

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

(21) **PI 0613741-5 A2**

(22) Data de Depósito: 21/07/2006  
(43) Data da Publicação: 24/01/2012  
(RPI 2142)



(51) *Int.Cl.:*  
C08F 8/36

**(54) Título:** COPOLÍMERO EM BLOCO SULFONADO INSOLÚVEL EM ÁGUA, PROCESSO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS EM BLOCO SULFONADOS INSOLÚVEIS EM ÁGUA, ARTIGO, MEMBRANA PERMEÁVEL SELETIVA, MÉTODO PARA VARIAR AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE UM VAZAMENTO DE FILME DE POLÍMERO, E, COMPOSIÇÃO

**(30) Prioridade Unionista:** 22/07/2005 US 60/701768

**(73) Titular(es):** Kraton Polymers Research B.V

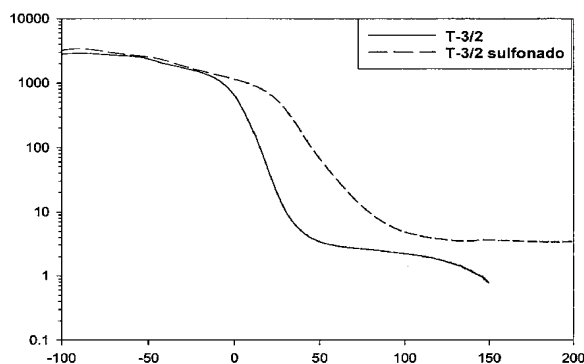
**(72) Inventor(es):** Brian Douglas Mather, Carl Lesley Willis, Dale Lee Handlin, Jr., Scott Russell Trenor

**(74) Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2006064513 de 21/07/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/010039de 25/01/2007

**(57) Resumo:** COPOLÍMERO EM BLOCO SULFONADO INSOLÚVEL EM ÁGUA, PROCESSO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS EM BLOCO SULFONADOS INSOLÚVEIS EM ÁGUA, ARTIGO, MEMBRANA PERMEÁVEL SELETIVA, MÉTODO PARA VARIAR AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE UM VAZAMENTO DE FILME DE POLÍMERO, E, COMPOSIÇÃO. A presente invenção diz respeito a um copolímero em bloco sólido compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos um bloco interior de polímero B em que cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, e em que os blocos A e B não contêm nenhum nível significativo de insaturação olefínica. Preferivelmente, cada bloco A compreende um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno hidrogenados, (v) monômeros hidrogenados de dienos conjugados com um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos mesmos; e cada bloco B compreende segmentos de um ou mais monômeros aromáticos de vinila polimerizados selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1 -difêniletileno, (vi) 1,2-difêniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados. Também são reivindicados processos para preparar tais copolímeros em bloco, e os vários usos e aplicações finais para tais copolímeros em bloco.



“COPOLÍMERO EM BLOCO SULFONADO INSOLÚVEL EM ÁGUA, PROCESSO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS EM BLOCO SULFONADOS INSOLÚVEIS EM ÁGUA, ARTIGO, MEMBRANA PERMEÁVEL SELETIVA, MÉTODO PARA VARIAR AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE UM VAZAMENTO DE FILME DE POLÍMERO, E, COMPOSIÇÃO”

#### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a copolímeros em bloco sulfonados e aos métodos para preparar tais copolímeros em bloco. Em particular, a presente invenção diz respeito a copolímeros em bloco sulfonados insolúveis em água tendo pelo menos dois blocos finais de polímero que são resistentes à sulfonação e pelo menos um bloco interior de polímero que é suscetível à sulfonação. Além do mais, a presente invenção diz respeito a copolímeros em bloco tendo pelo menos dois blocos finais de polímero que contêm pequena funcionalidade de ácido sulfônico e pelo menos um bloco interior de polímero que contém uma quantidade efetiva de funcionalidade de ácido sulfônico. A presente invenção adicionalmente diz respeito ao uso dos copolímeros em bloco sulfonados inventivos para preparar vários artigos ou uma ou mais partes de vários artigos.

#### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A preparação de copolímeros em bloco estireno dieno (“SBC”) é bem conhecida. Em um método sintético representativo, um composto iniciador é usado para iniciar a polimerização de um monômero. A reação procede naturalmente até que todo o monômero seja consumido, resultando em um homopolímero vivo. A este homopolímero vivo é adicionado um segundo monômero que é quimicamente diferente do primeiro. A extremidade viva do primeiro polímero serve como o local para polimerização contínua, incorporando desta forma o segundo monômero como um bloco distinto no

polímero linear. O copolímero em bloco então crescido é vivo até ser terminado.

A terminação converte a extremidade viva do copolímero em bloco em uma espécie que não se propaga, tornando desta forma o polímero não reativo para um monômero ou agente de copulação. Um polímero então terminado é comumente referido como um copolímero em dibloco. Se o polímero não for terminado, os copolímeros em bloco vivos podem reagir com monômero adicional para formar um copolímero em bloco linear sequencial. Alternativamente, o copolímero em bloco vivo pode ser colocado em contato com agentes multifuncionais comumente referidos como agentes de copulação. A copulação de duas das extremidades vivas juntas resulta em um copolímero em tribloco linear tendo duas vezes o peso molecular do copolímero em dibloco de partida, vivo. A copulação de mais que duas das extremidades vivas juntas resulta em uma arquitetura de copolímero em bloco radial tendo pelo menos três braços. Uma das primeiras patentes em copolímeros em bloco ABA lineares feitos com estireno e butadieno é a patente U.S. No. 3.149.182. Estes polímeros, por sua vez, podem ser hidrogenados para formar copolímeros em bloco mais estáveis, tais como os descritos nas patentes U.S. Nos. 3.595.942 e Re. 27.145. Hidrogenação seletiva para remover as frações  $C=C$  no segmento polidieno de tais polímeros é crítica no prepare de copolímeros em bloco com boa resistência térmica e química, particularmente resistência à degradação oxidativa.

Durante os anos, houve muitas modificações feitas em tais copolímeros em bloco para alterar e melhorar as propriedades. Uma modificação como esta foi sulfonar o copolímero em bloco. Um dos primeiros copolímeros em bloco sulfonados como este é descrito, por exemplo, na patente U.S. No. 3.577.357 por Winkler. O copolímero em bloco resultante foi caracterizado como tendo a configuração geral  $A-B-(B-A)_{1-5}$ , em que cada A é um bloco de polímero monovinil areno sulfonado não elastomérico e

cada B é um bloco de polímero alfa-olefina elastomérico substancialmente saturado, o dito copolímero em bloco sendo sulfonado até um ponto suficiente para fornecer pelo menos 1% em peso de enxofre no polímero total e até um constituinte sulfonado para cada unidade monovinil areno. Os polímeros sulfonados devem ser usados como tal ou devem ser usados na forma de seu ácido, sal de metal alcalino, sal de amônio ou sal de amina. Na patente de Winkler, um copolímero em tribloco poliestireno-poliisopreno hidrogenado-poliestireno foi tratado com um agente de sulfonação compreendendo trióxido de enxofre/fosfato de trietila em 1,2-dicloroetano. Tais copolímeros em bloco

5

10 Apresentaram características de absorção de água que devem ser usadas em membranas de purificação de água e similares.

A sulfonação de copolímeros em bloco estireno-dieno insaturado é descrita em O'Neill et al, patente U.S. No. 3.642.953. Poliestireno-poliisopreno-poliestireno foi sulfonado usando ácido cloro-sulfônico em éter dietílico. Uma vez que a funcionalidade de ácido sulfônico incorporada no polímero promove oxidação e os sítios C=C residuais deixados na espinha dorsal do polímero são propensos à oxidação, estes polímeros tinham utilidade limitada. Da forma estabelecida na coluna 3, linha 38, desta patente: “Os ácidos sulfônicos do copolímero em bloco insaturado

15

20 obtidos por este processo são submetidos a rápida degradação oxidativa em ar, desta forma, eles devem ser manuseados em condições anaeróbicas e/ou estabilizados com antioxidantes até que eles tenham sido moldados da solução na sua forma final e convertidos ao sal mais estável por neutralização ou troca iônica”. Os polímeros em bloco sulfonados, insaturados preparados nos

25

experimentos salientados nos exemplos da patente de O'Neill et al foram vazados na forma de filmes finos. Os filmes apresentaram excessivo intumescimento (até 1.600% em peso de absorção de água) e foram fracos. Embora os filmes fundidos possam ser estabilizados por tratamento com um excesso de base, suas propriedades melhoram um pouco mediante

neutralização (ainda somente 300 a 500 psi (3,45 MPa) (2,07 a 3,45 MPa) de resistência à tração); os filmes na forma de sal de sulfonato foram agora insolúveis não puderam ser remodelados. Similarmente, Makowski et al, patente U.S. No. 3.870.841 inclui exemplos de sulfonação de um copolímero aleatório t-butilestireno/isopreno. Uma vez que estes polímeros sulfonados têm sítios C=C em sua espinha dorsal, não espera-se que eles sejam oxidativamente estáveis na forma de ácido sulfônico também. Tais polímeros foram usados para aplicações que requerem flexibilidade limitada, e não espera-se que tenham propriedades físicas gerais aceitáveis. Um outro copolímero estireno sulfonado/butadieno é descrito na patente U.S. No. 6.110.616, Sheikh-Ali et al, onde um copolímero aleatório tipo SBR é sulfonado.

Uma outra via para preparar copolímeros em bloco sulfonados é descrita em Balas et al, patente U.S. No. 5.239.010, onde um sulfato de acila reage com um copolímero em bloco seletivamente hidrogenado composto de pelo menos um bloco dieno conjugado e um bloco Alquenil areno. Depois da hidrogenação, o copolímero em bloco é modificado atacando grupos funcionais de ácido sulfônico principalmente nos blocos Alquenil areno (blocos A). As propriedades mecânicas podem ser variadas e controladas variando o grau de funcionalização (quantidade de sulfonação) e o grau de neutralização dos grupos de ácido sulfônico para sais sulfonados metálicos.

Em Pottick et al, patente U.S. No. 5.516.831, uma mistura de um óleo de hidrocarboneto alifático e um copolímero em bloco seletivamente hidrogenado funcionalizado ao qual foram enxertados grupos funcionais sulfônicos é descrita. No copolímero em bloco de Pottick et al, substancialmente todos os grupos funcionais sulfônicos são enxertados para o copolímero em bloco no bloco de polímero alquenil areno A, ao contrário do copolímero em bloco dieno conjugado hidrogenado substancialmente completamente B. A neutralização dos grupos ácido para um sal metálico foi

preferida para preparar mistura estendidas em óleo que retinham quantidades substanciais de propriedades mecânicas não estendidas. As misturas de copolímero em bloco foram usadas para adesivos e selantes, como modificadores para lubrificantes, combustíveis e similares.

5                   Recentemente, tem sido dada mais atenção ao uso de copolímeros em bloco sulfonados para células de combustível. Por exemplo, Ehrenberg et al, patente U.S. No. 5.468.574, descreve o uso de uma membrana compreendendo um copolímero de enxerto de estireno sulfonado e butadieno. Nos exemplos, um copolímero em bloco SEBS (isto é, um  
10                   copolímero em tribloco estireno seletivamente hidrogenado/butadieno/estireno) foi sulfonado com trióxido de enxofre até pelo menos 25 por cento em mol com base no número de unidades de estireno no copolímero em bloco. Da forma apresentada na patente, os grupos de ácido sulfônico são todos anexados às unidades de estireno. Os efeitos deletérios do  
15                   intumescimento induzido pela água em tais membranas são discutidos no artigo por J. Won et al, intitulado “Fixation of Nanosized Proton Transport Channels in Membranes”, *Macromoléculas*, 2003, 36, 3228-3234 (8 de abril de 2003). Da forma descrita no artigo *Macromolecules*, uma membrana foi preparada moldando com solvente uma amostra (da Aldrich) de um polímero  
20                   SEBS (Mw cerca de 80.000, 28% em peso de estireno) sulfonado (45 mol% com base no teor de estireno) em vidro. A membrana foi imersa em água e observou-se que ela absorve mais de 70% de seu peso seco em água como uma consequência do intumescimento. A taxa de transporte de metanol através da membrana intumescida com água foi então testada e observou-se  
25                   ser indesejavelmente alta. Este não é um resultado preferido para aplicações em célula de combustível de metanol direto (DMFC) onde segregação de metanol em somente um compartimento da célula é essencial para que o dispositivo gere energia elétrica. Para estas aplicações, “o cruzamento de metanol precisa ser reduzido, mantendo ao mesmo tempo a condutividade de

prótons e resistência mecânica, para melhorar o desempenho da célula de combustível”. Este problema foi superado até certo ponto, da forma descrita no relatório por J. Won et.al, primeiramente vezando um filme de um copolímero em bloco de estireno-dieno, reticulando por radiação o filme (cSBS), e então sulfonando o artigo pré-formado. Embora a reticulação do copolímero em bloco Antes da sulfonação supere o problema de intumescimento excessivo que foi observado quando um polímero S-E/B-S que foi seletivamente sulfonado nos blocos externos foi usado para formar uma membrana, a tecnologia de reticulação é limitada na sua utilidade a artigos finos, transparentes que são prontamente penetrados pela fonte de radiação. Além do mais, sulfonação do artigo reticulado leva tempo e usa um excesso de dicloroetano (DCE). Da forma relatada por J. Won et.al, “O filme cSBS foi intumescido em uma quantidade acima de DCE durante toda a noite. A solução foi aquecida para 50°C e purgada com nitrogênio por 30 minutos. Então a solução de sulfato de acetila (produzida com o procedimento descrito anteriormente) foi adicionada”. “A solução foi agitada por 4 horas nesta temperatura, e então a reação foi terminada pela adição de 2-propanol, resultando em uma membrana reticulada de SBS sulfonado (scSBS)”. A limpeza do artigo sulfonado também foi problemática. “A membrana foi lavada em água fervente e muitas vezes com água gelada. A remoção completa do ácido residual do produto final depois da sulfonação é importante, uma vez que ele pode interferir nas propriedades do produto final.”

Ainda um outro tipo de copolímero em bloco que foi sulfonado no passado são copolímeros em bloco estireno seletivamente hidrogenado/butadieno que têm um bloco interior de distribuição controlada contendo tanto estireno quanto butadieno, ao contrário dos copolímeros em bloco normais que apenas contêm butadieno no bloco interior. Tais copolímeros em bloco são descritos nos pedidos de patente publicados U.S.

Nos. 2003/0176582 e 2005/0137349, bem como pedido de patente publicado PCT WO 2005/03812.

