantes para la extrusión de polímeros sin grupos iónicos, no todos podían utilizarse con un polímero con grupos alcalinos. Por ejemplo, las parafinas presentan poca afinidad hacia los grupos iónicos.

40 Los estudios de los presentes inventores han permitido definir una familia de compuestos útiles como plastificantes para polímeros que presentan grupos iónicos alcalinos, reduciendo dichos plastificantes la temperatura de transición vítrea y permitiendo una temperatura de extrusión que permanece inferior a la temperatura de degradación del polímero.

45 La presente invención tiene, por lo tanto, como objetivo un procedimiento de preparación de una membrana por extrusión de un polímero termoplástico con grupos iónicos alcalinos según la reivindicación 1.

50 El procedimiento según la presente invención comprende preparar una mezcla constituida por un polímero con grupos iónicos alcalinos y por lo menos un plastificante, extrudir la mezcla obtenida para formar una película, lavar a continuación la película obtenida en un medio acuoso para eliminar dicho(s) plastificante(s). El (los) plastificante(s) se selecciona(n) a partir de compuestos no volátiles que son estables con respecto a los grupos iónicos de los polímeros, que son solubles en agua o en disolventes miscibles con agua, y que presentan grupos seleccionados de entre:

55 - los grupos que presentan una alta afinidad hacia los cationes alcalinos de los grupos iónicos que presenta el polímero;
- los grupos que presentan una alta afinidad hacia la parte aniónica de los grupos iónicos que presenta el polímero;

60 En general, los compuestos con grupos que presentan una alta afinidad hacia la parte aniónica de los grupos iónicos del polímero presentan asimismo una cierta afinidad, más o menos elevada, hacia los cationes alcalinos de dicho resto iónico.

Por compuesto no volátil, se entiende un compuesto cuya temperatura de ebullición es superior a la temperatura máxima de extrusión de los polímeros, preferentemente > 200 °C.

La afinidad hacia los cationes y la afinidad hacia la parte aniónica de los grupos iónicos se pueden valorar respectivamente por el carácter dador o aceptor definido en las escalas "número dador" y "número aceptor" definidas por Gutman y publicadas en C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 2ª Edición, VCH, 1990.

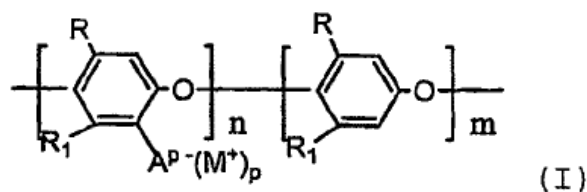
5 El procedimiento propuesto se puede utilizar en la preparación de membranas a partir de un polímero termoplástico cuya cadena está constituida por unidades que se repiten, idénticas o distintas, comprendiendo cada unidad de repetición por lo menos un grupo funcional y por lo menos un grupo aromático mononuclear o polinuclear, seleccionándose el grupo funcional de entre los grupos éster, cetona, éter, sulfuro, sulfona, benzoxazol, amida e imida, presentando por lo menos una parte de los grupos aromáticos un grupo iónico alcalino.

10 El grupo iónico, representado por la fórmula $-A^P(M^+)_p$ en la que A representa la parte aniónica del grupo iónico, p representa la valencia de la parte aniónica y M representa un metal alcalino, se puede seleccionar de entre todos los grupos iónicos suficientemente disociados en el medio de reacción. A título de ejemplo, se pueden citar los grupos $-O-M^+$, los grupos sulfonato $-SO_3^-M^+$, los grupos sulfato $-OSO_3^-M^+$, los grupos carboxilato $-CO_2^-M^+$, los grupos tiocarboxilato $-C(=S)O^-M^+$, los grupos ditiocarboxilato $-CS_2^-M^+$, los grupos fosfonato $-PO_3^{2-}(M^+)_2$, los grupos sulfonilamido $-SO_2NH^-M^+$, los grupos sulfonilimido $(X-SO_2NSO_2^-)M^+$ en los que X es un grupo alquilo que tiene preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono, un grupo alquilo perfluorado o parcialmente fluorado que presenta preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono, un grupo alqueno que presenta preferentemente entre 1 y 6 átomos de carbono, un grupo alqueno perfluorado o parcialmente fluorado que presenta preferentemente entre 1 a 6 átomos de carbono, un grupo oxialqueno $CH_3-(O-(CH_2)_m)_n$ en el que preferentemente $2 \leq m < 5$ y $1 \leq n \leq 10$, o un grupo arilo que comprende uno o más anillos aromáticos, condensados o no, y que presenta opcionalmente un sustituyente.

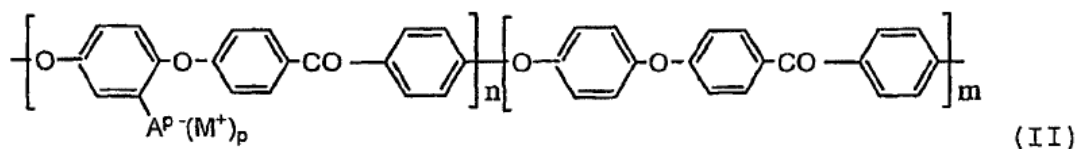
25 El procedimiento resulta particularmente interesante en el caso de los polímeros en los que el contenido de grupos iónicos es superior o igual a 1 mol por kg de polímero.

Como ejemplos de polímeros termoplásticos se pueden citar los polímeros que comprenden segmentos seleccionados de entre los segmentos siguientes en los que el grupo funcional $-A^P(M^+)_p$ representa cualquiera de los grupos iónicos anteriores, y cada uno los índices n, m, x e y representa un número de unidades de repetición:

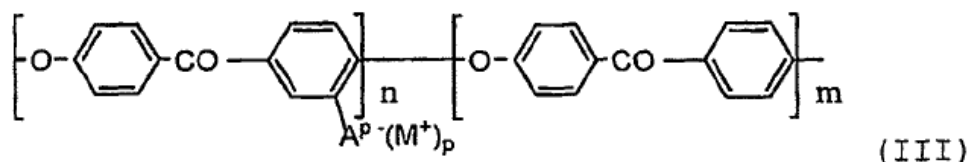
30 - un poliéter en el que algunas unidades de repetición presentan un grupo iónico alcalino, por ejemplo un óxido de polifenileno de fórmula I, en la que R y R_1 independientemente entre sí H, un grupo alquilo que presenta preferentemente entre 1 y 5 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene preferentemente 2 átomos de carbono o un grupo arilo que comprende uno o más núcleos aromáticos, condensados o no, y presenta opcionalmente un sustituyente



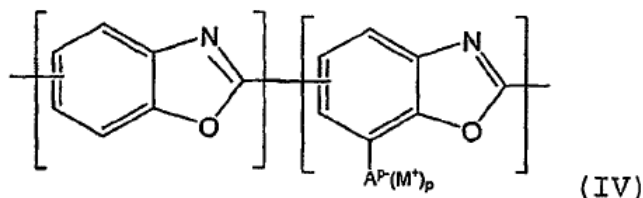
40 - una poliéter éter cetona, que está constituida por unidades que comprenden en la cadena funciones éter y funciones de cetona, y en la que ciertas unidades presentan un grupo iónico alcalino, por ejemplo, un poliéter con la fórmula II siguiente



45 - una poliéter cetona, que está constituida por unidades que comprenden en la cadena funciones éter y funciones de cetona, y en la que ciertas unidades presentan un grupo iónico alcalino, por ejemplo, un poliéter con la fórmula III siguiente

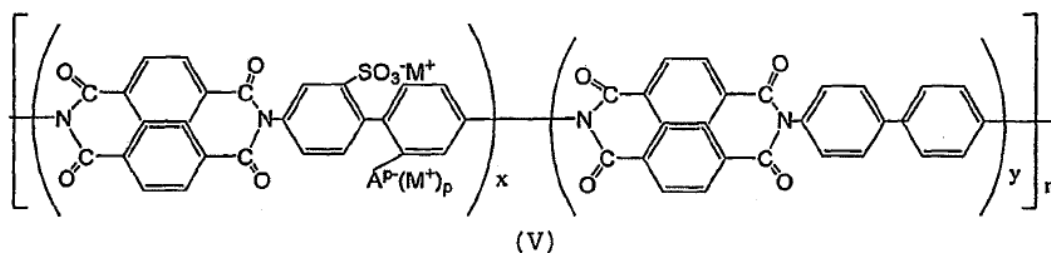


- un polibenzoxazol en el que ciertas unidades presentan un grupo iónico alcalino, por ejemplo un polímero con una unidad repetitiva con la fórmula IV siguiente:



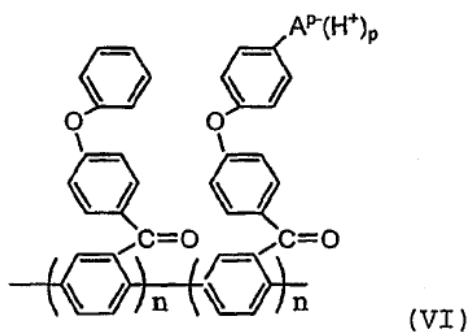
5

- un ácido poliámico en el que ciertas unidades presentan un grupo iónico alcalino y que se transforma en poliimida mediante el calor de extrusión, por ejemplo la poliimida V siguiente:



10

- una poliimida de fórmula V;
- un poliparafenileno, que comprende por ejemplo unidades de fórmula VI

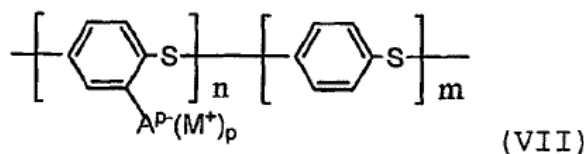


15

tales como el poli(4-fenoxibenzoil-1,4-fenileno) comercializado por la empresa Maxdem, Inc. con el nombre de "Poly-X200";

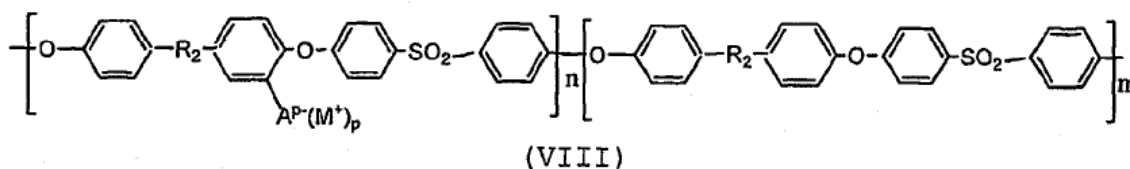
- un sulfuro de polifenileno, por ejemplo un polímero que presenta la unidad de repetición (VII) con la fórmula siguiente:

20

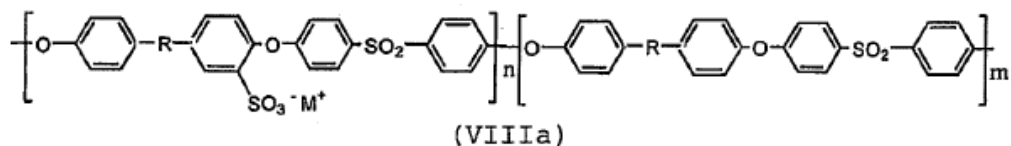
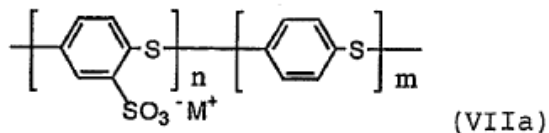
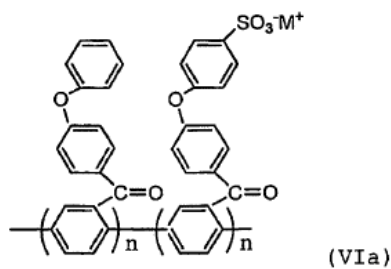
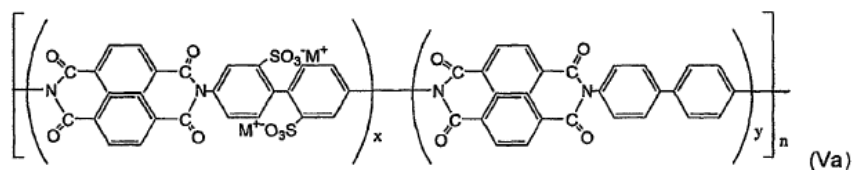
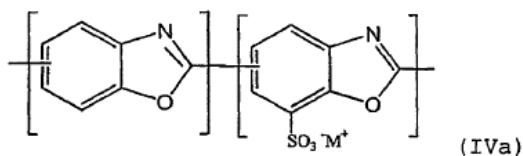
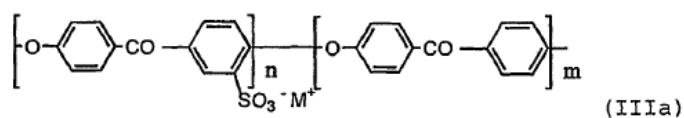
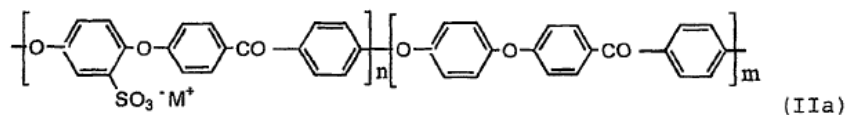
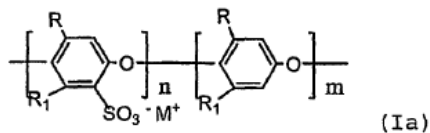


- una poliéter sulfona, por ejemplo un polímero con la fórmula VIII siguiente en el que R₂ representa un enlace sencillo o un grupo -C(CH₃)₂-:

25



Una familia particular de polímeros está constituida por polímeros que comprenden segmentos seleccionados de entre segmentos anteriores, en los que el grupo iónico es $-\text{SO}_3\text{M}$, y M es Na, Li, K. Están representados por las fórmulas siguientes:



5 En las fórmulas anteriores, cada uno de los índices n, m, x e y representa un número de unidades de repetición y se seleccionan de tal modo que la masa molecular del polímero está comprendida preferentemente entre 20.000 g/mol y 500.000 g/mol, y la capacidad de intercambio iónico CII es superior 0,8 H⁺/kg.

10 Los compuestos útiles como plastificante, debido a su elevada afinidad hacia los cationes alcalinos se seleccionan de entre:

- los éteres que presentan un punto de ebullición elevado, por ejemplo superior a 200 °C. Se pueden utilizar opcionalmente oligoéteres que presentan grupos terminales CH₃, OH o NH₂, por ejemplo un oligooxietileno- α,ω -diol (OED) de masa 400 g/mol (OED-400) o de masa 200 g/mol (OED-200);

5 - las sulfonas R³-SO₂-R⁴ en las que R³ et R⁴ representan independientemente entre sí un alquilo que presenta entre 1 y 3 átomos de carbono, o un arilo que comprende uno o más núcleos aromáticos, condensados o no, (por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo naftilo), o R³ et R⁴ forman entre sí un birradical (por ejemplo -R³-R⁴- representa -CH₂CH₂CH₂CH₂-) para formar un ciclo con el grupo SO₂ proporcionando un sulfolano;

- las amidas carboxílicas de fórmula HCONR⁶R⁷ en la que R⁶ et R⁷ representan grupos alquilo que presentan entre 1 y 4 átomos de carbono, por ejemplo dimetilformamida.

10 - las amidas sulfónicas, tales como tetraalquilsulfamidas (por ejemplo la tetraetilsulfamida) de fórmula (C₂H₅)₂N-SO₂-N(C₂H₅)₂.

Los compuestos útiles como plastificantes debido a su afinidad hacia la parte aniónica de los grupos iónicos (y que presentan simultáneamente una afinidad más o menos fuerte hacia los cationes) son compuestos que presentan un punto de ebullición elevado (preferentemente superior a 200 °C) y una estabilidad térmica elevada (preferentemente superior a 200 °C), y que presentan grupos funcionales próticos tales como por ejemplo los grupos funcionales amida carboxílica y los grupos funcionales amida sulfónica (es decir, sulfamidas) que presentan 1 o 2 átomos de hidrógeno en el átomo de nitrógeno, los grupos funcionales alcohol, tiol, fenol, amina primaria y amina secundaria. Dichos compuestos se seleccionan de entre:

20 - los alcoholes seleccionados de entre el grupo constituido por los alcoholes que presentan por lo menos 2 átomos de carbono, los polioles obtenidos a partir de alcanos mediante la sustitución de por lo menos dos átomos de hidrógeno por un grupo OH [por ejemplo sorbitol HO-CH₂-[CH(OH)]₄-CH₂OH, pentaeritritol C(CH₂OH)₄ y glicerol HO-CH₂-CH(OH)-CH₂OH], y los compuestos que presentan grupos éter [por ejemplo ω -hidroxiligo(oxietileno) de fórmula R⁵-(OCH₂-CH₂)_n-OH en la que R⁵ es H o CH₃ y n = 1 a 100, preferentemente de 3 a 30];

25 - los oligómeros monoamina, diamina o triamina (por ejemplo los compuestos comercializados con la denominación Jeffamine® por la empresa Texaco) y en los que el átomo de nitrógeno presenta entre 1 y 2 grupos oligo(oxietileno);

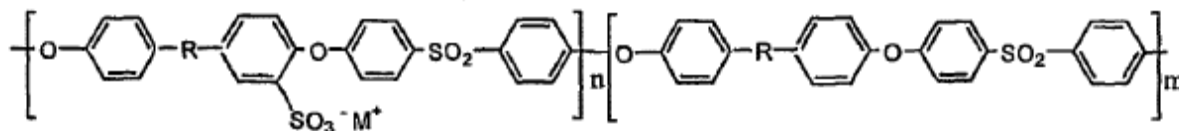
- la sulfamida H₂N-SO₂-NH₂, las sulfamidas R⁸-SO₂NH₂ en las que R⁸ es un grupo alquilo que presenta entre 1 y 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que comprende uno o más núcleos aromáticos, condensados o no, (por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo tolilo o un grupo naftilo).

30 - las amidas primarias o secundarias, por ejemplo la formamida, la metilformamida.

Un compuesto plastificante que corresponda a las definiciones proporcionadas anteriormente se pueden introducir solo en el polímero a extrudir, o en presencia de un compuesto que actúe como plastificante para la cadena principal del polímero, siempre que los dos compuestos sean miscibles.

35 La mezcla de polímero iónico termoplástico y plastificante sometida a extrusión puede contener además un agente de relleno, que se puede seleccionar de entre materiales de relleno destinados a mejorar la resistencia mecánica de la película de polímero obtenida tras la extrusión y materiales de relleno destinados a proporcionar otras propiedades al material final. Se puede seleccionar un material de relleno destinado a mejorar la resistencia mecánica de entre fibras de vidrio, fibras de carbono, nanotubos de carbono, microfibrillas de celulosa, fibras de alúmina, fibras de poliaramida, comercializadas con la denominación de Kevlar®. Un material de relleno destinado a mejorar la hidrofilia de la película obtenida tras la extrusión y, por consiguiente, su conductividad, es el ácido fosfatoantimónico (H3).

45 Un polímero del tipo polisulfona sulfonada de fórmula (I)



se puede obtener a partir de los polímeros comercializados por la empresa Solvay con la denominación UDEL® cuando R² representa un grupo -C(CH₃)₂- y RADEL® cuando R² representa un enlace simple, respectivamente. Dichos polímeros tienen una estructura similar a la del polímero (I) anterior, pero que no presentan grupos iónicos. El procedimiento de preparación del polímero (I) a partir del precursor polimérico UDEL o RADEL (Ip) comprende las etapas siguientes:

- 60
1. Preparación de una disolución anhidra del polímero (Ip) en un disolvente seleccionado de entre los disolventes orgánicos clorados (por ejemplo, dicloroetano (DCE), tetracloroetano (TCE) o diclorometano (DCM)) o cloroformo.
 2. Preparación de una disolución anhidra de clorosulfonato de trimetilsililo, que es el reactivo de sulfonación.

3. Puesta en contacto de dos disoluciones anhidras, agitando enérgicamente, durante un período de algunas horas a una temperatura comprendida entre 30 °C y 65 °C en una atmósfera de argón.

4. Extracción del polímero sulfonado mediante precipitación y a continuación filtración en una disolución etanólica de sosa a 1 mol/l.

5. Filtración del polímero en forma sódica y lavado con agua hasta alcanzar un pH neutro.

6. Secado del polímero sulfonado sódico a una temperatura comprendida entre 40 °C y 80 °C, por ejemplo a 50 °C, bajo un vacío dinámico.