Nos copolímeros em bloco sulfonados descritos anteriormente, invariavelmente os blocos externos (duros) são sulfonados devido à presença de estireno nos blocos externos. Isto significa que mediante exposição à água, hidratação dos domínios duros no material resultará em plastificação dos domínios e significativo amaciamento. Este amaciamento dos domínios duros resulta em uma diminuição acentuada da integridade mecânica de membranas preparadas destes copolímeros em bloco. Assim, existe um risco de que quando expostas à água qualquer estrutura suportada por estes copolímeros em bloco sulfonados da tecnologia anterior não terão resistência suficiente para manter sua forma. Desta maneira, existem limites de como usar um copolímero em bloco como este e limites de suas aplicações de uso final.

São preceituados outros polímeros sulfonados da tecnologia anterior onde os blocos finais e blocos interiores não incluem dienos hidrogenados. A patente U.S. No. 4.505.827 de Rose et al diz respeito a um copolímero em tribloco BAB “dispersável em água” em que os blocos B são blocos hidrofóbicos, tais como alquila ou poli(t-butil estireno) sulfonado e os blocos A são blocos hidrofílicos, tal como poli(vinil tolueno) sulfonado. Um aspecto chave dos polímeros descritos em Rose et al é que eles devem ser “dispersáveis em água”, uma vez que os usos contemplados para o polímero são for lamas de perfuração ou para modificação da viscosidade. Rose et al estabelece na coluna 3, linhas 51 a 52 que o polímero “apresenta capacidades de associação hidrófoba quando disperse em um meio aquoso.” Rose et al. continua a estabelecer nas linha 53 a 56 que “[F] ou propósitos da invenção, um polímero como este é um que, quando misturado com água, a mistura resultante é transparente ou translúcida, e não branco leitoso como no caso de uma dispersão de um polímero insolúvel em água.” O polímero de Rose et al. é dispersável em água, uma vez que os blocos t-butil estireno não são grandes

- tipicamente o copolímero em bloco terá menos que 20 por cento em mol de blocos B, preferivelmente de cerca de 0.1 a cerca de 2 por cento em mol. Além do mais, os blocos finais B igualmente conterão uma quantidade significativa de sulfonação.

5                   A patente U.S. No. 4.492.785 de Valint et al. diz respeito a “polímeros bloco solúveis em água” que são agentes de viscosidade para água. Estes copolímeros em bloco solúveis em água são tantos polímeros dibloco de t-butil estireno/sulfonato de estireno metálico ou polímeros tribloco de t-butil estireno/sulfonato de estireno metálico/t-butil estireno. Ele  
10                   aparece a partir das estruturas e propriedades dado que o bloco interior estireno é 100% sulfonado. Isto resultará no polímero sendo solúvel em água. Adicionalmente, nas estruturas dadas, cada um dos blocos finais compreenderá 0,25 a 7,5 por cento em mol do polímero. Com um bloco interior grande como este que é completamente sulfonado, e tem blocos finais  
15                   relativamente pequenos, os polímeros serão invariavelmente solúveis em água.

                  Nenhuma das referências da tecnologia anterior apontadas anteriormente descreve polímeros sulfonados a base de estireno e/ou t-butil estireno que são em um estado sólido na presença de água e têm tanto altas  
20                   propriedades de transporte de água quanto suficiente resistência à umidade. Desta maneira, o que é necessário uma membrana semipermeável com altas propriedades de transporte de água que mantenha resistência suficiente à umidade para uma ampla variedade de aplicações.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

25                   Descobriu-se recentemente de forma surpreendente que é possível alcançar altas propriedades de transporte de água mantendo ao mesmo tempo resistência à umidade suficiente para uma ampla variedade de aplicações usando copolímeros em bloco sulfonados tendo um ou mais blocos internos que são suscetíveis à sulfonação e blocos externos que são resistentes

à sulfonação. Estes copolímeros em bloco sulfonados saturados da presente invenção apresentam um equilíbrio de propriedades, incluindo transporte de água, resistência à umidade, estabilidade dimensional e processabilidade que foram até então inatingíveis. Descobriu-se que, quando a sulfonação é limitada a um ou mais bloco (s) interno do copolímero em bloco, a hidrofobicidade dos blocos externos é mantida e, desta forma, sua integridade na presença de um centro hidratado ou fase de borracha. O meio pelo qual a sulfonação pode ser direcionada seletivamente para o bloco interno ou interior é, por exemplo, pelo uso de pares de monômeros estirênicos substituídos, tais como para-terc-butilestireno nos blocos externos. O substituinte alquila grande na posição-para no anel de estireno reduz a reatividade do anel para sulfonação, direcionando desta forma a sulfonação para um ou mais dos blocos interno ou interior do polímero.

Uma característica chave dos copolímeros em bloco sulfonados tendo os blocos finais resistentes à sulfonação é que eles podem ser formados em objetos ou artigos sólidos que mantêm seu caráter sólido mesmo na presença de um excesso de água. Um sólido é considerado um material que não escoa pela tensão de seu próprio peso. Os polímeros da presente invenção podem ser vazados em membranas sólidas. Embora estas membranas transportem eficientemente vapor de água, elas são sólidas mesmo na presença de um excesso de água. O caráter sólido destas membranas em água pode ser demonstrado testando sua resistência ao escoamento em tensão de tração ao mesmo tempo em que são submersas em água. Um teste de tração simples de acordo com os métodos salientados em ASTM D412, pode ser realizado na membrana ao mesmo tempo em que ela é submersa em um banho de água; esta medida pode ser tomada como uma medida da resistência à umidade do material. Este teste é proveitosamente empregado em uma membrana que foi equilibrada acima de água. Materiais que apresentam uma resistência à tração a úmido acima de 100 libras por

polegada quadrada de área transversal são sólidos fortes. Com importância, eles são sólidos fortes mesmo na presença de um excesso de água. Claramente, tais materiais não são solúveis em água. Materiais solúveis em água não terão nenhuma resistência mensurável quando avaliados usando o procedimento modificado de ASTM D412 que foi salientado anteriormente. Adicionalmente, tais materiais não são disperses em água. Uma dispersão aquosa do polímero não terá nenhuma resistência mensurável quando testada usando o procedimento modificado de ASTM D412 discutido anteriormente. As membranas do polímero da presente invenção não são solúveis em água e não formam dispersões quando colocadas em contato com um excesso de água. As membranas do polímero recém-descobertas têm boas propriedades de transporte de vapor de água e têm resistência à tração quando equilibradas com água acima de 100 psi (0,69 MPa). Elas são sólidas, mesmo quando úmidas.

Uma característica diferenciada dos copolímeros em bloco da presente invenção que foram seletivamente sulfonados em um bloco interior é que eles podem ser formados em objetos tendo um equilíbrio de propriedades útil até então inatingível, incluindo resistência mesmo quando equilibrados com água, conduta de transporte de vapor de água, estabilidade dimensional, e processabilidade. Os blocos hidrofóbicos e sua posição nas extremidades da cadeia do copolímero em bloco contribuem para a resistência à umidade, estabilidade dimensional e processabilidade destes polímeros e objetos formados a partir deles. O(s) bloco(s) sulfonado(s) posicionado(s) no interior do copolímero permite(m) o transporte de vapor de água efetivo. As propriedades combinadas produzem um material único. Em decorrência do exposto anteriormente, os copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção podem ser utilizados mais efetivamente em uma ampla variedade de usos em que os polímeros sulfonados da tecnologia anterior se mostraram deficientes devido à fraqueza de tais polímeros em água. Observe que

copolímeros em bloco sulfonados que são “solúveis em água” ou “dispersos em água” por sua natureza não teriam resistência à tração suficiente para as aplicações aqui descritas.

Desta forma, a presente invenção a grosso modo compreende copolímeros em bloco sulfonados para formar artigos que são sólidos em água compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero e pelo menos um bloco interior de polímero saturado em que

a. cada bloco final é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco interior é um bloco de polímero saturado suscetível à sulfonação, os ditos blocos final e interior não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

b. cada bloco final independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada bloco interior independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000;

c. os ditos blocos interiores sendo sulfonados até 10 a 100 por cento em mol; e

d. o dito copolímero em bloco sulfonado, quando formado em um artigo, tem uma resistência à tração maior que 100 psi (0,69 MPa) na presença de água de acordo com ASTM D412.

Tipicamente, no copolímero em bloco sulfonado, a porcentagem em mol de blocos finais será suficiente para que o copolímero em bloco seja insolúvel em água e não dispersável em água. No dito copolímero em bloco, a porcentagem em mol dos blocos finais pode ser maior que 15%, preferivelmente maior que 20%. Em outros exemplos, a porcentagem em mol dos blocos finais pode ser maior que 20% e menor que 70%, preferivelmente maior que 20% e menor que 50%. As unidades hidrofóbicas dos blocos finais contribuem para a insolubilidade do copolímero em bloco. Além do mais, se a porcentagem em mol do bloco final

aborda os valores inferiores, hidrofobicidade de todo o copolímero em bloco pode ser ajustada incorporando unidades de monômero hidrofóbico nos blocos interiores, incluindo os blocos A bem como os blocos B.

Por todo o pedido de patente atual com relação à presente invenção, os seguintes termos têm os seguintes significados. “Resistente à sulfonação” significa que pouca, se presente, sulfonação do bloco ocorre. “Suscetível à sulfonação” significa que sulfonação é muito provável de ocorrer nos blocos referenciados. A expressão “resistente à sulfonação” da forma usada com relação à presente invenção com relação aos blocos finais e entende-se que a expressão “suscetível à sulfonação” com relação aos blocos interiores expressam que a sulfonação ocorre principalmente no(s) bloco(s) interior(s) do copolímero de maneira que o grau de sulfonação que ocorre no(s) bloco(s) interior(s), com relação ao grau de sulfonação total do copolímero em bloco, é em todo exemplo, maior que o grau de sulfonação que ocorre nos blocos finais. O grau de sulfonação no bloco(s) interior é pelo menos 85% da sulfonação global total do copolímero em bloco. Em modalidades alternativas, o grau de sulfonação no(s) bloco(s) interior(s) é pelo menos 90% da sulfonação total, com a quantidade preferida nesta modalidade sendo pelo menos 95% da sulfonação total. Em algumas modalidades, os blocos finais podem não apresentam nenhuma sulfonação. Observe que por toda especificação existem discussões com relação aos blocos finais e blocos interiores. Em muitos casos, as estruturas relacionadas aos blocos finais representados por “A” e blocos interiores representados por “B” são usadas. Tais discussões, a menos que de outra forma indicadas, não se destinam a ser limitadas a somente os copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção que contêm blocos finais “A” e blocos interiores “B”, mas são em vez disto destinadas a serem discussões que são representativas de todas as estruturas das modalidades da presente invenção em que blocos finais que são resistentes à sulfonação são representados por blocos “A”, “A1” ou

“A2” e blocos interiores que são suscetíveis à sulfonação são representados por blocos “B”, “B1”, “B2”, “D”, “E” ou “F”. Além do mais, observe que em alguns casos, mais que um bloco interior pode ser suscetível à sulfonação. Nestes casos, os blocos podem ser os mesmos ou eles podem ser diferentes.

- 5                    Além do mais, o termo “não contendo nenhum nível significativo de insaturação” significa que a insaturação da olefina residual do copolímero em bloco é menor que 2,0 miliequivalentes de duplas ligações carbono-carbono por grama de polímero, preferivelmente menor que 0,2 miliequivalentes de duplas ligações carbono-carbono por grama de
- 10                    copolímero em bloco. Isto significa, por exemplo, que para qualquer componente de polímero de dieno conjugado presente no dito copolímero em bloco sulfonado, que tal dieno conjugado deve ser hidrogenado de maneira que pelo menos 90% das duplas ligações sejam reduzidas pela hidrogenação, preferivelmente pelo menos 95% das duplas ligações sejam reduzidas pela
- 15                    hidrogenação, e ainda mais preferivelmente pelo menos 98% das duplas ligações sejam reduzidas pela hidrogenação. Em uma modalidade, a presente invenção compreende a grosso modo copolímeros em bloco sulfonados compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos um bloco interior de polímero B em que
- 20                    a. cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os ditos blocos A e B não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;
- b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular
- 25                    médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada bloco B independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000;
- c. cada bloco A compreendendo um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii)

alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno, (v) monômeros de dienos conjugados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos mesmos polimerizados, em que qualquer um dos segmentos contendo 1,3-ciclodieno ou dienos conjugados polimerizados são subseqüentemente hidrogenados e em que qualquer bloco A compreendendo etileno polimerizado ou polímeros hidrogenados de um dieno conjugado acrílico tem um ponto de fusão maior que 50°C, preferivelmente maior que 80°C;

10 d. cada bloco B compreendendo segmentos de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados;

15 e. em que os ditos blocos B são sulfonados até 10 a 100 por cento em mol, com base nas unidades de monômero de vinila aromático nos ditos blocos B;

20 f. a porcentagem em mol de monômeros de vinila aromático que são monômeros de estireno não substituídos, monômeros de estireno orto-substituídos, monômeros de estireno meta-substituídos, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno e 1,2-difeniletileno em cada bloco B é entre 10 por cento em mol e 100 por cento em mol; e

25 g. o dito copolímero em bloco sulfonado quando formado em um artigo tem uma resistência à tração maior que 100 psi (0,69 MPa) na presença de água de acordo com ASTM D412.

Nesta modalidade, os blocos A também podem conter até 15 por cento em mol de monômeros mencionados para os blocos B. Tais copolímeros em bloco sulfonados desta modalidade podem ser representados

pelas estruturas A-B-A, (A-B-A) $n$ X, (A-B) $n$ X ou misturas dos mesmos, onde  $n$  é um número inteiro de 2 a cerca de 30, X é um resíduo de agente de copulação, e A e B são definidos anteriormente.

Em uma outra modalidade, a presente invenção diz respeito a um copolímero em bloco sulfonado compreendendo os blocos de polímeros A1, A2, B1 e B2, tendo a estrutura (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-B1-B2) $n$ X, (A1-A2-B2-B1) $n$ X, (A2-A1-B1-B2) $n$ X ou (A2-A1-B2-B1) $n$ X, onde  $n$  é um número inteiro de 2 a 30 e X é um resíduo de agente de copulação, e em que:

a. cada bloco A1 e cada bloco A2 é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco B1 e cada bloco B2 é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os ditos blocos A1, A2, B1 e B2 não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

b. cada bloco A1 e cada bloco A2 independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada bloco B1 e B2 independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000;

c. cada bloco A1 é selecionado do grupo que consiste em (i) etileno, e (ii) dienos conjugados polimerizados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação em que os dienos conjugados são subsequentelemente hidrogenados;

d. cada bloco A2 sendo selecionado do grupo que consiste em (i) monômeros estireno para substituídos, e (ii) monômeros 1,3-ciclodieno polimerizados em que os monômeros 1,3-ciclodieno são subsequentelemente hidrogenados;

e. cada B1 bloco compreendendo segmentos de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii)

monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados;

f. cada bloco B2 sendo segmentos hidrogenados, copolimerizados de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos um mono alquênico areno selecionado de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos;

g. cada bloco B1 e cada bloco B2 sendo sulfonado até 10 a 100 por cento em mol; e

h. o dito copolímero em bloco sulfonado quando formado em um artigo tem uma resistência à tração maior que 100 psi (0,69 MPa) na presença de água de acordo com ASTM D412.

Ainda em um outro aspecto, a presente invenção inclui copolímeros em bloco sulfonados também contendo pelo menos um bloco D tendo uma temperatura de transição vítrea menor que 20°C. Um bloco como este compreende um polímero ou copolímero hidrogenado de um dieno conjugado selecionado de isopreno, 1,3-butadieno e misturas dos mesmos tendo um teor de vinila antes da hidrogenação entre 20 e 80 por cento em mol e um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 50.000. Um outro bloco D pode compreender um polímero de um monômero de acrilato ou um polímero de silicone tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 50.000. Um outro bloco D pode ser isobutileno polimerizado tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 50.000. Nesta modalidade, a presente invenção inclui um copolímero em bloco sulfonado tendo a configuração geral A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, (A-D-B)<sub>n</sub>X, (A-B-D)<sub>n</sub>X, ou misturas dos mesmos, onde n é um número inteiro de 2 a cerca de 30, e X é resíduo de agente de copulação em que:

a. cada bloco A e cada bloco D é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os ditos blocos A, B e D não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

5                    b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000, cada bloco D independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 50.000 e cada bloco B independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000;

10                    c. cada bloco A compreende um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno, (v) monômeros de dienos conjugados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos mesmos polimerizados, em que qualquer  
15                    um dos segmentos contendo 1,3-ciclodieno ou dienos conjugados polimerizados são subsequentelemente hidrogenados;

                      d. cada bloco B compreende segmentos de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno  
20                    não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados;

                      e. cada bloco D compreende polímeros tendo uma  
25                    temperatura de transição vítrea menor que 20°C e um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 50.000, o dito bloco D sendo selecionado do grupo que consiste em (i) um dieno conjugado polimerizado ou copolimerizado selecionado de isopreno, 1,3-butadieno tendo um teor de vinila antes da hidrogenação entre 20 e 80 por cento em mol, (ii) um

monômero de acrilato polimerizado, (iii) silicone polimerizado, (iv) isobutileno polimerizado e (v) misturas dos mesmos, em que qualquer um dos segmentos contendo 1,3-butadieno ou isopreno polimerizados são subseqüentemente hidrogenados, e tem uma temperatura de transição vítrea menor que 20°C.;

f. em que os ditos blocos B são sulfonados até 10 a 100 por cento em mol, com base nas unidades de monômero de vinila aromático nos ditos blocos B;

g. a porcentagem em mol de monômeros de vinila aromático que são monômeros de estireno não substituídos, monômeros de estireno orto-substituídos, monômeros de estireno meta-substituídos, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno e 1,2-difeniletileno em cada bloco B sendo entre 10 por cento em mol e 100 por cento em mol; e

h. o dito copolímero em bloco sulfonado quando formado em um artigo tem uma resistência à tração maior que 100 psi (0,69 MPa) na presença de água de acordo com ASTM D412.

Em uma alternativa adicional desta modalidade, a presente invenção inclui copolímeros em bloco sulfonados que têm mais que um bloco D e em que o segundo bloco D é polímero de monômero de acrilato polimerizado ou silicone polimerizado.

Em uma modalidade adicional, a presente invenção inclui copolímeros em bloco para formar artigos que são sólidos em água compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos um bloco interior de polímero B em que:

a. cada bloco A é um bloco de polímero não contendo essencialmente nenhum grupos funcionais ácido sulfônico ou sulfonato e cada bloco B é um bloco de polímero contendo 10 a 100 por cento em mol de grupos funcionais ácido sulfônico ou sulfonato com base no número de unidades de monômero do bloco B, os ditos blocos A e B não contendo

nenhum nível significativo de insaturação olefínica; e

b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada bloco B independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, os monômeros compreendendo o bloco B diretamente anterior são monômeros funcionais sulfônicos. Em uma modalidade preferida, os monômeros são selecionados do grupo que consiste em p-estirenoossulfonato de sódio, p-estirenoossulfonato de lítio, pestirenoossulfonato de potássio, pestirenoossulfonato de amônio, pestirenoossulfonato de amina, pestirenoossulfonato de etila, meta-alilsulfonato de sódio, alilsulfonato de sódio, vinilsulfonato de sódio e misturas dos mesmos.

Ainda em um aspecto adicional, a presente invenção diz respeito a copolímeros em bloco sulfonados em que uma porção dos grupos funcionais sulfônicos foi neutralizada com um composto metálico ionizável para formar sais metálicos.

Ainda uma modalidade adicional da presente invenção compreende um copolímero em bloco sulfonado compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero A, pelo menos um bloco interior de polímeros E, e pelo menos um bloco interior de polímero F, tendo a estrutura A-E-F-E-A, A-F-E-F-A,  $(AF-E)_nX$  ou  $(A-E-F)_nX$ , onde n é um número inteiro de 2 a 30 e X é um resíduo de agente de copulação, e em que:

a. cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada E e F bloco é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os ditos blocos A, E e F não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada E e F bloco

independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000;

c. cada bloco A compreende um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii) 5 alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno, (v) monômeros de dienos conjugados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos mesmos polimerizados, em que qualquer um dos segmentos contendo 1,3-ciclodieno ou dienos conjugados 10 polimerizados são subseqüentemente hidrogenados;

d. cada F bloco compreendendo segmentos de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1- 15 difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados;

e. cada E bloco é um bloco copolimerizado hidrogenado de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos um mono alquenil areno selecionado de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de 20 estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos;

f. em que os ditos blocos E e F são sulfonados até 10 a 100 por cento em mol, com base nas unidades de monômero de vinila aromático 25 nso ditos blocos E e F; e

g. o dito copolímero em bloco sulfonado quando formado em um artigo tem uma resistência à tração maior que 100 psi (0,69 MPa) na presença de água de acordo com ASTM D412.

Em uma alternativa preferida a esta modalidade, o bloco A é

um bloco de polímero de para-terc-butilestireno, o F bloco é um bloco de polímero de estireno não substituído, e o bloco E é um bloco de copolímero de 1,3-butadieno hidrogenado e estireno não substituído.

Os requerentes também reivindicam como sua invenção  
5 processos para preparar os copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção. Um dos processos para preparar os copolímeros em bloco sulfonados compreende reagir um copolímero em bloco com um reagente de sulfonação que seletivamente sulfona os blocos B de um copolímero em bloco compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos  
10 um bloco interior de polímero B em que:

a. cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os ditos blocos A e B não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

15 b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada bloco B independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000, em que a porcentagem em mol dos blocos finais A é 20 a 50 por cento;

20 c. os ditos blocos B são sulfonados até 10 a 100 por cento em mol; e

d. o dito copolímero em bloco sulfonado tendo uma resistência à tração maior que 100 psi (0,69 MPa) na presença de água de acordo com ASTM D412.

25 Um outro processo compreende preparar copolímeros em bloco sulfonados para formar artigos que são sólidos em água tendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos um bloco interior de polímero B, o processo compreendendo sulfonar o dito bloco interior B até que o dito bloco B seja substancialmente sulfonado, e em que:

a. cada dito bloco A é outro senão somente polímeros de etileno ou somente polímeros hidrogenados de dienos conjugados;

b. em que o dito copolímero em bloco é insolúvel em água; e

5 c. em que os ditos blocos finais A não têm essencialmente nenhum monômeros sulfonados.

Em uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, o agente de sulfonação utilizado é um sulfato de acila, e em uma modalidade alternativa particularmente preferida, o agente de sulfonação utilizado é trióxido de enxofre.

10 Qualquer número de moléculas precursoras pode ser utilizado na preparação dos copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção. Em uma modalidade preferida da presente invenção, o copolímero em bloco precursor, antes da hidrogenação, tem a configuração geral A-B-A, (A-B-A)<sub>n</sub>X, (A-B)<sub>n</sub>X, A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, (A-D-B)<sub>n</sub>X, (A-B-D)<sub>n</sub>X ou  
15 misturas dos mesmos, onde n é um número inteiro de 2 a cerca de 30, e X é um resíduo de agente de copulação e em que:

a. cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação, cada bloco D é um bloco de polímero resistente à sulfonação, e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os ditos blocos  
20 A, D e B não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000, cada bloco D independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 50.000, e cada bloco B independentemente tendo um peso molecular  
25 médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000;

c. cada bloco A compreende um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno, (v) monômeros de dienos conjugados tendo um teor de vinila menor que 35

porcento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos mesmos polimerizados;

d. cada bloco B compreende segmentos de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados;

e. cada bloco D compreende polímeros tendo uma temperatura de transição vítrea menor que 20°C e um peso molecular médio entre cerca de 1000 e cerca de 50.000, o dito bloco D sendo selecionado do grupo que consiste em (i) um dieno conjugado polimerizado ou copolimerizado selecionado de isopreno, 1,3-butadieno tendo um teor de vinila antes da hidrogenação entre 20 e 80 por cento em mol, (ii) um monômero de acrilato polimerizado, (iii) silicone polimerizado, (iv) isobutileno polimerizado e (v) misturas dos mesmos, em que qualquer um dos segmentos contendo 1,3-butadieno ou isopreno polimerizados são subsequentelemente hidrogenados; e

f. a porcentagem em mol de monômeros de vinila aromático que são monômeros de estireno não substituídos, monômeros de estireno orto-substituídos, monômeros de estireno meta-substituídos, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno e 1,2-difeniletileno em cada bloco B é entre 10 por cento em mol e 100 por cento em mol.

Em uma outra modalidade preferida da presente invenção, o copolímero em bloco precursor, antes da hidrogenação, tem a configuração geral (A1-B1-B2), (A1-B2-B1) $n$ X, (A2-B1-B2) $n$ X, (A2-B2-B1) $n$ X, (A1-A2-B1) $n$ X, (A1-A2-B2), (A2-A1-B1), (A2-A1-B2) $n$ X, (A1-A2-B 1-B2) $n$ X, (A1-A2-B2-B 1) $n$ X, (A2-A1-B 1-B2) $n$ X ou (A2-A1-B2-B 1) $n$ X, onde  $n$  é um número inteiro de 2 a 30 e X é um resíduo de agente de copulação, e em que:

a. cada bloco A1 e cada bloco A2 é um bloco de polímero

resistente à sulfonação e cada B1 e cada B2 bloco é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os ditos blocos A1, A2, B1 e B2 não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

5                   b. cada bloco A1 e cada bloco A2 independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada B1 e B2 bloco independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000;

10                   c. cada bloco A1 é selecionado do grupo que consiste em (i) etileno, e (ii) dienos conjugados polimerizados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação;

                  d. cada bloco A2 sendo selecionado do grupo que consiste em (i) monômeros de estireno para-substituídos, e (ii) monômeros 1,3-ciclodieno polimerizados;

15                   e. cada bloco B1 compreendendo segmentos de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados;

20                   f. cada bloco B2 sendo segmentos polimerizados de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos um mono alquenil areno selecionado de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas  
25 dos mesmos; e

                  g. cada bloco B1 e cada bloco B2 é sulfonado até 10 a 100 por cento em mol.

Ainda uma outra classe de precursores inclui os da configuração geral A-E-F-E-A ou (A-E-F) $n$ X, onde  $n$  é um número inteiro de

2 a 30 e X é um resíduo de agente de copulação, e em que:

a. cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco E e F é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os ditos blocos A, E e F não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada bloco E e F independentemente tendo um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000;

c. cada bloco A sendo selecionado do grupo que consiste em (i) monômeros de estireno para-substituídos polimerizados;

d. cada bloco F compreendendo segmentos de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados;

e. cada bloco E é um bloco polimerizado de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos um mono alquenil areno selecionado de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômero ortosubstituído estirenos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos; e

f. em que os ditos blocos E e F são sulfonados até 10 a 100 por cento em mol, com base nas unidades de monômero de vinila aromático nos ditos blocos E e F.

Os versados na tecnologia perceberão que as estruturas notadas anteriormente listadas não se destinam necessariamente a serem uma lista exaustiva de precursores possíveis para preparar os copolímeros em

bloco da presente invenção. Os precursores anteriores podem ser usados como os materiais de partida no processo para preparar os copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção utilizando o processo apresentado anteriormente bem como qualquer outro processo que é prontamente  
5 disponível na tecnologia desde que o produto final atenda as necessidades da presente invenção. Estas necessidades incluem que o copolímero em bloco sulfonado seja um sólido na presença de água, o bloco(s) interior contenha um ou mais grupos funcionais sulfônicos depois da sulfonação e o copolímero em bloco sulfonado quando formado em um artigo tenha uma resistência à tração  
10 maior que 100 psi (0,69 MPa) na presença de água de acordo com ASTM D412.

Ainda em um outro aspecto, a presente invenção compreende um artigo formado pelo menos em parte a partir de uma composição compreendendo o copolímero em bloco sulfonado inventivo. Em particular, a  
15 presente invenção contempla artigos, tais como, por exemplo, células de combustível, membranas de troca de próton para células de combustível, dispersões de partículas de carbono impregnadas com metal em cimento de polímero sulfonado para uso em uma montagem de eletrodo, incluindo conjuntos de eletrodo para células de combustível, tecidos, tecidos revestidos,  
20 suprimentos e dispositivos cirúrgicos, membranas de filtração, membranas de condicionamento de ar, membranas de recuperação de calor, membranas de dessalinização, adesivos, artigos de higiene pessoal, artigos superabsorventes, aglutinantes para superabsorventes e revestimentos anti-sujeira. Exemplos específicos de tais artigos incluem, mas sem limitações, membranas de  
25 permeabilidade seletiva formadas em parte de uma composição compreendendo o copolímero em bloco sulfonado. Outros usos incluem fibras, tubos, tecidos, folhas, revestimentos para panos tecidos e não tecidos e laminados. Aplicações específicas incluem, mas sem limitações, peças de vestuário e luvas de proteção respiráveis para primeiros socorristas,

bombeiros, trabalhadores de áreas químicas e biológicas, trabalhadores da agricultura, funcionários médicos e pessoal militar envolvido no manuseio de materiais potencialmente perigosos; Peças de vestuário de esportes e recreação; acampamento; membranas seletivas para indústria, aplicações 5 médicas e purificação da água; e sistemas que evitam o aparecimento de umidade dentro das paredes e entre o chão e a fundação de uma casa. Outras aplicações específicas são na higiene pessoal, incluindo uso como superabsorventes ou aglutinantes para superabsorventes em fraldas ou produtos para incontinência. Ainda outras aplicações específicas incluem 10 revestimentos marinhos e revestimentos anti-sujeira em geral. Ainda outras aplicações incluem revestimentos para membranas, tais como revestimentos em membranas de dessalinização de polissulfona.