La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes, que no son en modo alguno limitativos.

En los ejemplos, se sometieron diversas muestras a análisis mediante calorimetría diferencial de barrido, utilizando un dispositivo comercializado por la empresa TA Instruments con la denominación de DSC. El modo de calentamiento de la muestra se separa los componentes del flujo calorífico total en una señal denominada reversible y otra señal denominada irreversible. En el termograma obtenido:

- la curva que representa la señal reversible corresponde a transiciones térmicas reversibles tales como la transición vítrea y la curva que representa la señal irreversible corresponde a transiciones térmicas irreversibles tales como la fusión o la cristalización;

- la curva de trazo continuo representa el flujo de calor total, la curva de trazos discontinuos cortos representa la señal reversible y larga curva de trazos discontinuos largos representa la señal irreversible;

- la energía Q (en W/g de polisulfona) se representa en el eje de ordenadas y la temperatura T en el eje de abscisas.

El ejemplo 1 se refiere a la preparación de polisulfonas sulfonadas que presentan grupos iónicos.

Ejemplo 1

Preparación de una polisulfona sulfonada sódica

En una primera etapa, se preparó una disolución anhidra polímero UDEL® disolviendo 1600 g (3,62 moles) de polímero UDEL® en 16 l de DCE a 50 °C y a continuación se secó la solución mediante destilación azeotrópica hasta eliminar 1 l de DCE.

Al mismo tiempo, se preparó una disolución anhidra de clorosulfonato de trimetilsililo por disolución en 500 ml de DCE seco sometidos a agitación magnética y en una atmósfera de argón, 472 g (4,34 mol) de cloruro de trimetilsilano y 422 g (3,6 moles) ácido clorosulfónico (ClSO₃H), siendo todos los componentes anhidros, durante un período de 2 h, quedando atrapado el HCl formado.

En una segunda etapa, se mezclaron las dos disoluciones anhidras en una atmósfera de argón y la mezcla se mantuvo durante 17 horas a 35 °C agitándose enérgicamente.

En una tercera etapa, se precipitó la disolución en etanol que comprendía 1 mol/l de NaOH. Se separó por filtración el precipitado formado, se lavó el mismo tres veces con etanol y a continuación con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. El precipitado se secó a continuación en aire a 20 °C durante un período de 24 h, y luego bajo una presión de 20 mbar a 55 °C durante un período de 72 h. El polímero sulfonado obtenido de este modo (PSUSNa) presenta un grado de sulfonación (capacidad de intercambio iónico (CEI)) de 0,64 H⁺/mol (1,3 meq/g).

Las CEI de los polímeros sulfonados se determinaron mediante tres técnicas: RMN-H¹, espectroscopia de infrarrojos y dosificación ácido-base. La dosificación ácido-base se realizó tras la inmersión del polímero en forma sódica en una disolución de ácido clorhídrico de 1 mol/l durante 12 horas a temperatura ambiente para intercambiar el sodio por protones. El polímero sulfonado en forma ácida a continuación se filtró y se secó al vacío a 50 °C durante 24 h. 1 g de polímero seco se disolvió en 100 ml de dietilenglicol monometil éter (DGME) y se analizó en presencia de un indicador coloreado (naranja de metilo) con una disolución de hidróxido sódico a 2,5 · 10⁻³ mol/l en DGME. La figura 1 representa el espectro de RMN-H¹ y la figura 2 representa el espectro de IR. En la figura 2, T indica la transmisión y N indica el número de ondas.

El termograma DSC de la polisulfona se representa en la figura 3 y muestra que la temperatura de fusión es de 252 °C.

Ejemplos 2 a 4

Los ejemplos 2 a 4 demuestran la capacidad para extrudir distintas composiciones que contengan una polisulfona sulfonada y un plastificante, y describen la preparación de membranas. Describen unos ensayos de reometría dinámica y unas extrusiones realizadas con un reómetro capilar Gottfert 1500. La reometría dinámica, con la utilización de la equivalencia tiempo - temperatura, permite caracterizar mezclas en las condiciones de gradiente de cizallamiento a las que se someten en un extrusor. La reometría capilar, debido a su controlabilidad y las cantidades moderadas de polímero utilizado resulta muy adecuada para estudiar la extrusión. Los datos obtenidos por los dos tipos de ensayos de reometría son representativos de una extrusión en un extrusor de tornillo simple o doble.

Ejemplo 2Polisulfona sulfonada / sorbitol

5 Este ejemplo se ha realizado utilizando una fracción, denominada PSUSNA, de una polisulfona obtenida según el procedimiento del ejemplo 1 y de sorbitol como plastificante. PSUSNA indica el producto está constituido por partículas que presentan un tamaño inferior a 300 μm , obtenido por trituración de la polisulfona obtenida según el ejemplo 1 y a continuación tamizando hasta un tamaño inferior a 300 μm .

10 La figura 4 representa el termograma DSC del sorbitol y muestra cómo el sorbitol presenta una temperatura de fusión de 98 °C (punto de inflexión en la curva de la señal irreversible).

15 La mezcla de PSUSNA y sorbitol (en una proporción en masa de 40/60, que corresponde a una relación en volumen de 44/56) se realizó en un mezclador calefactor de tipo Rheomix de Haake que comprende una cámara de 70 cm^3 y unos rotores con giro en oposición de 25 mm de diámetro. La cámara está coronada por una tolva por la que se realiza el relleno. La temperatura del mezclador se ajustó a 180 °C. La velocidad de rotación de los rotores se ajustó a 80 r/min, que corresponde a un cizallamiento medio de 80 s^{-1} .

20 8,8 g de PSUSNA y 18,6 g de sorbitol se pesaron por separado, con una precisión de 1 mg, tras haberse mezclado previamente por agitación mecánica antes verterse en la tolva de la mezcladora. Se accionaron los rotores durante 20 minutos. El producto resultante es un líquido transparente, de color ámbar, poco viscoso a la temperatura de la mezcla, es decir, 180 °C. A temperatura ambiente, el producto se vuelve flexible.

25 La figura 5 representa el termograma DSC de la mezcla. Se muestra que la temperatura de transición vítrea es de -23 °C.

30 La mezcla de PSUSNA / sorbitol obtenida se trituró en un molino de corte mecánico (comercializado por la marca IKA), provisto de un tamiz de 2 mm. Los granos recuperados tras la trituración se dispusieron en una estufa ventilada a 60 °C durante 4 horas para eliminar el agua que generó la extrusión.

35 Para que una composición sea extrudible, es necesario que su viscosidad sea suficientemente baja para que la composición fluya a la temperatura de extrusión. La viscosidad de la mezcla de PSUSNA / sorbitol se caracterizó por reometría dinámica con reómetro ARES de la empresa Rheometrics, entre 160 y 200 °C y para unos gradientes de cizallamiento comprendidos entre 10^{-1} y 10^2 s^{-1} . A partir de las mediciones de la viscosidad, se puede prever el comportamiento de la mezcla extrudida mediante el principio de la superposición de tiempo - temperatura. La figura 6 muestra el comportamiento de la mezcla a 160 °C, 180 °C y 200 °C. En las ordenadas, η^* representa la viscosidad y en las abscisas, f representa la frecuencia de señales de la muestra. Las curvas de trazo fino representan el módulo de elasticidad o el módulo de conservación G' y el módulo viscoso o el módulo de pérdida G'' . Las curvas de trazo grueso representan la viscosidad η^* .

40 Dichas curvas muestran que, en el caso de los cizallamientos representativos de la extrusión, la viscosidad de la mezcla de PSUSNA / sorbitol es aproximadamente de 10 Pa.s a 10^4 s^{-1} , que es muy baja. La mezcla puede extruirse.

45 Se preparó una película por extrusión de la mezcla de PSUSNA / sorbitol utilizando un reómetro capilar Gottfert 1500. Dicho reómetro comprende un recipiente calefactor en el que se introduce la mezcla. Un pistón impulsa la mezcla fundida a través de una boquilla de 0,8 mm de espesor. La temperatura de extrusión debe ser superior a la temperatura de transición vítrea de la mezcla de tal modo que el polímero fluya, pero inferior a la temperatura de evaporación del plastificante, que era de 200 °C en este caso. El espesor de la película en la salida de la boquilla era de 0,8 mm y al estirar la película se reduce su espesor hasta 0,1 mm.

50 La película se enfrió a continuación a temperatura ambiente. Era transparente y su superficie no presentaba defectos.

55 La película se sumergió a continuación en una disolución de ácido clorhídrico de 0,5 mol/l durante 24 horas a temperatura ambiente para eliminar el plastificante que se disolvió en agua y para acidificar la membrana. El análisis por RMN del material tras el secado permitió verificar que el plastificante se había eliminado por completo, siendo el espectro de RMN idéntico al espectro de la polisulfona inicial representado en la figura 1.

60 Los resultados electroquímicos se obtuvieron mediante mediciones de la impedancia en una célula electroquímica en la que la película constituía el electrolito y se dispuso entre dos electrodos de oro, aplicando a la célula de una tensión sinusoidal de amplitud pequeña, de aproximadamente su tensión de equilibrio. La conductividad protónica de la película, determinada a 20 °C y a un 90% de humedad, resultó de 140 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Ejemplo 3Polisulfona sulfonada / poliol

5 Este ejemplo se realizó utilizando el compuesto PSUSNA utilizado en el ejemplo 2 y un poliol como plastificante. La mezcla contenía un 75% en masa, o un 72% en volumen, de polisulfona.

10 El plastificante de poliol lo comercializa la empresa Shell con la denominación ET570. Su temperatura de fusión, determinada por DSC, es de -60 °C, tal como se muestra en la figura 7, que representa el termograma DSC del poliol.

15 La mezcla de PSUSNA / poliol se realizó en un mezclador Rheomix similar al utilizado en el ejemplo 2. La temperatura del mezclador se ajustó a 180 °C. La velocidad de rotación de los rotores se ajustó a 80 r/min, que corresponde a un cizallamiento medio de 80 s⁻¹.

20 22,56 g de PSUSNA y 7,54 g de imidazol se pesaron por separado, con una precisión de 1 mg, tras haberse mezclado previamente por agitación mecánica antes verterse en la tolva de la mezcladora. Se accionaron los rotores durante 20 minutos. El producto resultante es un líquido transparente, de color marrón claro, poco viscoso a la temperatura de la mezcla, es decir, 180 °C. A temperatura ambiente, el producto se convirtió en un sólido, que era homogéneo a simple vista.

25 La transición vítrea de la mezcla se determina por DSC. La figura 8 representa el termograma DSC de la mezcla y muestra que la temperatura de transición vítrea es de 180 °C.

30 La mezcla de PSUSNA / poliol se trituró en un molino de corte mecánico (comercializado por la marca IKA), provisto de un tamiz de 2 mm. Los granos recuperados tras la trituración se dispusieron en una estufa ventilada a 80 °C durante 4 horas para eliminar el agua que generó la extrusión.

35 La viscosidad de la mezcla de PSUSNA / poliol se caracterizó por reometría dinámica con reómetro ARES de la empresa Rheometrics, entre 140 °C y 200 °C y para unos gradientes de cizallamiento comprendidos entre 10⁻¹ et 10² s⁻¹. La figura 9 muestra el comportamiento de la mezcla a 140 °C, 160 °C, 180 °C y 200 °C. En las ordenadas, η^* representa la viscosidad y en las abscisas, f representa la frecuencia de señales de la muestra. Las curvas de trazo fino representan el módulo de elasticidad o el módulo de conservación G' y el módulo viscoso o el módulo de pérdida G'' . Las curvas de trazo grueso representan la viscosidad η^* . A 200 °C, la mezcla es reofluida y su viscosidad es de 10 Pa.s a 10⁴ s⁻¹, que es muy baja. La mezcla puede extrudirse.

40 Se preparó una película por extrusión de una mezcla de PSUSNA / poliol utilizando el reómetro capilar Gottfert 1500 mencionado anteriormente. La temperatura de extrusión seleccionada en este caso es de 200 °C. El espesor de la película en la salida de la boquilla era de 0,8 mm y al estirar la película se reduce su espesor hasta 0,1 mm.

45 La película se enfrió a continuación a temperatura ambiente. Era transparente y su superficie no presentaba defectos.

50 La película se sumergió a continuación en una disolución de ácido clorhídrico de 0,5 mol/l durante 24 horas a temperatura ambiente para eliminar el plastificante que se disolvió en agua y para acidificar la membrana.

55 Tal como en el ejemplo 2, los resultados electroquímicos se obtuvieron mediante mediciones de la impedancia en una célula electroquímica en la que se aplicó una tensión sinusoidal de poca amplitud, de aproximadamente su tensión de equilibrio. La conductividad protónica de la película, determinada a 20 °C y a un 98% de humedad, resultó de 30 ± 6 mS.cm⁻¹.

Ejemplo 4Polisulfona sulfonada / OED-400 / H3

60 Este ejemplo se realizó empleando el compuesto PSUSNA utilizado en el ejemplo 2 y un oligooxietilen- α,ω -diol de masa 400 g/mol como plastificante y ácido fosfatoantimónico H3 como material de relleno. La mezcla contenía un 33% en masa, o un 32% en volumen, de polisulfona. En la fracción PSUSNA + H3, H3 representaba el 10% en volumen con respecto al PSUSNA.

OED-400 presenta temperatura de transición vítrea, determinada por DSC, de -78 °C, tal como se muestra en la figura 10, que representa el termograma DSC del poliol.

La mezcla de PSUSNA / OED-400 / H3 se realizó en un mezclador Rheomix similar al utilizado en el ejemplo 2. La temperatura del mezclador se ajustó a 120 °C. La velocidad de rotación de los rotores se ajustó a 80 r/min, que corresponde a un cizallamiento medio de 80 s⁻¹.

Se pesaron por separado 39,56 g de PSUSNA, 16,95 g de OED-400 y 7,05 g de H3, con una precisión de 1 mg, tras haberse mezclado previamente por agitación mecánica antes verterse en la tolva de la mezcladora. Se accionaron los rotores durante 20 minutos. El producto resultante es un líquido transparente, de color amarillo pálido, poco viscoso a la temperatura de la mezcla, es decir, 120 °C. A temperatura ambiente, el producto se convirtió en un sólido, era homogéneo a simple vista y al microscopio electrónico de barrido.

La mezcla de PSUSNA / OED-400 / H3 se trituró en un molino de corte mecánico (comercializado por la marca IKA), provisto de un tamiz de 2 mm. Los granos recuperados tras la trituración se dispusieron en una estufa ventilada a 60 °C durante 4 horas para eliminar el agua que generó la extrusión.

Se preparó una película por extrusión de una mezcla de PSUSH/OED-400/H3 utilizando el reómetro capilar Gottfert 1500 mencionado anteriormente. La temperatura de extrusión seleccionada en este caso es de 120 °C. El espesor de la película en la salida de la boquilla era de 0,8 mm y al estirar la película se reduce su espesor hasta 0,1 mm.

La película se enfrió a continuación a temperatura ambiente. Era transparente y su superficie no presentaba defectos.

La película se sumergió a continuación en una disolución de ácido clorhídrico de 0,5 mol/l durante 24 horas a temperatura ambiente para eliminar el plastificante que se disolvió en agua y para acidificar la membrana.

Ejemplos 5 a 7

En estos ejemplos, la extrusión se realizó utilizando una extrusora comercializada por la empresa DACA con la marca Microcompounder.

El cuerpo del extrusor está constituido por dos placas similares se pueden unir entre sí. La figura 11 representa una vista frontal de una de las placas (5) que resulta visible cuando el extrusor está abierto para su limpieza. Comprende una camisa (1) en la que se disponen dos tornillos cónicos con giro en oposición (2, 2'), unos cartuchos calefactores (no representados) introducidos en las dos placas de tal modo que se mantiene una temperatura homogénea en la camisa, un sensor de temperatura (no representado), un sensor de par (no representado), una válvula con dos posiciones (3), una boquilla intercambiable 4 y un canal (6) que conecta la parte inferior con la parte superior de la camisa.

El volumen de la camisa (1) es de 4,5 cm³.

Los dos tornillos cónicos con giro en oposición (2, 2') presentan una longitud de 100 mm y un diámetro máximo de 10 mm. Su velocidad de rotación puede variar entre 0 y 360 rpm. En el presente ejemplo, la velocidad era de 100 rpm, lo que representa un cizallamiento medio de aproximadamente 1500 s⁻¹, es decir, un cizallamiento representativo de las condiciones industriales de extrusión.

La válvula con 2 posiciones (3) se puede encontrar en la posición de 'Reciclaje', que permite que el material en el extremo tornillo ascienda para volver a entrar en la camisa, o en la posición de 'Extrusión', para hacer salir el material a través de la boquilla. En la figura, la válvula (3) se encuentra en la posición de Reciclaje.

La boquilla intercambiable (4) utilizada en el presente ejemplo es una boquilla simétrica con respecto al eje y presenta un diámetro de 2 mm. En el extrusor Microcompounder, la extrusión se realiza en las condiciones siguientes. Las placas del extrusor se ajustan a una temperatura dada Te. La mezcla a extrudir se dispone en una tolva de alimentación y se impulsa mediante un pistón dentro de la camisa. En el interior de la camisa, los dos tornillos de giro en oposición mezclan y funden el material, y lo impulsan hacia abajo. Cuando el material alcanza la parte inferior de la camisa, asciende a través del canal exterior (6) y vuelve a entrar en la camisa para mezclarse. Este proceso se puede repetir varias veces, durante un período De. La temperatura de la mezcla polímero / plastificante se determina en tiempo real mediante el sensor de temperatura. Un sensor de par (no representado) determina la resistencia Re generada por el material durante la rotación de los tornillos, en el intervalo de 0 a 5 Nm. Al final del proceso de mezcla, se dispone la válvula en la posición de extrusión a fin de hacer salir el material a través de la boquilla (4).

Ejemplo 5

Polisulfona sulfonada / sorbitol

Este ejemplo se realizó utilizando el compuesto PSUSNA utilizado en el ejemplo 2 y sorbitol como plastificante. La mezcla contenía un 60% en masa, o un 56% en volumen, de plastificante.

La extrusión se realizó con 4,02 g de mezcla de PSUSNA - sorbitol, con una temperatura Te de las placas de 180 °C y una duración De de 5 min.

La temperatura de la mezcla, determinada en tiempo real mediante el sensor de temperatura, se mantuvo a 180 °C, lo que significa que la mezcla no se calentó. El par medido era de 1,2 N.m, lo que significa que el material fluía fácilmente. Al final del proceso de mezcla, la válvula se dispuso en la posición de extrusión a fin de hacer salir el material a través de la boquilla. El producto extrudido obtenido es liso y flexible a temperatura ambiente.

5

Ejemplo 6

Polisulfona sulfona/OED-400-fibras de vidrio

Este ejemplo se realizó empleando el compuesto PSUSNA utilizado en el ejemplo 2, un oligooxietilen- α,ω -diol de masa 400 g/mol como plastificante y ácido fibras de vidrio como material de relleno. La mezcla contenía un 38% en masa, o un 40% en volumen, de plastificante. En la fracción PSUSNA + fibras de vidrio, las fibras de vidrio representaban el 10% en volumen con respecto al PSUSNA.

10

La mezcla de PSUSNA / OED-400 / fibras de vidrio se realizó en un mezclador Rheomix similar al utilizado en el ejemplo 2. La temperatura del mezclador se ajustó a 120 °C. La velocidad de rotación de los rotores se ajustó a 80 r/min, que corresponde a un cizallamiento medio de 80 s⁻¹.

15

22,58 g de PSUSNA, 14,0 g de OED-400 y 2,4 g de fibra de vidrio se pesaron por separado, con una precisión de 1 mg, tras haberse mezclado previamente por agitación mecánica antes verterse en la tolva de la mezcladora. Se accionaron los rotores durante 20 minutos. El producto resultante es un líquido transparente, de color amarillo, poco viscoso a la temperatura de la mezcla, es decir, 120 °C. A temperatura ambiente, el producto se convirtió en un sólido, era homogéneo a simple vista y al microscopio electrónico de barrido.

20

La mezcla de PSUSNA / OED-400 / fibras de vidrio se trituró en un molino de corte mecánico (comercializado por la marca IKA), provisto de un tamiz de 2 mm. Los granos recuperados tras la trituración se dispusieron en una estufa ventilada a 60 °C durante 4 horas para eliminar el agua que generó la extrusión.

25

La extrusión se realizó en el extrusor Microcompounder con una temperatura Te de las placas de 140 °C y una duración De de 5 min.