Ainda em um outro aspecto, a presente invenção inclui uma célula de combustível que incorpora uma ou mais membranas feitas dos 15 copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção. Mais especificamente, a presente invenção inclui uma célula de combustível compreendendo:

- a. uma membrana feita do copolímero em bloco sulfonado;
- b. primeiro e segundo eletrodos opostos em contato com a dita 20 membrana;
- c. meios para fornecer um combustível para o primeiro dito eletrodo; e
- d. meios para permitir que um oxidante entre em contato com o dito segundo eletrodo.

25 Sem desejar estar limitado a uma teoria particular, os inventores acreditam que a significância da presente invenção depende de duas características estruturais dos copolímeros em bloco: 1) as notáveis diferenças de polaridade entre os blocos externos A e os blocos interiores B regulam a física a) da separação de fases dos blocos dos copolímeros, b) de

transporte de água através das membranas, e c) das propriedades da barreira destes polímeros para espécies a não ser água e prótons; e 2) a resistência e estabilidade dimensional de materiais preparados a partir destes polímeros depende dos blocos A tendo nenhuma ou muito pouca funcionalidade. A

5 polaridade dos blocos B interiores deriva da sulfonação das frações de vinila aromático acorrentadas nos segmentos do bloco interior B. Na fase sólida, estas espécies de ácido sulfônico aromático (centros  $-SO_3H$ ) são automontadas em uma fase polar contínua que é extremamente hidrofílica. Esta fase produz um caminho pronto para que prótons ou água passem de um

10 lado da membrana para o outro. Quanto maior a densidade de sítios  $-SO_3H$  nesta fase (mol de  $-SO_3H/g$  de copolímero em bloco), mais rápido o transporte de moléculas de água através do material compósito. Esses caminhos podem ser considerados canais de íon ou água separados por microfases que têm aproximadamente de dez a alguns milhares de angstroms

15 de largura. Neste material de múltiplas fases, estes canais são limitados por uma fase hidrofóbica apolar, que é composta dos blocos hidrofóbicos A do copolímero. Uma vez que os blocos A contêm nenhum ou muito poucos centros reativos, depois da sulfonação os blocos A têm nenhuma ou muito pouca funcionalidade de ácido sulfônico. Em decorrência e ao contrário dos

20 blocos interiores B, os blocos A são muito resistentes à permeação por água ou espécies protônicas. As propriedades da fase do bloco A do material multifásico não são prontamente afetadas pela adição de materiais protônicos ou água. Por este motivo, a fase do bloco A apolar do material copolímero é não é significativamente enfraquecida pela adição de água. Por exemplo com

25 relação a uma modalidade da presente invenção, uma vez que cada bloco interior B é quimicamente anexado a dois segmentos do bloco externo A, o material compósito multifásico tem resistência substancial igualmente no estado úmido. De fato, uma comparação da resistência de um filme ou membrana preparada a partir de um copolímero em bloco sulfonado

seletivamente testado enquanto úmido em função de sua resistência quando testado enquanto seco é uma boa medida da ausência (ou quase ausência) de funcionalidade no bloco A do copolímero; a resistência à umidade deve ser pelo menos mais que 30% da resistência da amostra seca.

5                    Além do mais, o fase hidrofóbica apolar pode ser contínua produzindo uma estrutura multifase co-contínua. Quando este é o caso, a resistência desta fase e sua resistência ao intumescimento na presença de água controlam e limitam o nível de intumescimento que pode ocorrer na fase hidrofílica. Desta maneira, a estabilidade dimensional da parte fabricada é  
10 controlada. Mesmo se a fase do bloco A hidrofóbica for dispersa, a resistência desta fase limita o intumescimento da fase hidrofílica ao limite definido pela capacidade de extensão dos blocos B sulfonados em água. Uma vez que as extremidades dos blocos B são presas aos blocos A que não são plastificados pela água, eles podem somente intumescer até o ponto definido por seu  
15 comprimento de cadeia.

Intumescimento não pode sobrepor a resistência da ligação química que mantém os blocos A e B (blocos externo e interior) juntos.

As propriedades do material - dureza, resistência, rigidez, e resistência à temperatura - de compósitos preparados a partir destes  
20 copolímeros em bloco serão fortemente afetadas pela natureza do polímero(s) do bloco A e a continuidade, ou falta deste, da fase hidrofóbica. Por outro lado, as propriedades de transporte de água e próton, elasticidade, flexibilidade, e tenacidade destes materiais serão fortemente afetadas pela natureza do polímero ou copolímero do bloco B do material multifase.  
25 Dependendo da escolha do(s) monômero(s) usado no preparo do segmento interior do copolímero em bloco, o copolímero em bloco seletivamente sulfonado pode produzir um material muito elástico e macio, ou um material muito rígido, mas compacto pode ser formado. Uma vez que água age para plastificar as interações das frações sulfonadas na fase hidrofílica, a adição de

água a estes compósitos tenderá a amaciá-los — para torná-los menos compactos. As propriedades de barreira destes materiais são afetadas pelas propriedades tanto da fase hidrofílica quanto da hidrofóbica do compósito. A permeação de gases apolares e líquidos apolares é consideravelmente restrita

5 pela alta polaridade e energia coesiva da fase hidrofílica. Também, a fase hidrofílica deve ser contínua ou co-contínua. A fase hidrofóbica opcionalmente pode não ser contínua em cujo caso não existe continuidade para a passagem de moléculas através da fase apolar. Quando a fase hidrofóbica é co-contínua com os canais iônicos, a densidade (sólido não

10 poroso) da fase hidrofóbica impede a difusão de moléculas através da fase do material.

Copolímeros em bloco tendo segmentos externos resistentes à sulfonação, blocos A, e segmentos interiores suscetíveis à sulfonação, blocos B saturados, podem ser seletivamente sulfonados para produzir materiais

15 tendo uma estrutura de duas fases única. Uma consequência desta estrutura é que polímeros não reticulados tendo um equilíbrio único de propriedades úteis - boa estabilidade dimensional, surpreendentes taxas de transporte de água, e surpreendente resistência na presença de água — podem ser formados. O equilíbrio específico de propriedades necessárias para uma aplicação

20 particular pode ser coordenado ajustando a natureza ou dimensões dos blocos A e B do copolímero, o nível de sulfonação do polímero, o linearidade ou grau de ramificação no polímero iniciador antes da sulfonação, e a quantidade de neutralização, se presente, dos sítios  $\text{-SO}_3\text{H}$ . A necessidade de materiais tendo estes tipos de propriedades é enorme. Muitas aplicações para filmes,

25 membranas, fibras incluindo fibras de não tecido, revestimentos, adesivos, artigos moldados e similares foram identificados. O uso destes artigos para fornecer proteção contra agentes químicos e biológicos, para purificar correntes aquosas, para proteger contra crescimento fúngico e microbiano, para permitir resfriamento evaporativo ou transporte de água (particularmente

de suor) para uma superfície, para melhorar a absorção de energia radiante quando úmido, e para absorver água são previstas. A extensão da utilidade desta invenção, desta forma, parece ser grande.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

5                    Figura 1 mostra uma comparação do módulo de armazenamento da amostra T-3 antes e depois da sulfonação. Esta figura mostra que o ponto médio da transição de vidro para borracha,  $T_g$ , do bloco interior do S/EB move de aproximadamente 15°C para aproximadamente 50°C.

10                    Figura 2 mostra um aumento similar na  $T_g$  do bloco interior da amostra T-2. Estes aumentos demonstram que em ambas as amostras o bloco interior é sulfonado a um grau que resulta em uma mudança significativa nas propriedades físicas da amostra.

15                    Figura 3 mostra a estrutura de molde de filmes de: (esquerda) 90/10 tolueno/metanol, (centro) 80/20 THF/tolueno, e (direita) 50/50 THF/tolueno da forma convertida em imagem com AFM.

                    Figura 4 apresenta gráficos DSC que mostram diferenças na fusão da água como uma função das soluções de vazamento.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

20                    Os polímeros base necessários para preparar o ácido sulfônico contendo os copolímeros em bloco da presente invenção podem ser preparados por inúmeros processos, incluindo polimerização aniônica, polimerização aniônica moderada, polimerização catiônica, polimerização de Ziegler-Nafta, e polimerização de radicais livres vivos ou estáveis.

25                    Polimerização aniônica é descrita a seguir na descrição detalhada, e nas patentes referenciadas. Processos de polimerização aniônica moderada para preparar copolímeros em bloco estirênicos foram descritos, por exemplo, nas patentes U.S. Nos. 6.391.981, 6.455.651 e 6.492.469, cada uma aqui incorporada como referência. Processos de polimerização catiônica para

preparar copolímeros em bloco são descritos, por exemplo, nas patentes U.S. Nos. 6.515.083 e 4.946.899, cada uma aqui incorporada como referência. Processos de Polimerização viva de Ziegler-Nafta que podem ser usados para preparar copolímeros em bloco foram recentemente revistos por G.W.Coates, P.D.Hustad, e S.Reinartz em *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 2236-2257; uma publicação subsequente por H.Zhang e K. Nomura (*JACS Communications*, 2005) descreve o uso de técnicas vivas de Z-N para preparar copolímeros em bloco estirênicos especificamente. O trabalho extensivo no campo da química de polimerização de radical livre mediada por nitróxido foi revista; ver C.J.Hawker, A.W.Bosman, e E. Harth, *Chemical Reviews*, 101(12), pp. 3661-3688 (2001). Da forma salientada nesta revisão, copolímeros em bloco estirênicos podem ser preparados usando técnicas de radical livre vivo ou estável. Para os polímeros da presente invenção, métodos de polimerização mediados por nitróxido serão os processos de polimerização de radicais livres vivos ou estáveis preferidos.

### 1. Estrutura do Polímero

Um dos aspectos importantes da presente invenção diz respeito à estrutura dos copolímeros em bloco sulfonados. Em uma modalidade, estes copolímeros em bloco preparado pela presente invenção terá pelo menos dois polímeros em bloco finais ou externos A e pelo menos um bloco interior de polímero saturado B em que cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação.

Estruturas preferidas têm a configuração geral A-B-A, (A-B)<sub>n</sub>(A), (A-B-A)<sub>n</sub>, (A-BA)<sub>n</sub>X, (A-B)<sub>n</sub>X, A-B-D-B-A, A-D-B-D-A, (A-D-B)<sub>n</sub>(A), (A-B-D)<sub>n</sub>(A), (A-B-D)<sub>n</sub>X, (A-DB)<sub>n</sub>X ou misturas dos mesmos, onde n é um número inteiro de 2 a cerca de 30, X é resíduo de agente de copulação e A, B e D são da forma definida anteriormente.

Estruturas mais preferidas são tanto as estruturas lineares A-B-A, (A-B)<sub>2</sub>X, (A-B-D)<sub>n</sub>X 2X e (A-DB)<sub>n</sub>X 2X quanto as estruturas radiais (A-

B) $n$ X e (A-D-B) $n$ X onde  $n$  é 3 a 6. Tais copolímeros em bloco são tipicamente preparados por meio de polimerização aniônica, polimerização catiônica ou polimerização de Ziegler-Natta. Preferivelmente, os copolímeros em bloco são preparados por meio de polimerização aniônica. Reconhece-se  
 5 que em qualquer polimerização, a mistura de polímero incluirá uma certa quantidade de copolímero em dibloco A-B, além de qualquer um dos polímeros linear e/ou radial.

Os blocos A são um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a  
 10 18 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno, (v) monômeros de dienos conjugados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos mesmos polimerizados. Se os segmentos forem polímeros de 1,3-ciclodieno ou dienos conjugados, os segmentos serão hidrogenados  
 15 subsequente à polimerização.

Os monômeros de estireno para-substituídos são selecionados de para-metilestireno, para-etilestireno, para-n-propilestireno, para-iso-propilestireno, para-n-butilestireno, para-sec-butilestireno, para-iso-butilestireno, para-t-butilestireno, isômeros de para-decilestireno, isômeros de  
 20 para-dodecilestireno e misturas dos monômeros anteriores. Monômeros de estireno para-substituídos preferidos são para-t-butilestireno e para-metilestireno, com para-t-butilestireno sendo mais preferido. Monômeros podem ser misturas de monômeros, dependendo da fonte particular. Deseja-se que a pureza global dos monômeros de estireno para-substituídos seja pelo  
 25 menos 90% em peso, preferivelmente pelo menos 95% em peso, e ainda mais preferivelmente pelo menos 98% em peso do monômero de estireno para-substituído desejado.

Quando os blocos A são os polímeros de etileno, pode ser útil polimerizar etileno por meio de um processo de Ziegler-Nafta, da forma

preceituada nas referências no artigo revisto por G.W. Coates et. al, citado anteriormente, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. Prefere-se preparar os blocos de etileno usando técnicas de polimerização aniônica preceituadas na patente U.S. No. 3.450.795, cuja descrição está aqui  
5 incorporada pela referência. O peso molecular do bloco para tais blocos de etileno será tipicamente entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000.

Quando os blocos A são polímeros de alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono, tais polímeros são preparados por meio de um processo Ziegler-Nafta, preceituado nas referências no artigo de revisão por G.W.  
10 Coates et. al, da forma citada anteriormente, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. Preferivelmente as alfa olefinas são propileno, butileno, hexano ou octeno, com propileno sendo mais preferido. O peso molecular do bloco para tais blocos de alfa-olefina será tipicamente entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000.

15 Quando os blocos A são polímeros hidrogenados de monômeros 1,3-ciclodieno, tais monômeros são selecionados do grupo que consiste em 1,3-ciclo-hexadieno, 1,3-ciclo-heptadieno e 1,3-ciclooctadieno. Preferivelmente, o ciclodieno monômero é 1,3-ciclo-hexadieno. Polimerização de tais monômeros de ciclodieno é descrita na patente U.S. No.  
20 6.699.941, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. Será necessário hidrogenar os blocos A usando monômeros de ciclodieno, uma vez que blocos de ciclodienos polimerizados não hidrogenados seriam suscetíveis à sulfonação.