30

La temperatura de la mezcla, determinada en tiempo real mediante el sensor de temperatura, se mantuvo a 140 °C, lo que significa que la mezcla no se calentó. El par medido era de 3 N.m, lo que significa que el material fluía fácilmente a 140 °C. Al final del proceso de mezcla, la válvula se dispuso en la posición de extrusión a fin de hacer salir el material a través de la boquilla. El producto extrudido obtenido es liso y flexible a temperatura ambiente.

35

Ejemplo 7

Poliéter éter cetona sulfonada sódica / OED-400

Este ejemplo se realizó utilizando una poliéter éter cetona sulfonada sódica como polímero y OED-400 como plastificante. La mezcla contenía un 51% en masa, o un 55% en volumen, de plastificante. La poliéter éter cetona sulfonada sódica se preparó según el procedimiento siguiente.

40

Se disolvieron 50 g de poliéter éter cetona comercializada por la empresa Goodfellow en 500 ml de ácido sulfúrico al 96% a temperatura ambiente en una atmósfera de argón. La disolución se completó tras 4 horas y dio como resultado una disolución marrón. A continuación se añadieron 146 ml de óleum al 20% de SO₃ para alcanzar una concentración de ácido sulfúrico del 98,5%. Se dispuso la mezcla de la reacción a una temperatura de 45 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 45 min. A continuación, se precipitó lentamente la mezcla de reacción con agitación mecánica, en 5 l de agua helada. Se filtró el precipitado y se lavó varias veces con agua destilada hasta alcanzar el pH del agua destilada utilizada. Se secó a continuación el precipitado en un vacío dinámico de 10 mbar durante 3 días a 60 °C. La dosificación se realizó en presencia de un indicador coloreado (naranja de metilo) con una disolución de hidróxido sódico a 2,5 10⁻³ mol/l en DGME disolviendo 1 g de polímero seco en 100 ml de dietilenglicol monometil éter (DGME). Se obtuvo una CEI de 1,3 meq/g. El polímero ácido obtenido de este modo se recogió en una disolución acuosa de hidróxido sódico de 1 mol/l y se agitó durante 4 horas. A continuación se filtró el precipitado, se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y se secó a un vacío dinámico de 10 mbar durante 2 días a 70 °C.

45

50

La extrusión se realizó en el extrusor Microcompounder con una temperatura Te de las placas de 140 °C y una duración De de 5 min, con una mezcla que contenía 0,90 g de la poliéter éter cetona sódica y 0,95 g de OED-400 que se introdujo en el extrusor.

55

La temperatura de la mezcla, determinada en tiempo real mediante el sensor de temperatura, se mantuvo a 140 °C, lo que significa que la mezcla no se calentó. El par medido era de 2,5 N.m, lo que significa que el material fluía fácilmente a 140 °C. Al final del proceso de mezcla, la válvula se dispuso en la posición de extrusión a fin de hacer salir el material a través de la boquilla. El producto extrudido obtenido es liso y flexible a temperatura ambiente.

60

Ejemplo 8

Preparación de una membrana

5 Se preparó membrana del polímero sulfonado obtenido según el ejemplo 1, utilizando como plastificante un oligooxietilen- α,ω -diol (OED). Se realizaron diversas preparaciones con un OED-400 ($T_g = -78\text{ }^\circ\text{C}$), o con un OED-200 ($T_g = -86\text{ }^\circ\text{C}$).

10 Se utilizó un extrusor de doble tornillo provisto de tornillos con giro en oposición con interpenetración y una camisa (figura 11). Ello permitió obtener unas distribuciones de tiempo de permanencia ajustadas. El equilibrio de las presiones permite unos pares, unas velocidades de cizallamiento y unos flujos importantes. La figura 12 representa una vista lateral del perfil de un tornillo del extrusor utilizado.

15 El perfil del tornillo comprende una zona de alimentación A, tres zonas de mezcla (B) que permiten aumentar el período de permanencia de la mezcla en el extrusor y favorecer el cizallamiento, y tres zonas de transporte (C) para transportar la mezcla hacia una boquilla plana (D). La longitud total del tornillo es de 640 mm.

El perfil de las temperaturas a lo largo de los tornillos se selecciona para:

- evitar la degradación de la polisulfona sulfonada en la zona (1)
- evitar la evaporación del oligooxietilen- α,ω -diol (2)
- 20 - garantizar una mezcla homogénea de los dos componentes (3) a (6) que presente una viscosidad baja
- reducir la viscosidad de la mezcla (7) y (8) para garantizar la resistencia de la película en la salida de la boquilla.

25 La polisulfona sulfonada se introdujo en el inicio de la zona de alimentación (A). El flujo de alimentación de polisulfona sulfonada se controló mediante un dosificador con pesaje. Existe una tolva (no representada) dispuesta en una balanza (no representada) que permite determinar continuamente el flujo de salida de masa. Un controlador regula la velocidad de rotación de los tornillos del extrusor, para obtener el flujo pretendido. La capacidad útil del dosificador es de 2 kg y el intervalo de flujo accesible con la polisulfona sulfonada varía entre 0,2 y 2,5 kg h.

30 El OED se introduce en la parte final de la zona de alimentación (A), utilizando una bomba dosificadora.

Los ensayos de extrusión se realizaron con el perfil de tornillo descrito anteriormente, utilizando polisulfonas sulfonadas PSUNA que presentaban distintas proporciones de grupos iónicos, obtenidas según el procedimiento del ejemplo 1 variando las proporciones de los agentes de sulfonación para obtener diversas proporciones de grupos iónicos y utilizando OED-200 u OED-400 como plastificante.

35 Se realizaron determinaciones de la conductividad iónica en las membranas obtenidas según la técnica descrita en el ejemplo 2.

40 El grado de hinchamiento de las membranas obtenidas por extrusión se determinó según el procedimiento siguiente. Una membrana extrudida se sumergió en una disolución de ácido clorhídrico de 0,5 mol/l durante 24 horas a temperatura ambiente para eliminar el plastificante que se disolvió en agua y para acidificar la membrana. La masa M_0 de la membrana se determinó a continuación pesando la misma. La membrana se secó a continuación en un vacío dinámico de 10 mbar a 60 $^\circ\text{C}$ durante 72 h. Tras enfriar a temperatura ambiente, se determina de nuevo la masa de la membrana M_1 pesando la misma. El grado de hinchamiento es $T_x = [(M_0 - M_1) / M_1] \times 100\%$.

45 Las condiciones de la extrusión y los resultados de los diversos ensayos se resumen en la tabla siguiente. La conductividad C_a 25 $^\circ\text{C}$, un 100% de HR, se expresa en mS/cm. El grado de hinchamiento T_x se expresa en porcentaje.

ENSAYO	Tipo de OED		Proporción de OED en %	PSUS CEI (meq/g)	C	Tx
	OED-200	OED-400				
XTRU3		X	10	1,22	$7 \cdot 10^{-3}$	70
XTRU7		X	10	1,14	$5 \cdot 10^{-3}$	50
EX4		X	30	1,39	$4,61 \cdot 10^{-3}$	96
EX7		X	20	1,39	$6,2 \cdot 10^{-3}$	83,5
EX8	X		20	1,39	$4, \cdot 10^{-3}$	89
EX10	X		20	1,39	$4,6 \cdot 10^{-3}$	82,5

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La presente lista de referencias citadas por el solicitante se presenta únicamente para la comodidad del lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque la recopilación de las referencias se ha realizado muy cuidadosamente, no se pueden descartar errores u omisiones y la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad en este sentido.

5

Documentos que no corresponden a patentes citados en la descripción

- Donor Number" et "Acceptor Number. **GUTMAN ; C. REICHARDT**. Solvents and solvent effects in organic chemistry. VCH, 1990 [0013]

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una membrana por extrusión de un polímero termoplástico que presenta grupos iónicos alcalinos, que consiste en preparar una mezcla constituida de un polímero que presenta grupos iónicos alcalinos de fórmula $-A^P(M^+)_p$ en la que A representa la parte aniónica del grupo iónico, p representa la valencia de la parte aniónica y M representa un metal alcalino y por al menos un plastificante, extruyendo la mezcla obtenida para formar una película, lavando a continuación la película obtenida en medio acuoso para eliminar dicho(s) plastificante(s), **caracterizado porque** el (los) plastificante(s) presenta(n) una temperatura de ebullición superior a la temperatura máxima de extrusión del polímero, es (son) estable(s) con respecto a los grupos iónicos del polímero, es (son) soluble(s) en agua o en disolventes miscibles con agua, y se selecciona(n) de entre:

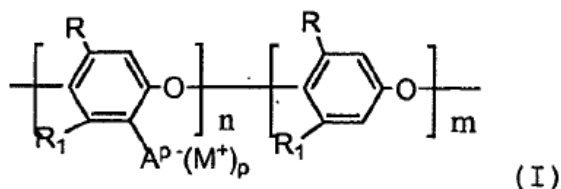
- i)
- los oligoéteres que presentan opcionalmente grupos terminales CH_3 , OH o NH_2 ;
 - las sulfonas $R^3-SO_2-R^4$ en las que R^3 et R^4 representan independientemente entre sí un alquilo que presenta entre 1 y 3 átomos de carbono, o un arilo que comprende uno o más núcleos aromáticos, condensados o no, o R^3 et R^4 forman entre sí un birradical para formar un ciclo con el grupo SO_2 proporcionando un sulfolano;
 - las amidas carboxílicas de fórmula $HCONR^6R^7$ en la que R^6 et R^7 representan grupos alquilo que presentan entre 1 y 4 átomos de carbono;
 - las amidas sulfónicas tales como las tetraalquilsulfamidas;
- ii) los plastificantes que presentan grupos funcionales próticos seleccionados de entre los grupos funcionales amida carboxílicos que presentan 1 o 2 átomos de hidrógeno en el átomo de nitrógeno, y los grupos funcionales amida sulfónicos que presentan 1 o 2 átomos de hidrógeno en el átomo de nitrógeno, los grupos funcionales alcohol, tiol, fenol, amina primaria y las amina secundaria, seleccionándose dichos plastificantes de entre:
- los alcoholes que presentan por lo menos 2 átomos de carbono, los polioles obtenidos a partir de alcanos mediante la sustitución de por lo menos dos átomos de hidrógeno por un grupo OH y los compuestos que presentan grupos éter;
 - los oligómeros monoamina, diamina o triamina y en los que el átomo de nitrógeno presenta entre 1 y 3 grupos oligo(oxietileno);
 - la sulfamida $H_2N-SO_2-NH_2$, las sulfamidas $R^8-SO_2NH_2$ en las que R^8 es un grupo alquilo que presenta entre 1 y 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que comprende uno o más núcleos aromáticos, condensados o no;
 - las amidas primarias o secundarias.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el grupo iónico alcalino se selecciona de entre los grupos $-O-M^+$, los grupos sulfonato $-SO_3M^+$, los grupos sulfato $-OSO_3M^+$, los grupos carboxilato $-CO_2M^+$, los grupos tiocarboxilato $-C(=S)O^-M^+$, los grupos ditiocarboxilato $-CS_2M^+$, los grupos fosfonato $-PO_3^{2-}(M^+)_2$, los grupos sulfonilamido $-SO_2NHM^+$, los grupos sulfonilimido $(X-SO_2NSO_2^-)M^+$ en los que X es un grupo alquilo, un grupo alquilo perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo alqueno, un grupo alqueno perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo oxialqueno $CH_3-(O-(CH_2)_m)_n$ en el que preferentemente $2 \leq m < 5$ y $1 \leq n \leq 10$, o un grupo arilo.

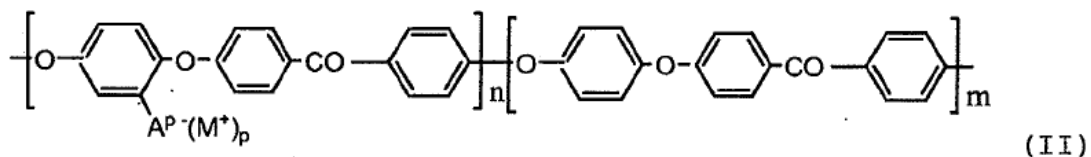
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero termoplástico es un polímero cuya cadena está constituida por unidades que se repiten, idénticas o distintas, comprendiendo cada unidad de repetición por lo menos un grupo funcional y por lo menos un grupo aromático mononuclear o polinuclear, seleccionándose el grupo funcional de entre los grupos éster, cetona, éter, sulfuro, sulfona, benzoxazol, amida e imida, presentando por lo menos una parte de los grupos aromáticos un grupo iónico alcalino.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero termoplástico es un polímero que comprende segmentos seleccionados de entre los segmentos siguientes en los que los índices n, m, x e y representa un número de unidades de repetición:

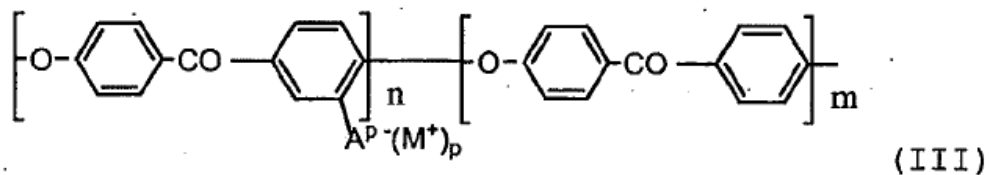
- un óxido de polifenileno de fórmula I, en la que R y R^1 representan independientemente entre sí H, un grupo alquilo, un grupo alqueno o un grupo arilo que comprende uno o más núcleos aromáticos, condensados o no, y que presenta opcionalmente un sustituyente



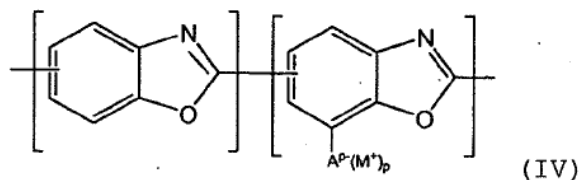
- una poliéter éter cetona correspondiente a la fórmula II siguiente:



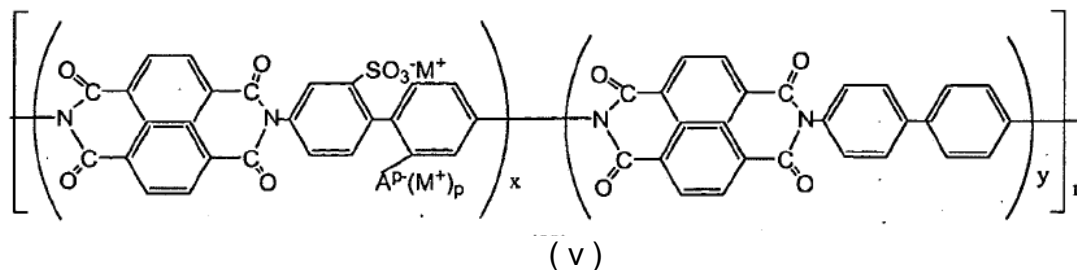
- una poliéter cetona correspondiente a la fórmula III siguiente:



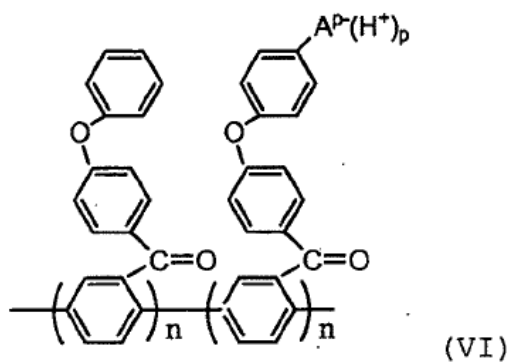
5 - un polibenzoxazol cuya unidad repetitiva corresponde a la fórmula IV siguiente:



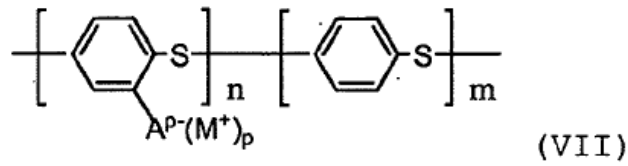
- un ácido poliámico que se transforma mediante el calor de extrusión en la poliimida (V) siguiente:



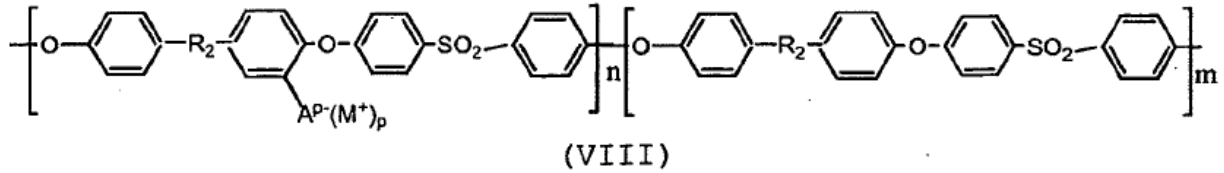
10 - una poliimida de fórmula V;
 - un poliparafenileno, que comprende por ejemplo unidades de fórmula VI



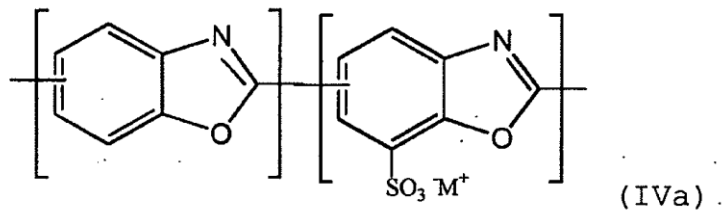
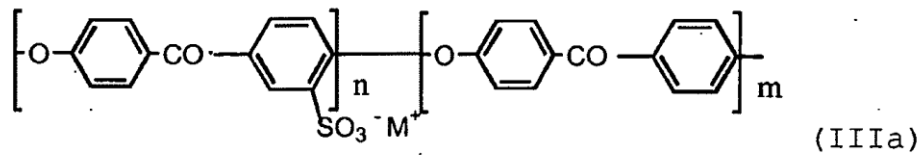
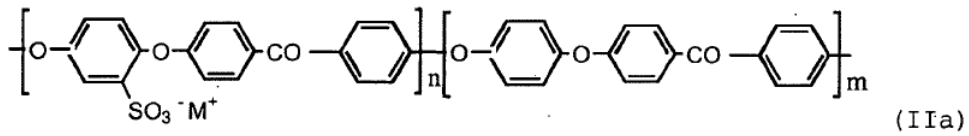
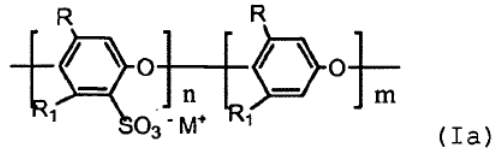
15 - un sulfuro de polifenileno, cuya unidad de repetición (VII) corresponde a la fórmula siguiente:

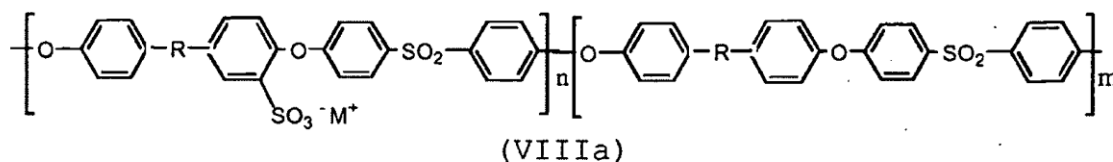
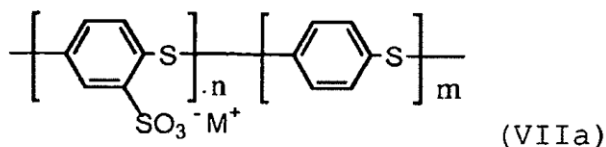
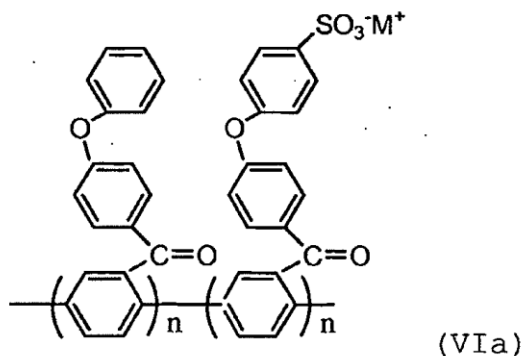
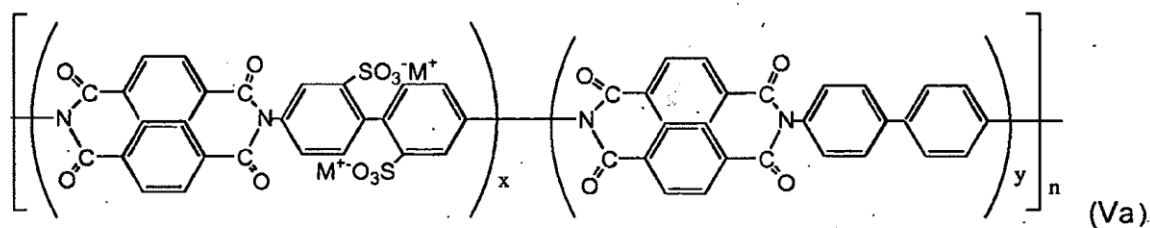


- una poliéter sulfona con la fórmula (VIII) siguiente en la que R² representa un enlace sencillo o un grupo -C(CH₃)₂-:



5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero termoplástico comprende segmentos representados por las fórmulas siguientes, en las que -SO₃M, siendo M Na o Li:





6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de polímero iónico termoplástico y un plastificante sometido a la extrusión contiene, además, un material de relleno.