Quando os blocos A são polímeros hidrogenados de dienos  
25 acíclicos conjugados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, prefere-se que o dieno conjugado seja 1,3-butadieno. É necessário que o teor de vinila do polímero antes da hidrogenação seja menor que 35 por cento em mol, preferivelmente menor que 30 por cento em mol. Em certas modalidades, o teor de vinila do polímero antes da

hidrogenação será menor que 25 por cento em mol, ainda mais preferivelmente menor que 20 por cento em mol, e mesmo menor que 15 por cento em mol com um dos mais vantajosos teores de vinila do polímero antes da hidrogenação sendo menor que 10 por cento em mol. Desta maneira, os blocos A terão uma estrutura cristalina, similar à do polietileno. Tais estruturas de bloco A são descritas nas patentes U.S. Nos. 3.670.054 e 4.107.236, cujas descrições estão aqui incorporadas como referência.

Os blocos A também podem ser polímeros de ésteres acrílicos ou ésteres metacrílicos. Estes blocos de polímeros podem ser preparados de acordo com os métodos descritos na patente U.S. No. 6.767.976, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. Exemplos específicos de ésteres metacrílicos incluem ésteres de um álcool primário e ácido metacrílico, tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de propila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de hexila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de dodecila, metacrilato de laurila, metacrilato de metoxietila, metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de glicidila, metacrilato de trimetoxissililpropila, metacrilato de trifluormetila, metacrilato de trifluoretila; ésteres de um álcool secundário e ácido metacrílico, tais como metacrilato de isopropila, metacrilato de ciclo-hexila e metacrilato de isobornila; e ésteres de um álcool terciário e ácido metacrílico, tal como metacrilato de terc-butila.

Exemplos específicos do éster acrílico incluem ésteres de um álcool primário e ácido acrílico, tais como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de hexila, acrilato de 2-etilexila, acrilato de dodecila, acrilato de laurila, acrilato de metoxietila, acrilato de dimetilaminoetila, acrilato de dietilaminoetila, acrilato de glicidila, acrilato de trimetoxissililpropila, acrilato de trifluormetila, acrilato de trifluoretila; ésteres de um álcool secundário e ácido acrílico, tais

como acrilato de isopropila, acrilato de ciclo-hexila e acrilato de isobornila; e ésteres de um álcool terciário e ácido acrílico, tal como acrilato de terc-butila. Se necessário, como matéria prima ou matérias prima, um ou mais de outros monômeros polimerizáveis aniônicos podem ser usados juntamente com o éster (met)acrílico na presente invenção. Exemplos do monômero polimerizável aniônico que pode ser opcionalmente usado incluem isopropilacrilamida, e N-terc-butilacrilamida. Além disso, pode-se usar um monômero polimerizável aniônico multifuncional tendo na molécula destas duas ou mais estruturas metacrílicas ou acrílicas, tais como estruturas de ésteres metacrílicos ou estruturas de éster acrílico (por exemplo, diacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de etileno glicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano e trimetacrilato de trimetilolpropano).

Nos processos de polimerização usados para preparar os blocos de polímeros de ésteres acrílicos ou metacrílicos, somente um dos monômeros, por exemplo, o éster (met)acrílico pode ser usado, ou dois ou mais destes podem ser usados em combinação. Quando dois ou mais dos monômeros podem ser usados em combinação, qualquer forma de copolimerização selecionada de aleatória, em bloco, em bloco Afunilado e formas de copolimerização similares pode ser efetuada selecionando condições, tais como uma combinação dos monômeros e o momento da adição dos monômeros ao sistema de polimerização (por exemplo, adição simultânea de dois ou mais monômeros, ou adições separadas em intervalos de um dado tempo).

Os blocos A também podem conter até 15 por cento em mol dos monômeros de vinila aromático mencionados para os blocos B. Em algumas modalidades, os blocos A podem conter até 10 por cento em mol, preferivelmente eles conterão somente até 5 por cento em mol, e

particularmente preferivelmente somente até 2 por cento em mol dos monômeros de vinila aromático mencionados nos blocos B.

Entretanto, nas modalidades mais preferidas, os blocos A não conterão nenhum dos monômeros de vinila mencionados nos blocos B. Desta forma, o nível de sulfonação nos blocos A pode ser de 0 até 15 por cento em mol dos monômeros totais no bloco A. Observe que as faixas podem incluir todas as combinações de por cento em mol listadas nela.

Com relação aos blocos B saturados, cada bloco B compreende segmentos de um ou mais monômeros aromáticos de vinila polimerizados selecionados de monômero de estireno não substituído, monômeros de estireno orto-substituídos, monômeros de estireno meta-substituídos, monômero de alfa-metilestireno, monômero de 1,1-difeniletileno, monômero de 1,2-difeniletileno, e misturas dos mesmos. Além dos monômeros e polímeros observados imediatamente anteriormente, os blocos B também podem compreender um copolímero hidrogenado de tal monômero (s) com um dieno conjugado selecionado de 1,3-butadieno, isopreno e misturas dos mesmos, tendo um teor de vinila entre 20 e 80 por cento em mol. Estes copolímeros com dienos hidrogenados podem ser copolímeros aleatórios, copolímeros afunilados, copolímeros em bloco ou copolímeros de distribuição controlada.

Desta forma, existem duas estruturas preferidas: uma em que os blocos B são hidrogenados e compreendem um copolímero de dienos conjugados e os monômeros de vinila aromático notados neste parágrafo, e uma outra em que os blocos B são monômeros de blocos de estireno não substituído que são saturados em virtude da natureza do monômero e não requerem a etapa de processo adicionada de hidrogenação. Os blocos B tendo uma estrutura de distribuição controlada são descritos no pedido de patente publicado U.S. No. 2003/0176582, cuja descrição está aqui incorporada pela referência. O pedido de patente publicado U.S. No. 2003/0176582 também

descreve a preparação de copolímeros em bloco sulfonados, embora não as estruturas reivindicadas na presente invenção. Os blocos B compreendendo um bloco de estireno são aqui descritos. Em uma modalidade preferida, os blocos B saturados são blocos de estireno não substituídos, uma vez que o polímero então não necessitará de uma etapa de hidrogenação separada.

Além do mais, um outro aspecto da presente invenção é incluir pelo menos um bloco D modificador de impacto tendo uma temperatura de transição vítrea menor que 20°C. Um exemplo como este de um bloco D modificador de impacto compreende um polímero ou copolímero hidrogenado de um dieno conjugado selecionado de isopreno, 1,3-butadieno e misturas dos mesmos tendo um teor de vinila antes da hidrogenação entre 20 e 80 por cento em mol e um peso molecular médio entre 1.000 e 50.000. Um outro exemplo seria um acrilato ou polímero de silicone tendo um peso molecular médio de 1.000 a 50.000. Ainda em um outro exemplo, o bloco D seria um polímero de isobutileno tendo um peso molecular médio de 1.000 a 50.000.

Cada bloco A independentemente tem um peso molecular médio entre cerca de 1.000 e cerca de 60.000 e cada bloco B independentemente tem um peso molecular médio entre cerca de 10.000 e cerca de 300.000. Preferivelmente cada bloco A tem um peso molecular médio entre 2.000 e 50.000, mais preferivelmente entre 3.000 e 40.000 e ainda mais preferivelmente entre 3.000 e 30.000. Preferivelmente cada bloco B tem um peso molecular médio entre 15.000 e 250.000, mais preferivelmente entre 20.000 e 200.000, e ainda mais preferivelmente entre 30.000 e 100.000. Observe que as faixas também podem incluir todas as combinações dos ditos pesos moleculares médios listados anexos. Estes pesos moleculares são mais precisamente determinados por medições de espalhamento de luz e são expressos como peso molecular médio. Preferivelmente, os polímeros sulfonados têm de cerca de 8 por cento em mol a cerca de 80 por cento em mol, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 60

porcento em mol de blocos A, mais preferivelmente mais que 15 por cento em mol de blocos A e ainda mais preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 50 por cento em mol de blocos A.

5 A quantidade relativa de monômeros de vinila aromático que são monômero de estireno não substituído, monômero de estireno orto-substituído, monômero de estireno meta-substituído, monômero de alfa-metilestireno, monômero de 1,1-difeniletileno, e monômero de 1,2-difeniletileno no copolímero em bloco sulfonado é de cerca de 5 a cerca de 90 por cento em mol, preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 85 por cento em  
10 mol. Em modalidades alternativas, a quantidade é de cerca de 10 a cerca de 80 por cento em mol, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 75 por cento em mol, mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 75 por cento em mol, com o mais preferido sendo de cerca de 25 a cerca de 70 por cento em mol. Observe que as faixas podem incluir todas as combinações de por cento em  
15 mol listadas anexas.

Em uma modalidade preferida, como para bloco B saturado a porcentagem em mol de monômeros de vinila aromático que são monômero de estireno não substituído, monômero de estireno orto-substituído, monômero de estireno meta-substituído, monômero de alfa-metilestireno,  
20 monômero de 1,1-difeniletileno, e monômero de 1,2-difeniletileno em cada bloco B é de cerca de 10 a cerca de 100 por cento em mol, preferivelmente de cerca de 25 a cerca de 100 por cento em mol, mais preferivelmente de cerca de 50 a cerca de 100 por cento em mol, ainda mais preferivelmente de cerca de 75 a cerca de 100 por cento em mol e acima de tudo preferivelmente 100  
25 por cento em mol. Observe que as faixas podem incluir todas as combinações de por cento em mol listadas anexas.

Como para o nível de sulfonação, níveis típicos são onde cada bloco B contém um ou mais grupos funcionais sulfônicos. Níveis preferidos de sulfonação são 10 a 100 por cento em mol com base na porcentagem em

mol de monômeros de vinila aromático que são monômero de estireno não substituído, monômero de estireno orto-substituído, monômero de estireno meta-substituído, monômero de alfa-metilestireno, monômero de 1,1-difeniletileno, e monômero de 1,2-difeniletileno em cada bloco B, mais  
5 preferivelmente cerca de 20 a 95 por cento em mol e ainda mais preferivelmente cerca de 30 a 90 por cento em mol. observe que a faixa de sulfonação pode incluir todas as combinações de por cento em mol listadas anexas. O nível de sulfonação é determinado por titulação de uma amostra de polímero seco, que foi re-dissolvida em tetraidrofurano com uma solução  
10 padronizada de NaOH em um solvente misto de álcool e água.

## 2. Processo Aniônico Global para Preparar Polímeros

Com relação ao processo para preparar os polímeros, o processo de polimerização aniônica compreende polimerizar os monômeros adequados na solução com um iniciador de lítio. O solvente usado como o  
15 veículo de polimerização pode ser qualquer hidrocarboneto que não reage com a extremidade da cadeia aniônica viva do polímero de formação, é facilmente manuseado em unidades de polimerização comerciais, e oferece as características de solubilidade apropriadas para o produto polímero. Por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos apolares, que em geral não têm átomos de  
20 hidrogênio ionizáveis, tornam os solventes particularmente adequados. Frequentemente usados são alcanos cíclicos, tais como ciclopentano, ciclohexano, ciclo-heptano e ciclooctano, todos os quais são relativamente apolares. Outros solventes adequados serão conhecidos pelos versados na tecnologia e podem ser selecionados para funcionar efetivamente em um dado  
25 conjunto de condições de processo, com a temperatura de polimerização sendo um dos principais fatores levados em consideração.

Materiais de partida para preparar os copolímeros em bloco da presente invenção incluem os monômeros iniciais apontados anteriormente. Outros materiais de partida importantes para co-polimerizações aniônicas

incluem um ou mais iniciadores de polimerização. Na presente invenção tais incluem, por exemplo, compostos de alquil lítio, tais como s-butil lítio, n-butil lítio, t-butil lítio, amillítio e similares e outros compostos de organo lítio incluindo di-iniciadores, tal como o aduto di-sec-butil lítio de m-diisopropenil benzeno. Outros di-iniciadores como estes são descritos na patente U.S. No. 6.492.469, cada uma aqui incorporada como referência. Dos vários iniciadores de polimerização, s-butil lítio é preferido. O iniciador pode ser usado na mistura de polimerização (incluindo monômeros e solventes) em uma quantidade calculada com base de uma molécula de iniciador por cadeia de polímero desejado. O processo de iniciador de lítio é bem conhecido e está descrito, por exemplo, nas patentes U.S. Nos. 4.039.593 e Re. 27.145, cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência.

As condições de polimerização para preparar os copolímeros em bloco da presente invenção são tipicamente similares às usadas para polimerizações aniônicas em geral. Na presente invenção, polimerização é preferivelmente realizada em uma temperatura de cerca de -30°C a cerca de 150°C, mais preferivelmente cerca de 10°C a cerca de 100°C, e acima de tudo preferivelmente, em vista das limitações industriais, de cerca de 30°C a cerca de 90°C. A polimerização é realizada em uma atmosfera inerte, preferivelmente nitrogênio, e também pode ser realizada mediante pressão na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 10 bars. Esta copolimerização em geral requer menos que cerca de 12 horas, e pode ser realizada em cerca de 5 minutos a cerca de 5 horas, dependendo da temperatura, da concentração dos componentes do monômero, e do peso molecular do polímero que é desejado. Quando dois ou mais dos monômeros são usados em combinação, qualquer forma de copolimerização selecionada de aleatória, em bloco, em bloco Afunilado, em bloco de distribuição controlada, e formas de copolimerização similares pode ser utilizada.

Reconhece-se que o processo de polimerização aniônica pode

ser moderado pela adição de um ácido de Lewis, tais como um alquil alumínio, um alquil magnésio, um alquil zinco ou combinações destes. As influências do ácido de Lewis adicionado no processo de polimerização são 1) abaixar a viscosidade da solução de polímero vivo permitindo um processo que  
5 opera em concentrações de polímero mais altas e assim usa menos solvente, 2) melhorar a estabilidade térmica da extremidade da cadeia de polímero vivo que permite polimerização em temperaturas mais altas e novamente reduzir a viscosidade da de polímero permitindo o uso de menos solvente, e 3) diminuir a taxa de reação que permite polimerização em temperaturas mais altas  
10 embora usando a mesma tecnologia para remover o calor da reação que foi usada no processo de polimerização aniônico padrão. Os benefícios do processamento usando ácidos de Lewis para moderar as técnicas de polimerização aniônica foram descritos nas patentes U.S. Nos. 6.391.981, 6.455.651 e 6.492.469, que estão aqui incorporadas pela referência.  
15 Informação relacionada é descrita nas patentes U.S. Nos. 6.444.767 e 6.686.423, cada uma aqui incorporada como referência. O polímero preparado por um processo de polimerização aniônica moderado como este tem a mesma estrutura que um preparado usando o processo de polimerização aniônica convencional e como tal, este processo pode ser usado no preparo  
20 dos polímeros da presente invenção. Para ácido de Lewis moderado, processos de polimerização aniônica, temperaturas de reação entre 100°C e 150°C são preferidas uma vez que nestas temperaturas é possível levar vantagem de conduzir a reação em concentrações de polímero muito altas. Embora um excesso estequiométrico do ácido de Lewis possa ser usado, na  
25 maioria dos casos não há benefício suficiente no processamento melhorado para justificar o custo adicional do excesso de ácido de Lewis. Prefere-se usar de cerca de 0,1 a cerca de 1 mol de ácido de Lewis por mol de extremidades de cadeia aniônica vivas para alcançar uma melhoria no desempenho do processo com a técnica de polimerização aniônica moderada.