5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el material de relleno puede mejorar la resistencia mecánica de la película de polímero obtenida tras la extrusión.

10 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el material de relleno se selecciona a partir de fibras de vidrio, fibras de carbono, nanotubos de carbono, las microfibrillas de celulosa, fibras de alúmina y fibras de poliamida.

9. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el material de relleno es ácido fosfatoantimónico.

Fig. 1

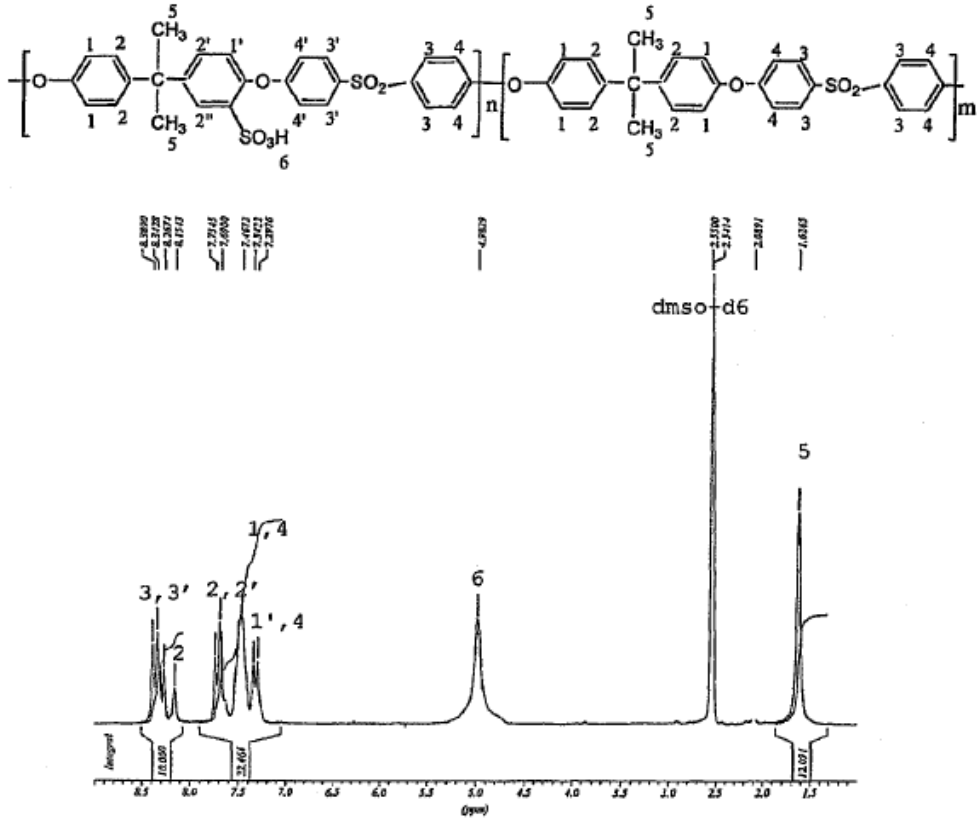


Fig.2

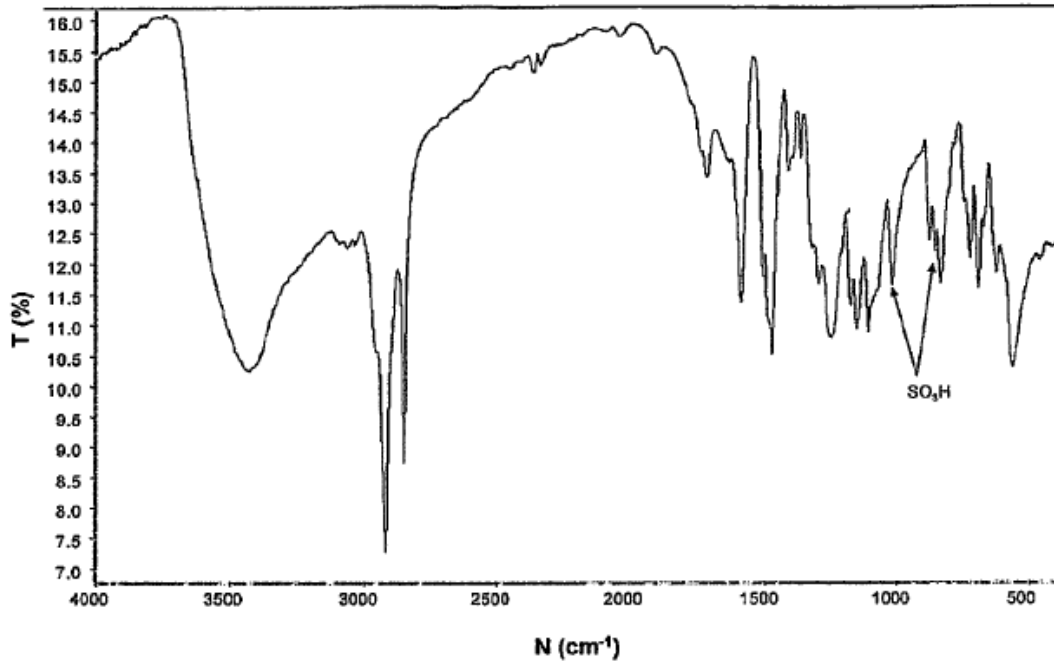


Fig.3

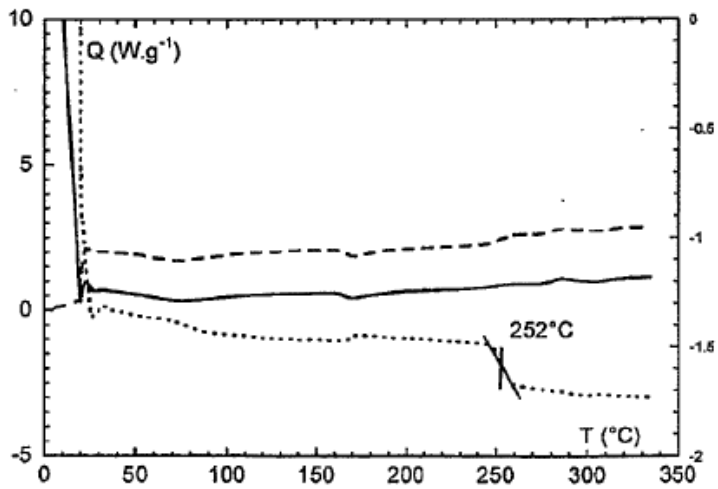


Fig.4

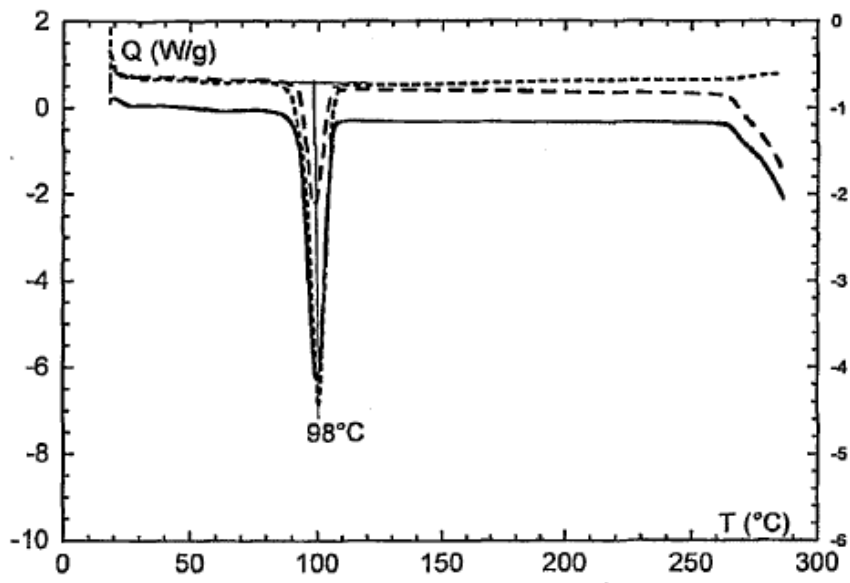


Fig.5

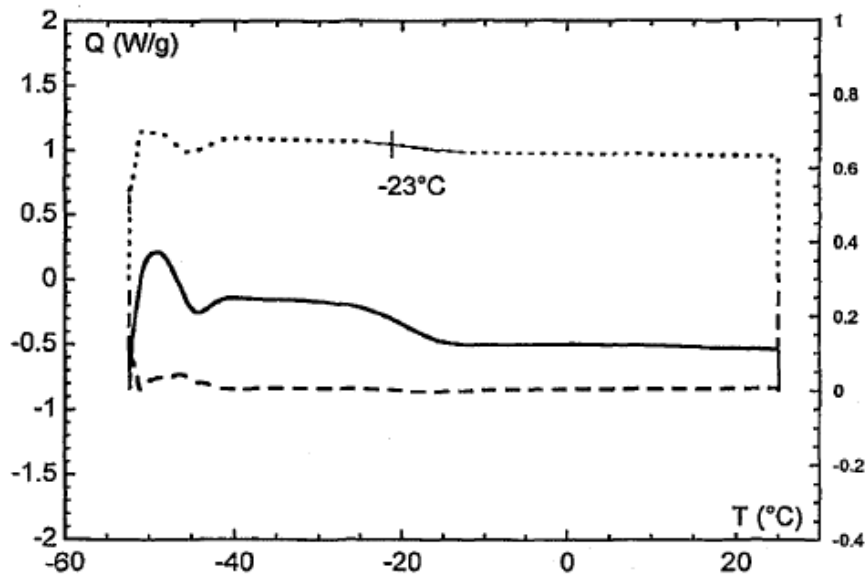


Fig. 6

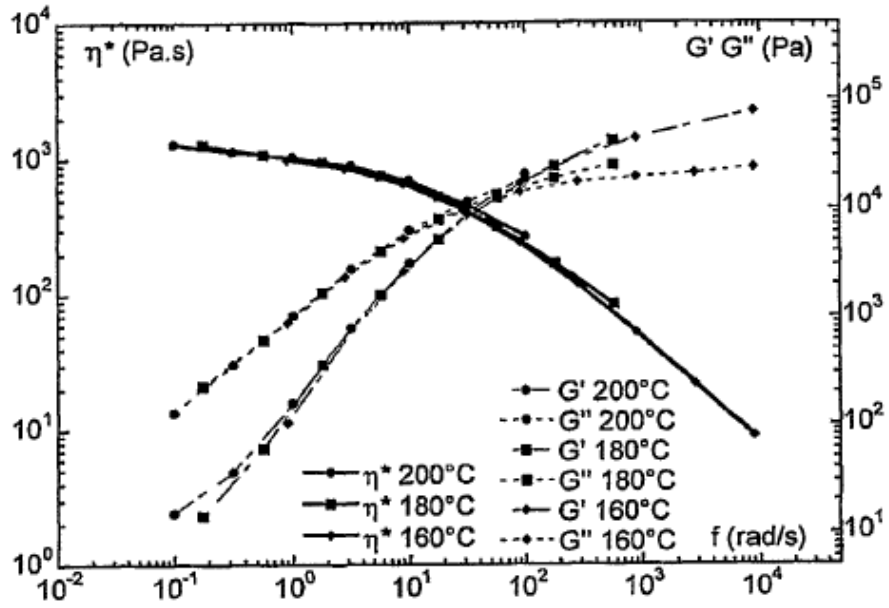


Fig. 7

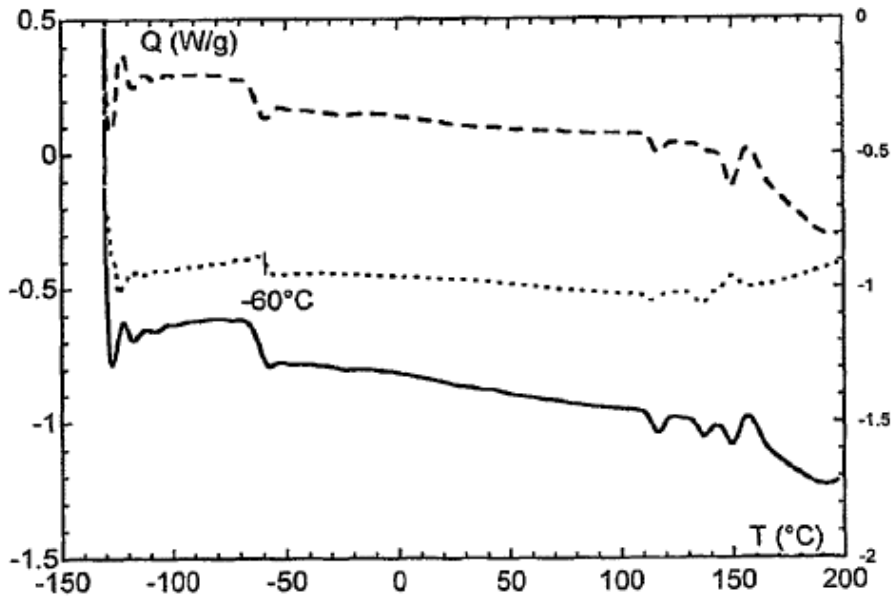


Fig. 8

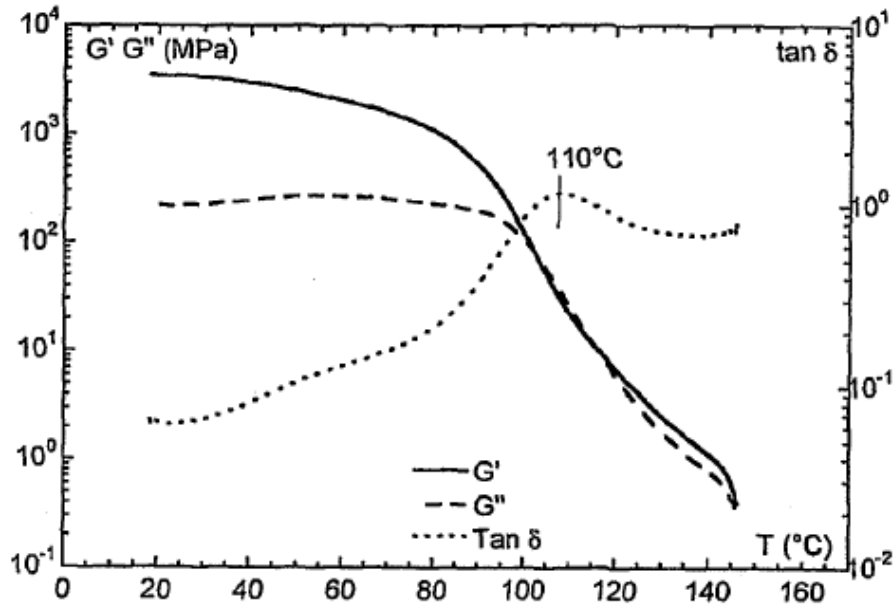


Fig. 9

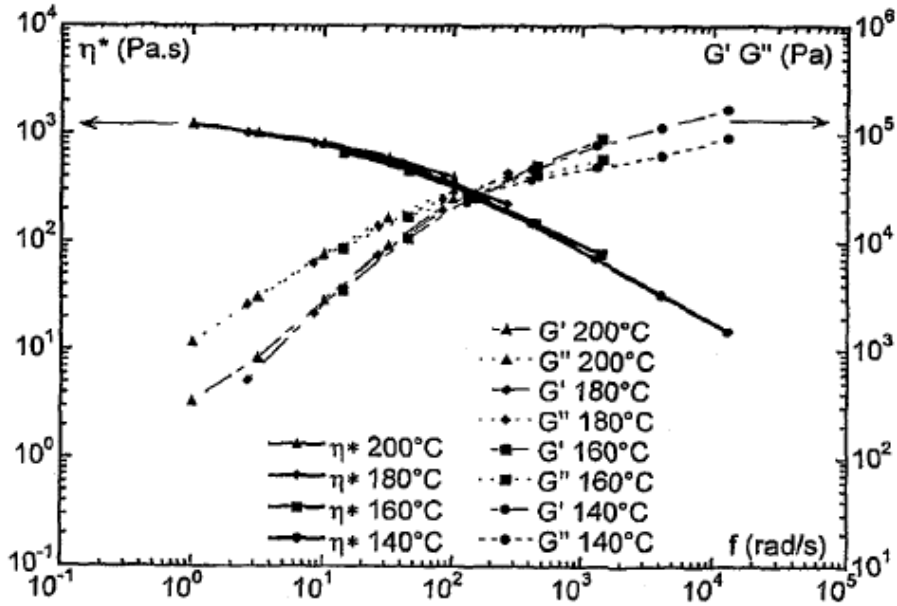


Fig. 10

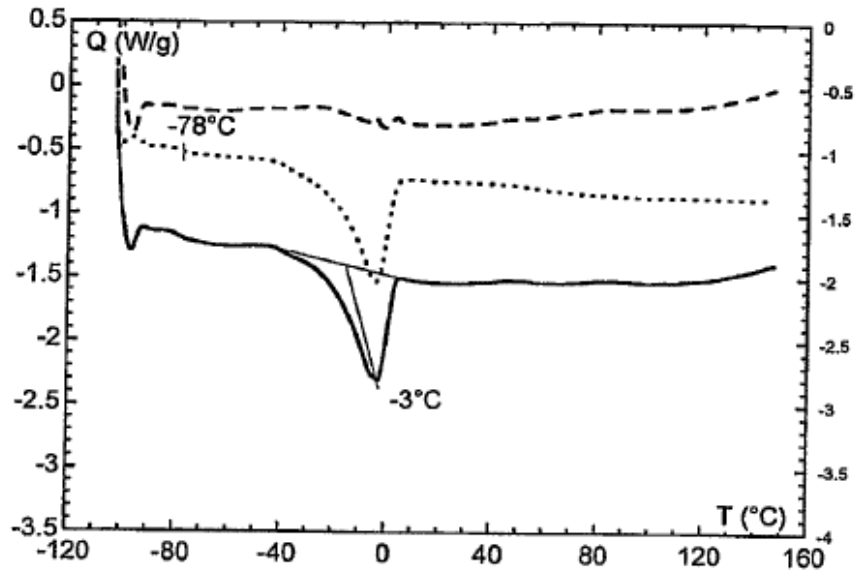


Fig. 12

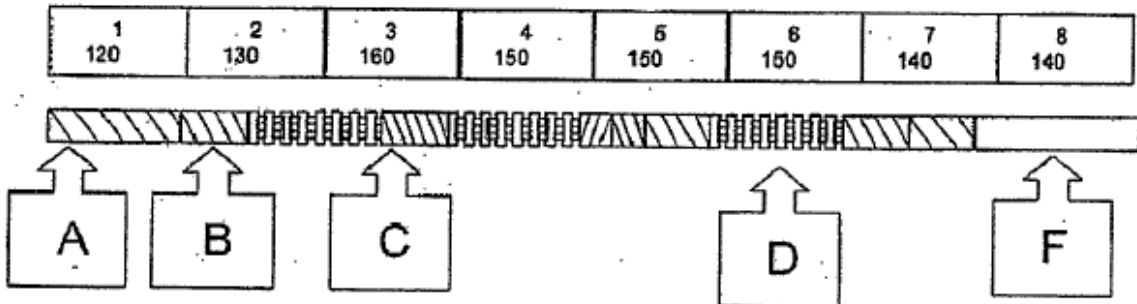


Fig. 11