Preparação de polímeros radiais (ramificados) requer uma etapa de pós-polimerização denominada “copulação”. Nas fórmulas radiais anteriores  $n$  é um número inteiro de 2 a cerca de 30, preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 15, e mais preferivelmente de 2 a 6, e  $X$  é o restante ou resíduo e um agente de copulação. Uma variedade de agentes de copulação é conhecida na tecnologia e podem ser usados no preparo dos copolímeros em bloco copulados da presente invenção. Estes incluem, por exemplo, dialoalcenos, haletos de silício, siloxanos, epóxidos multifuncionais, compostos de sílica, ésteres de alcoóis monoídricos com ácidos carboxílicos, (por exemplo, benzoato de metila e adipato de dimetila) e óleos epoxidados. Polímeros em forma de estrela são preparados com agentes de copulação polialquenila descritos, por exemplo, nas patentes U.S. Nos. 3.985.830, 4.391.949 e 4.444.953, bem como na patente canadense No. 716.645, cada uma aqui incorporada como referência. Agentes de copulação polialquenila adequados incluem divinilbenzeno, e preferivelmente *m*-divinilbenzeno. Preferidos são tetra-alcoxissilanos, tais como tetra-metoxissilano (TMOS) e tetra-etoxissilano (TEOS), tri-alcoxissilanos, tais como metiltrimetoxissilano (MTMS), diésteres alifáticos, tais como adipato de dimetila e adipato de dietila, e compostos de epóxi aromáticos de diglicidila, tais como éteres diglicidílicos que derivam da reação de bis-fenil A e epicloroidrina.

### 3. Processo para Preparar Copolímeros em bloco Hidrogenados.

Da forma apontada, em alguns casos - isto é, (1) quando existe um dieno nos blocos B interiores, (2) quando o bloco A é um polímero de um 1,3-ciclodieno, (3) quando existe um modificador de impacto em bloco D e (4) quando o bloco A é um polímero de um dieno conjugado tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol - é necessário hidrogenar seletivamente o copolímero em bloco para remover qualquer insaturação etilênica. Hidrogenação em geral melhora a estabilidade térmica, estabilidade à luz ultravioleta, estabilidade oxidativa e, desta forma, a estabilidade do

polímero final, e reduz qualquer chance de sulfonação do bloco A ou do bloco D.

Hidrogenação pode ser realizada por meio de qualquer um dos vários processos de hidrogenação ou hidrogenação seletiva conhecidos na tecnologia anterior. Por exemplo, tal hidrogenação foi realizada usando métodos, tais como os preceituados, por exemplo, nas patentes U.S. Nos. 3.595.942, 3.634.549, 3.670.054, 3.700.633 e Re. 27.145, cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência. Estes métodos operam para hidrogenar polímeros contendo insaturação etilênica e são baseados na operação de um catalisador adequado. Tal catalisador, ou precursor de catalisador, preferivelmente compreende um metal do grupo VIII, tais como níquel ou cobalto que é combinado com um agente de redução adequado, tal como um alquil alumínio ou hidreto de um metal selecionado dos grupos I-A, II-A e III-B dos elementos da tabela periódica, particularmente lítio, magnésio ou alumínio. Esta preparação pode ser realizada em um solvente ou diluente adequado em uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 80°C. Outros catalisadores que são usados incluem sistemas de catalisadores a base de titânio.

Hidrogenação pode ser realizada em condições tais que pelo menos cerca de 90 por cento das duplas ligações do dieno conjugado tenham sido reduzidas, e entre zero e 10 por cento das duplas ligações de areno tenham sido reduzidas. Faixas preferidas são pelo menos cerca de 95 por cento das duplas ligações do dieno conjugado reduzidas, e mais preferivelmente cerca de 98 por cento das duplas ligações do dieno conjugado são reduzidas.

Uma vez que a hidrogenação é completa, é preferível oxidar e extrair o catalisador agitando com a solução de polímero uma quantidade relativamente grande de ácido aquoso (preferivelmente 1 a 30 por cento em peso de ácido), em uma razão de volume de cerca de 0,5 partes de ácido aquoso para 1 parte de solução de polímero. A natureza do ácido não é crítica.

Ácidos adequados incluem ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácidos orgânicos. Esta agitação continuou a cerca de 50°C por cerca de 30 a cerca de 60 minutos ao borrifando ao mesmo tempo uma mistura de oxigênio em nitrogênio. Deve-se ter cuidado nesta etapa para evitar a formação de uma mistura explosiva de oxigênio e hidrocarbonetos.

#### 4. Processo para Preparar Polímeros Sulfonados

Uma vez que o polímero é polimerizado e, se necessário, hidrogenado, ele será sulfonado usando um agente de sulfonação por processos conhecidos na tecnologia, tais como os preceituados nas patentes U.S. Nos. 3.577.357, 5.239.010 e 5.516.831, cada uma aqui incorporada como referência. Um processo usa sulfatos de acila. Sulfatos de acila são conhecidos na tecnologia da forma descrita em “Sulfonation and Related Reactions”, E. E. Gilbert, Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., Huntington, NY, pp 22, 23, e 33 (1977) (Primeira edição publicada por John Wiley & Sons, Inc. (1965)). O reagente de sulfonação preferido é “sulfato de acetila”.

Considera-se que a via de sulfonação de sulfato de acetila é uma das menos adversas e mais limpas dos métodos. Na via de sulfato de acetila, o sulfato de acetila é preparado combinando ácido sulfúrico concentrado com um excesso molar de anidrido acético em um solvente adequado, tal como 1,2-dicloroetano. Este é tanto preparado antes da reação quanto gerado “in situ” na presença do polímero. A temperatura registrada para a sulfonação varia de 0°C a 50°C e o tempo de reação é tipicamente na ordem de 2 a 6 horas. O sulfato de acetila é tipicamente preparado na hora da utilização em virtude de ele reagir consigo mesmo durante o tempo e em temperaturas de reação elevadas para formar ácido sulfoacético ( $\text{HSO}_3\text{CH}_2\text{OOOH}$ ). Sulfonação usando sulfato de acetila é Frequentemente não quantitativa, conversão de sulfato de acetila pode ser 50% a 60% para sulfonação de copolímero em bloco de estireno, embora faixas mais amplas possam ser alcançadas.

O isolamento de polímeros sulfonados é Frequentemente feito retirando vapor ou coagulando em água. Uma vez que a reação de sulfonação é completada, os copolímeros em bloco podem ser fundidos diretamente em uma forma de artigo (por exemplo, membrana) sem a necessidade de isolar os

5 copolímeros em blocos A na etapa prévia. A quantidade de unidades moleculares contendo grupos funcionais ácido sulfônico ou sulfonato no copolímero em bloco modificado depende do teor e da estrutura aromática do alquenil areno nele. Uma vez que estes parâmetros são fixos, o número de tais grupos depende do grau de funcionalidade desejado entre um grau de

10 funcionalidade mínimo e máximo baseado nestes parâmetros. O grau de funcionalidade mínimo corresponde em média a pelo menos cerca de um (1), preferivelmente pelo menos cerca de três (3) grupos de ácido sulfônico ou sulfonato por molécula do copolímero em bloco. Acredita-se que a adição de cerca de um (1) grupo de ácido sulfônico ou sulfonato por grupo aromático

15 não para-substituído dos blocos B é limitante. Preferivelmente, a funcionalidade é entre cerca de 10 e 100% dos grupos aromáticos não para-substituídos nos blocos B, mais preferivelmente cerca de 20 a cerca de 90% de tais grupos, acima de tudo preferivelmente cerca de 25 a cerca de 75 por cento em mol.

20 Uma outra via para sulfonar os polímeros é o uso de trióxido de enxofre descrito na patente U.S. No. 5.468.,574, aqui incorporada pela referência. Outras vias para sulfonar os polímeros incluem (1) reação com um complexo de trióxido de enxofre e um éter, e (2) reação com um trietilfosfato/trióxido de enxofre aduto descrito na patente U.S. No. 5.239.010,

25 aqui incorporada pela referência. Técnicas similares usando reagentes fosforosos relacionados incluem reação de trióxido de enxofre com complexos de pentóxido fosforoso e tris(2-etilexil)fosfato da forma descrita no pedido de patente PCT WO 2005/030812 A1; este pedido de patente também inclui a descrição do ácido sulfúrico, preferivelmente usando sulfato

de prata como um catalisador, vários agentes de ácido clorosulfônico e misturas de dióxido enxofre com gás cloro para a reação de sulfonação.

#### 5. Processo para Neutralizar Polímeros Sulfonados

Uma outra modalidade da presente invenção é “neutralizar” o copolímero em bloco modificado com uma base. Isto pode ser desejável sempre que for necessária melhor estabilidade do polímero ou melhor resistência do polímero em temperaturas elevadas. A neutralização do copolímero em bloco sulfonado também tende a reduzir a natureza corrosiva das frações de ácido, melhora a força de rege a separação de fases no copolímero em bloco, melhora a resistência a solventes de hidrocarboneto e, em muitos casos, melhora a recuperação do polímero sulfonado dos subprodutos da reação de sulfonação.

O copolímero em bloco sulfonado pode ser neutralizado pelo menos parcialmente, em que uma porção dos grupos funcionais sulfônicos, doadores de próton ou ácidos de Bronsted foram neutralizados com uma base, uma base de Bronsted ou Lewis. Usando as definições de bases de Bronsted e Lewis contidas no capítulo 8 e as referências nele de Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, e Structures, Quarta Edição por Jerry March, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1992, uma base é um composto com um par de elétrons disponível. Opcionalmente, a base poderia ser polimérica ou não polimérica. Modalidades ilustrativas do grupo de bases não poliméricas incluiriam um composto metálico ionizável que reage com os centros de ácido de Bronsted no copolímero em bloco sulfonado para formar sais metálicos. Em uma modalidade, o composto metálico ionizável compreende um hidróxido, um óxido, um alcoolato, um carboxilato, um formato, um acetato, um metóxido, um etóxido, um nitrato, um carbonato ou um bicarbonato. Preferivelmente o composto metálico ionizável é um hidróxido, um acetato, ou um metóxido, mais preferivelmente o composto metálico ionizável é um hidróxido. Com relação ao metal particular, prefere-

se que o composto metálico ionizável compreenda compostos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Y}^{3+}$ . Preferivelmente o composto metálico ionizável é um composto de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ou  $\text{Zn}^{2+}$ , tal como acetato de zinco, mais preferivelmente o composto metálico ionizável é um composto de  $\text{Ca}^{2+}$ . Alternativamente, aminas reagirão como bases com os centros ácidos nos copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção para formar íons amônio. Aminas não poliméricas incluiriam aminas primárias, secundárias e terciárias e misturas destas em que os substituintes seriam frações alifáticas ou aromáticas retas, ramificadas ou cíclicas ou misturas dos vários tipos de substituintes. Aminas alifáticas incluiriam etilamina, dietilamina, trietilamina, trimetilamina, ciclohexilamina, e similares. Aminas aromáticas adequadas incluiriam piridina, pirrol, imidazol, e similares. Aminas poliméricas análogas incluiriam polietilenoamina, polivinilamina, polialilamina, polivinilpirideno, e similares. Com relação ao o nível de neutralização, prefere-se que o nível seja entre 5 a 100 por cento em mol dos sítios de sulfonação, mais preferivelmente o nível é entre 20 e 100 por cento em mol, ainda mais preferivelmente o nível é entre 50 a 100 por cento em mol dos sítios de sulfonação. Tal neutralização é preceituada nas patentes U.S. Nos. 5.239.010 e 5.516.831, cujas descrições estão aqui incorporadas como referência.

Outras técnicas de neutralização incluem processos em que uma porção dos ditos grupos funcionais sulfônicos foi neutralizada com acetilacetato de alumínio, da forma preceituada na patente U.S. No. 6.653.408, e reação com um agente representado pela fórmula  $\text{MR}_x$ , onde M é um íon metálico, R é selecionado independentemente do grupo que consiste em grupos hidrogênio e hidrocarbila e x é um número inteiro de 1 a 4, da forma preceituada na patente U.S. No. 5.003.012. As descrições das patentes U.S. Nos. 6.653.408 e 5.003.012 estão aqui incorporadas pela referência.

Ainda em uma outra modalidade, o copolímero em bloco sulfonado é modificado por uma interação de ligação de hidrogênio com uma base, uma base de Bronsted ou Lewis. Usando as definições de bases de Bronsted e Lewis contidas no capítulo 8 e as referências nele de Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures, Quarta Edição por Jerry March, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1992, uma base é um composto com um par de elétrons disponível. Neste caso, a base não é suficientemente forte para neutralizar os centros ácidos de Bronsted no copolímero em bloco sulfonado, mas é forte suficiente para alcançar uma atração significativa para o copolímero em bloco sulfonado por meio de uma interação de ligação de hidrogênio. Da forma apontada anteriormente, compostos de nitrogênio Frequentemente têm um par de elétron disponível e muitos interagem com centros de ácido sulfônico por meio de ligação de hidrogênio sem neutralização efetiva de espécies de ácido. Exemplos de tais materiais contendo nitrogênio incluem nitrilas, uretanos, e amidas. Seus análogos poliméricos, poliacrilamida, poliacrilonitrila, náilons, ABS, e poliuretanos, podem ser usados como agentes de modificação que igualmente interagem com o copolímero em bloco sulfonado por interações de ligação de hidrogênio. De uma maneira muito similar, compostos contendo oxigênio que têm um par de elétrons disponível que irão interagir como bases com os centros de ácido em copolímeros em bloco sulfonados que formam vários íons de oxônio. Tanto éteres, ésteres quanto alcoóis poliméricos ou não poliméricos devem ser usados desta maneira para modificar um copolímero em bloco sulfonado da presente invenção. Os polímeros sulfonados da presente invenção podem ser modificados por interações de ligação de hidrogênio ácido-base quando combinados com glicóis, para incluir polietileno glicol, e polipropileno glicol, ou misturas de polietileno glicol e polipropileno glicol sozinhos ou com outros substituintes (isto é, Pluronic® e Peggel) e similares, politetraidrofurano, ésteres, para incluir tereftalato de

polietileno, tereftalato de polibutileno, poliésteres alifáticos e similares, e alcoóis para incluir álcool polivinílico, poli sacarídeos, e amidos.

Os versados na tecnologia perceberão que em certos momentos pode-se desejar adicionalmente reagir o copolímero em bloco sulfonado com outros substituintes, tais como um ou mais grupos de halogênio (por exemplo, flúor).

Com relação aos compostos metálicos ionizáveis, acredita-se que melhores propriedades a altas temperaturas destes copolímeros iônicos são o resultado de uma atração iônica entre o íon metálico e um ou mais grupos funcionais de sulfato ionizado no domínio do bloco B. Esta atração iônica resulta na formação de reticulações iônicas, que ocorrem no estado sólido. A melhoria nas propriedades mecânicas e resistência à deformação resultante da neutralização dos domínios de bloco B iônico é enormemente influenciada pelo grau de neutralização e, desta forma, pelo número das reticulações iônicas e pela natureza da reticulação envolvida. Modalidades ilustrativas das bases não poliméricas incluem um composto metálico ionizável que reage para formar sais metálicos. O composto metálico ionizável compreende um hidróxido, um óxido, um alcoolato, um carboxilato, um formato, um acetato, um metóxido, um etóxido, um nitrato, um carbonato ou um bicarbonato.

Alternativamente, aminas podem reagir como bases com os centros ácidos nos copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção para formar íons amônio. Aminas não poliméricas adequadas incluem aminas primárias, secundárias e terciárias e misturas dos mesmos em que os substituintes seriam frações alifáticas ou aromáticas retas, ramificadas ou cíclicas ou misturas dos vários tipos de substituintes. Aminas alifáticas incluem etilamina, dietilamina, trietilamina, trimetilamina, ciclo-hexilamina, e similares. Aminas aromáticas adequadas incluem piridina, pirrol, imidazol, e similares. Aminas poliméricas análogas incluiriam polietilenoamina,

polivinilamina, polialilamina, polivinilpirideno, e similares.

Exemplos de materiais contendo nitrogênio incluem nitrilas, uretanos, e amidas, e seus análogos poliméricos, poliacrilamida, poliacrilonitrila, náilons, ABS, e poliuretanos. Exemplos adequados de compostos contendo oxigênio incluem éteres, ésteres e alcoóis tanto poliméricos quanto não poliméricos.

O grau de sulfonação e de neutralização pode ser medido por várias técnicas. Por exemplo, análise de infravermelho ou análise elementar podem ser empregadas para determinar o grau de funcionalidade global. Adicionalmente, a titulação de uma solução do copolímero em bloco com uma base forte pode ser utilizada para determinar o grau de funcionalidade e/ou o grau de neutralização (teor de sal de sulfonato metálico). A neutralização, da forma aqui usada, é baseada na porcentagem de íons sulfonato comparado ao ácido sulfônico total e funcionalidade do grupo sulfonato. As condições de reação e processos são descritos adicionalmente nos exemplos e nas patentes U.S. Nos. 5.239.010 e 5.516.831, cujas descrições estão aqui incorporadas pela referência.

#### 6. Isolamento de Polímeros Sulfonados

Em uma modalidade, a última etapa, depois de toda(s) reação(s) de polimerização e de sulfonação, bem como qualquer processo de pós-tratamento desejado, é um tratamento final para remover polímero final do solvente. Vários meios e métodos são conhecidos pelos versados na tecnologia e incluem o uso de vapor para evaporar o solvente, e coagulação do polímero depois da filtração. Coagulação com um não solvente depois da filtração foi usada igualmente para isolar os polímeros sulfonados. Em casos onde os reagentes e subprodutos gastos são voláteis, a recuperação em um secador de leito fluidizado poderia ser usada. Depois de qualquer um destes tratamentos finais nesta modalidade, prefere-se lavar o polímero resultante uma ou mais vezes em água de maneira a remover qualquer resíduo de

reagente que permaneça do processo sulfonação. Quando água é adicionada ao polímero resultante, uma suspensão sólido-em-líquido tendo uma cor branca leitosa é obtida. O polímero é removido da suspensão opaca tanto por filtrando o produto final da suspensão quanto permitindo que o polímero decante e então removendo a fase aquosa. Em uma modalidade alternativa, uma vez que a reação de sulfonação é completa, os copolímeros em bloco são modelados diretamente em uma forma de artigo (por exemplo, membrana) sem a necessidade de isolar os copolímeros em blocos A na etapa anterior. Nesta modalidade particular o artigo (por exemplo, membrana) pode ser submerso em água e manterá sua forma (sólida) mesmo em água. Em outras palavras, o copolímero em bloco não dissolverá em água ou dispersará em água.

Independente do método de isolamento, o resultado final é um copolímero em bloco “limpo” usado para uma ampla variedade de aplicações desafiadoras de acordo com as propriedades destes.

## 7. Propriedades dos Polímeros Sulfonados

Os polímeros da presente invenção, como uma consequência direta de serem seletivamente sulfonados no segmento interior de um dos copolímeros em bloco mencionados anteriormente, por exemplo, um segmento interior e um copolímero em tribloco saturado, têm um único equilíbrio de propriedades físicas, que rende a elasticidade extraordinária em uma variedade de aplicações. Uma vez que os copolímeros em bloco sulfonados inventivos não são reticulados, estes copolímeros podem ser modelados em membranas ou revestimentos. No processo de modelagem, os copolímeros tendem ser automontados em estruturas de microfases separadas. Os grupos sulfonato organizam em uma fase separada ou canais iônicos. Quando estes canais formam uma estrutura contínua que cobre a distância entre os dois lados da membrana, eles têm uma capacidade acentuada de transportar água e prótons. Ele é a integridade da fase formada em

decorrência da separação dos segmentos finais que provê a membrana com resistência. Uma vez que os segmentos finais têm pequena ou nenhuma funcionalidade sulfonato, eles são extremamente resistentes à serem plastificados pela adição de água, bem como por metanol. É este efeito que  
5 permite a geração de membranas com boa resistência à umidade. A dureza e flexibilidade da membrana podem ser facilmente ajustadas de duas maneiras. O teor de estireno do segmento interior (bloco B) do precursor do copolímero em bloco pode ser aumentado de um nível baixo para 100% em peso. Uma vez que o teor de estireno do segmento interior é maior, a membrana do  
10 produto copolímero em bloco sulfonado se tornará mais dura e menos flexível. Alternativamente, o teor de segmento final (bloco A) do copolímero em bloco precursor pode ser aumentado de cerca de 10% em peso a cerca de 90% em peso com o efeito que a membrana de copolímero em bloco sulfonado resultante se tornará mais dura e menos flexível à medida em que o  
15 teor de bloco final do polímero é aumentado. Em teores de bloco final menores, a membrana será muito fraca; em teores de bloco final acima de cerca de 90% em peso, as membranas do produto terão propriedades de transporte deficientes.

Ajustando a estrutura do copolímero em bloco precursor,  
20 membranas de polímero sulfonado podem ser preparadas tendo surpreendente resistência à umidade, taxas altas e bem controladas de transporte de água e/ou próton através da membrana, excepcionais propriedades de barreira para gases e líquidos orgânicos e apolares, flexibilidade e elasticidade ajustáveis, módulo controlado, e estabilidade oxidativa e térmica. Espera-se que as  
25 membranas tenham boa resistência ao transporte de metanol e boa retenção de propriedades na presença de metanol. Uma vez que estas membranas não são reticuladas, elas podem ser re-modeladas ou reprocessadas re-dissolvendo-as em solvente e re-modelando a solução resultante; elas podem ser reusadas ou re-moduladas usando vários processos de fusão de polímero, também.

Uma característica interessante destes materiais separados em microfases uniformemente é que uma fase prontamente absorve água, ao passo que a segunda fase é um termoplástico muito menos polar. Água na fase sulfonada pode ser aquecida usando qualquer uma de uma variedade de métodos indiretos, exposição a microondas ou radiação de frequência de rádio, para citar algumas; a água aquecida desta maneira deve transferir calor suficiente para a fase termoplástica para permitir amaciamento ou fluidez desta fase. Um mecanismo como este pode ser a base para operações de “soldagem” ou moldagem do polímero que não requerem aquecimento direto da fase termoplástica. Um processo como este pode ser muito eficiente em virtude de ele não requerer aquecimento da parte toda, rápido em virtude de a intensidade poder ser controlada durante uma ampla faixa, e seguro em virtude de somente a área irradiada ser aquecida resultando em menor temperatura da parte global. Um processo como este pode ser bem ajustado para a montagem de artigos de peças de tecido. Em vez de costurar as peças umas nas outras, elas podem ser “soldadas” umas nas outras – nenhum furo de costura. Também deve ser usado para montagens eletrônicas e construção civil. Em um conceito relacionado, filmes (para incluir filmes adesivos compostos) preparados a partir de polímeros da presente invenção podem ser aplicados como adesivos de uso único e subseqüentemente removidos por tratamento com água.

Da forma apresentada nos exemplos que se seguem, os copolímeros em bloco da presente invenção têm inúmeras propriedades significativas e inesperadas. Por exemplo, copolímeros em bloco sulfonados de acordo com a presente invenção têm uma permeabilidade à água maior que  $0,1 \times 10^{-6}$ , preferivelmente maior que  $1,0 \times 10^{-6}$ , gramas por Pascal.metro.hora de acordo com o método “dessecação” ASTM E96-00, uma resistência à tração a úmido maior que 100 psi (0,69 MPa), preferivelmente maior que 500 psi (3,45 MPa) de acordo com ASTM D412, e uma capacidade

de intumescimento menor que 100% em peso. Ao contrário, da forma apresentada nos exemplos, em níveis de sulfonação (presença de unidades de -SO<sub>3</sub>H) acima de cerca de 1,5 mmol/g de polímero, os polímeros da tecnologia anterior têm pequena, se existe, resistência à tração a úmido.

5 Enquanto isso, os polímeros da presente invenção tipicamente têm resistência à tração a úmido acima de 500 psi (3,45 MPa), e em muitos casos cerca de 1.000 psi (6,89 MPa). Adicionalmente, mostrou-se que polímeros da presente invenção têm uma razão de resistência à tração a úmido para resistência à tração a seco maior que 0,3.

## 10 8. Usos finais, Compostos e Aplicações

Os copolímeros em bloco sulfonados de acordo com a presente invenção podem ser usados em uma variedade de aplicações e usos finais. Tais polímeros tendo blocos interiores seletivamente sulfonados terão utilidade em aplicações onde a combinação de boa resistência à umidade, boas características de transporte de água e próton, boa resistência a metanol, fácil formação de filme ou membrana, propriedades de barreira, controle de flexibilidade e elasticidade, dureza ajustável, e estabilidade térmica/oxidativa são importantes. Em uma modalidade da presente invenção, os copolímeros em bloco sulfonados inventivos são usados em aplicações eletroquímicas, tais como em células de combustível (fase separadora), membranas de troca de próton para células de combustível, dispersões de partículas de carbono impregnadas com metal em preenchimento de polímero sulfonado para uso em montagens de eletrodo, incluindo os para células de combustível, eletrolisadores de água (eletrólito), baterias ácidas (separador de eletrólito), supercapacitores (eletrólito), célula de separação (barreira de eletrólito) para processos de recuperação de metal, sensores (particularmente para sensibilidade à umidade) e similares. Os copolímeros em bloco sulfonados inventivos também são usados como membranas de dessalinização, revestimentos em membranas porosas, absorventes, artigos de higiene

5 pessoal, géis de água e como adesivos. Adicionalmente, os copolímeros em  
bloco inventivos são usados em aplicações de peças de vestuário protetoras e  
tecido respirável onde as membranas, tecidos revestidos e laminados de tecido  
podem fornecer uma barreira de proteção de vários elementos ambientais  
10 (vento, chuva, neve, agentes químicos, agentes biológicos) ao mesmo tempo  
em que oferece um nível de conformo em decorrência de sua capacidade de  
transferir rapidamente água de um lado da membrana ou tecido para o outro,  
por exemplo, permitindo que a umidade da perspiração escape da superfície  
da pele do usuário para for a da membrana ou tecido e vice versa. Paletós  
15 completos preparados a partir de tais membranas e tecidos devem proteger  
primeiro os primeiros socorristas em uma cena de uma emergência onde  
exposição a fumaça, um respingo químico ou vários agentes químicos ou  
biológicos são uma possibilidade. Necessidades similares aumentam em  
aplicações médicas, particularmente cirurgia, onde exposição a perigos  
20 biológicos é um risco. Luvas cirúrgicas e cortinas fabricadas a partir destes  
tipos de membranas são outras aplicações que podem ser usadas em um  
ambiente médico. Artigos fabricados a partir destes tipos de membranas  
podem ter propriedades antibacterianas e/ou antivirais e/ou antimicrobianas,  
reportadas nas patentes U.S. Nos. 6.537.538, 6.239.182, 6.028.115, 6.932.619  
25 e 5.925.621 onde observa-se que sulfonatos de poliestireno agem como  
agentes inibitórios contra HIV (vírus da imunodeficiência humana) e HSV  
(vírus herpes simplex). Em aplicações de higiene pessoal, uma membrana ou  
tecido da presente invenção que transporta vapor de água da perspiração ao  
mesmo tempo em que fornece uma barreira para o escape de outros fluidos  
30 biológicos e ainda mantém suas propriedades de resistência no ambiente  
úmido seriam vantajosos. O uso destes tipos de materiais em fraldas e  
construções de incontinência adulta seriam melhorias em relação às  
tecnologias existentes.

Tecidos podem ser preparados tanto vazando a solução do

polímero sulfonado em um tecido de revestimento quanto laminando um filme do polímero sulfonado entre um tecido de revestimento e um tecido de cobertura.

Os copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção também podem ser usados em artigos absorventes e, em particular, com materiais superabsorventes. Em particular, os copolímeros em bloco sulfonados podem ser usados para conter e/ou distribuir água para as partículas superabsorventes. Por exemplo, as partículas superabsorventes podem ser envolvidas em um filme do copolímero em bloco sulfonado. Em outras modalidades, os materiais da presente invenção serão resistentes ao crescimento bacteriano. O uso de materiais absorventes intumescíveis em água, em geral insolúveis em água, comumente conhecidos como superabsorventes, em produtos de cuidado pessoal absorvente descartável é conhecido. Tais materiais absorventes são em geral empregados em produtos absorventes tais como, por exemplo, fraldas, tintas pedagógicas, produtos de incontinência adulta, e produtos de cuidados femininos de maneira a aumentar a capacidade absorvente de tais produtos, ao mesmo tempo em que reduz seu volume global. Tais materiais absorventes estão em geral presentes como um compósito de partículas superabsorventes (SAP) misturadas em uma matriz fibrosa, tal como uma matriz de penugem de pasta de madeira. Uma matriz de penugem de pasta de madeira em geral tem uma capacidade absorvente de cerca de 6 gramas de líquido por grama de penugem. Os materiais superabsorventes (SAM) em geral têm uma capacidade absorvente de pelo menos cerca de 10 gramas de líquido por grama de SAM, desejavelmente de pelo menos cerca de 20 gramas de líquido por grama de SAM, e Frequentemente até cerca de 40 gramas de líquido por grama de SAM.

Em uma modalidade da presente invenção, o material superabsorvente compreende um sal de sódio de um ácido poliacrílico reticulado. Materiais superabsorventes adequados incluem, mas sem

limitações: Dow AFA-177-140 e Drytech 2035 ambos disponíveis da Dow Chemical Company, Midland, Mich.; Favor SXM-880 disponível da Stockhausen, Inc. of Greensboro, N.C.; Sanwet IM-632 disponível da Tomen America of Nova Iorque, N.Y.; e Hysorb P-7050 disponível da BASF Corporation, Portsmouth, Va. Desejavelmente, os compósitos absorventes da presente invenção contêm os materiais superabsorventes descritos anteriormente em combinação com os copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção, opcionalmente contendo uma matriz fibrosa contendo um ou mais tipos de materiais fibrosos.

10                   Aplicações tais como revestimentos para transporte de água potável e dispositivos de armazenamento levariam vantagem da combinação das propriedades mecânicas destes polímeros em ambientes úmidos com sua tendência a resistir ao crescimento de espécies biologicamente ativas. Esta característica de copolímeros em bloco seletivamente sulfonados no segmento  
15 interior deve ser proveitosamente aplicada a tubulações de água de resíduo (tanto de esgoto quanto lixo industrial) e instalações de tratamento. De uma maneira similar, polímeros da presente invenção devem ser usados para inibir o crescimento de bolor nas superfícies de materiais de construção. Estes polímeros podem inibir o crescimento de organismos maiores, bem como  
20 podem ser usados para evitar sujeira em várias aplicações marinhas. É conhecido o uso da característica de automontagem de copolímeros em bloco seletivamente sulfonados para a construção de células de troca de umidade descritas na patente U.S. No. 6.841.601. Nesta aplicação, polímeros da presente invenção permitem a fabricação de elementos de membrana com boa  
25 resistência à umidade e não requerem reforço. Isto pode simplificar a construção de dispositivos de recuperação da energia da membrana. Material de embalagem doméstica de não tecido, tal como TYVEK® fornecido pela DuPont, é atualmente usado na construção de casa para impedir que elementos de vento e tempo penetrem na casa. Em alguns ambientes, esta

tecnologia não permite transporte suficiente de vapor de água através das paredes da casa, em decorrência do que condições para o crescimento de bolor se desenvolvem nas paredes da casa. Uma montagem preparada a partir dos polímeros da presente invenção deve fornecer desempenho de barreira igualmente bom com a vantagem de permitir efetivo escape de vapor de água das paredes da casa. De uma maneira similar, existe uma necessidade de um material de reforço para tapetes que permite o transporte de vapor de água. Esta necessidade é crítica em casas que usam construção de placa de concreto, onde água que passa através do concreto pode ser significativa em períodos de alta umidade ou chuva excessiva. Se o reforço do tapete não transportar o vapor de água em uma taxa igual, o acúmulo de água condensada entre o reforço do tapete e a superfície da placa pode ser problemático. Tapetes reforçados com um revestimento de polímero a base de polímeros da presente invenção podem superar este problema.

Os polímeros sulfonados da presente invenção também podem ser usados como materiais retardantes de chama - particularmente para jatear um artigo inflamável no caminho de um fogo que avança. Tais polímeros sulfonados podem ser um excelente “veículo” para materiais retardantes de ignição convencionais, que tendem não ser compatíveis com polímeros de hidrocarboneto convencionais.

Além do mais, os copolímeros em bloco sulfonados inventivos também podem ser usados como uma membrana para acumular umidade do ambiente. Desta forma, tais membranas podem ser usadas para coletar água fresca da atmosfera em uma situação onde não existe fornecimento pronto de água de qualidade decente.

Adicionalmente, os copolímeros da presente invenção podem ser compostos com outros componentes não afetando adversamente as propriedades do copolímero. Os copolímeros em bloco da presente invenção podem ser misturados com uma grande variedade de outros polímeros,

incluindo os polímeros de olefina, polímeros de estireno, resinas de pegajosidade, polímeros hidrofílicos e resinas termoplásticas de engenhejamento, com líquidos polímeros, tais como líquidos iônicos, óleos naturais, fragrâncias, e com cargas, tais como nanoargilas, nanotubos de carbono, fulerenos, e cargas tradicionais, tais como talcos, sílica e similares.

Além do mais, os polímeros sulfonados da presente invenção podem ser misturados com copolímeros em bloco estireno/dieno convencional e estireno/dienos hidrogenados, tais como os copolímeros em bloco de estirenos disponíveis da Kraton Polímeros LLC. Estes copolímeros em bloco de estireno incluem copolímeros em bloco S-B-S, S-I-S, S-EB-S, S-EP-S retos Também incluídos estão copolímeros em bloco radiais a base de estireno juntamente com isopreno e/ou butadieno e copolímeros em bloco radiais seletivamente hidrogenados.

Polímeros de olefina incluem, por exemplo, homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno/alfa-olefina, homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno/alfa-olefina, polipropileno de alto impacto, homopolímeros de butileno, copolímeros de butileno/alfa olefina, e outros copolímeros de alfa-olefina ou interpolímeros. Poliolefinas representativas incluem, por exemplo, mas sem limitações, polímeros etilenos substancialmente retos, polímeros de etileno retos homogeneamente ramificados, polímeros de etileno retos heterogeneamente ramificados, incluindo polietileno reto de baixa densidade (LLDPE), polietileno de densidade ultra ou muito baixa (ULDPE ou VLDPE), polietileno de densidade média (MOPE), polietileno de alta densidade (HOPE) e polietileno de alta pressão em baixa densidade (LDPE). Outros polímeros incluídos aqui são copolímeros etileno/ácido acrílico (EEA), ionômeros etileno/ácido metacrílico (EMAA), copolímeros etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros etileno/álcool vinílico (EVOH), copolímeros etileno/olefina cíclica, homopolímeros de e copolímeros polipropileno, copolímeros de

propileno/estireno, copolímeros de etileno/propileno, polibutileno, interpolímeros etileno monóxido de carbono (por exemplo, copolímero etileno/monóxido de carbono (ECO), terpolímero etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono e similares). Ainda outros polímeros incluídos aqui estão cloreto de polivinila (PVC) e misturas de PVC com outros materiais.

Polímeros de estireno incluem, por exemplo, poliestireno em cristal, poliestireno de alto impacto, poliestireno de médio impacto, copolímeros estireno/acrilonitrila, polímeros estireno/acrilonitrila/butadieno (ABS), poliestireno sindiotático, poliestireno sulfonado e copolímeros estireno/olefina. Copolímeros estireno/olefina representativos são copolímeros etileno/estireno aleatórios, preferivelmente contendo pelo menos 20, mais preferivelmente igual ou maior que 25 por cento em peso de monômero de estireno copolimerizado.

Para os propósitos da especificação e reivindicações, o termo “resina termoplástica de engenhejamento” engloba os vários polímeros, tais como, por exemplo, poliéster termoplástico, poliuretano termoplástico, poli(éter arílico) e poli(aril sulfona), policarbonato, resina de acetal, poliamida, termoplástico halogenado, resina de barreira de nitrila, poli(metacrilato de metila) e copolímeros de olefina cíclica, e adicionalmente definidos na patente U.S. No. 4.107.131, cuja descrição está aqui incorporada pela referência.

Resinas de pegajosidade incluem resinas compatíveis de bloco de poliestireno e resinas compatíveis de meio bloco. A resina compatível de bloco de poliestireno pode ser selecionada do grupo de resina cumarina-indeno, resina de poliindeno, resina de poli(metil indeno), resina de poliestireno, resina de viniltolueno-alfametilestireno, resina de alfa-metilestireno e éter de polifenileno, em particular poli(éter 2,6-dimetil-1,4-fenileno). Tais resinas são, por exemplo, vendidas com os nomes

comerciais “HERCURES”, “ENDEX”, “KRISTALEX”, “NEVCHEM” e “PICCOTEX”. Resinas compatíveis com o bloco (interior) hidrogenado podem ser selecionadas do grupo que consiste em resinas de hidrocarboneto C5 compatíveis, resinas de hidrocarboneto C5 hidrogenadas, resinas C5 estirenadas, resinas C5/C9, resinas de terpeno estirenadas, resinas de hidrocarboneto C9 completamente hidrogenadas ou parcialmente hidrogenadas, éteres de resina, derivados de resina e misturas dos mesmos. Estas resinas são, por exemplo, vendidas com o nome comercial “REGALITE”, “REGALREZ”, “ESCOREZ” e “ARKON.”

10                   Polímeros hidrofílicos incluem bases poliméricas que são caracterizadas como tendo um par de elétrons disponível. Exemplos de tais bases incluem aminas poliméricas, tais como polietilenoamina, polivinilamina, polialilamina, polivinilpirideno, e similares; análogos poliméricos e materiais contendo nitrogênio, tais como poliacrilamida, poliacrilonitrila, náilons, ABS, poliuretanos e similares; análogos poliméricos de compostos contendo oxigênio, tais como éteres, ésteres, e alcoóis poliméricos; e interações de ligação de hidrogênio ácido-base quando combinados com glicóis, tais como polietileno glicol, e polipropileno glicol, e similares, politetraidrofurano, ésteres (incluindo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliésteres alifáticos, e similares), e alcoóis (incluindo álcool polivinílico), polissacarídeos, e amidos. Outros polímeros hidrofílicos que podem ser utilizados incluem poliestireno sulfonado. Líquidos hidrofílicos, tais como líquidos iônicos podem ser combinados com os polímeros da presente invenção para formar filmes ou géis condutivos intumescidos. Líquidos iônicos, tais como os descritos nas patentes U.S. 5.827.602 e 6.531.241 (cujas descrições estão aqui incorporadas como referência) podem ser introduzidos nos polímeros sulfonados tanto intumescendo uma membrana previamente modelada quanto adicionando ao sistema de solvente antes da modelagem de uma membrana, revestimento de

filme ou fibra. Uma combinação como esta deve ser útil como um eletrólito sólido ou membrana permeável à água.

Materiais exemplares que podem ser usados como componentes adicionais incluem, sem limitação:

5                   1) pigmentos, antioxidantes, estabilizantes, agentes tensoativos, ceras, e promotores de fluxo;

                  2) particulados, cargas e óleos; e

                  3) solventes e outros materiais adicionados para melhorar a processabilidade e manuseio da composição.

10                   Com relação aos pigmentos, antioxidantes, estabilizantes, agentes tensoativos, ceras e promotores de fluxo, estes componentes, quando utilizados em composição com os copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção podem ser incluídos em quantidades até e incluindo 10%, isto é, de 0 a 10%, com base no peso total da composição. Quando qualquer  
15 um ou mais destes componentes estão presentes, eles podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0,001 a cerca de 5%, e ainda mais preferivelmente de cerca de 0,001 a cerca de 1%.

                  Com relação aos particulados, cargas e óleos, tais componentes podem estar presentes em uma quantidade até e incluindo 50%,  
20 de 0 a 50%, com base no peso total da composição. Quando qualquer um ou mais destes componentes estão presentes, eles podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 50%, preferivelmente de cerca de 7 a cerca de 50%.

                  Os versados na tecnologia perceberão que a quantidade de  
25 solventes e outros materiais adicionados para melhorar a processabilidade e manuseio da composição dependerá, em muitos casos, da composição particular formulada, bem como do solvente e/ou outro material adicionado. Tipicamente tal quantidade não excederá 50%, com base no peso total da composição.

Os copolímeros em bloco sulfonados da presente invenção podem ser usados para preparar qualquer um dos artigos apontados anteriormente e em muitos casos tomará inúmeras formas, tais como na forma de um filme, folha, revestimento, atadura, tira, perfil, modelagem, espuma, fita, tecido, corda, filamento, bobina, fibra, pluralidade de fibras ou rede fibrosa. Tais artigos podem ser formados por uma variedade de processos, tais como, por exemplo, vazamento, moldagem por injeção, sobremoldagem, imersão, extrusão (quando o copolímero em bloco está na forma neutralizada), rotomoldagem, moldagem semilíquida, extrusão rotativa de fibra (tal como eletro-rotação quando o copolímero em bloco está na forma neutralizada), formação de filme, pintura ou formação de espuma.

Os requerentes adicionalmente reivindicam um método de variar as propriedades de transporte de um filme fundido dos copolímeros em bloco da presente invenção. Usando uma mistura de solventes que compreende dois ou mais solventes selecionados de solventes polares e solventes apolares, é possível obter estruturas diferentes que demonstram mecanismos diferentes de armazenar água. Isto, por sua vez, permite o uso dos copolímeros em bloco da presente invenção para ajuste fino de propriedades de transporte para usos particulares utilizando uma única classe de copolímeros em bloco, isto é, os copolímeros em bloco da presente invenção. Preferivelmente, os solventes polares utilizados no método da presente invenção são selecionados de água, alcoóis tendo de 1 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 8 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 4 átomos de carbono; éteres tendo de 1 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 8 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 4 átomos de carbono, incluindo éteres cíclicos; ésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido sulfúrico, amidas, ácidos carboxílicos, anidridos, sulfóxidos, nitrilas, e cetonas tendo de 1 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 8 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 4

átomos de carbono, incluindo cetonas cíclicas. Mais especificamente, os solventes polares são selecionados de metanol, etanol, propanol, isopropanol, éter dimetílico, éter dietílico, éter diisopropílico, éter dibutílico, furanos substituídos e não substituídos, oxetano, dimetil cetona, dietil cetona, metil etil cetona, tetraidrofurano substituído e não substituído, acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, sulfato de metila, dissulfato de metila, dissulfeto de carbono, ácido fórmico, ácido acético, ácido sulfoacético, anidrido acético, acetona, cresol, creosol, sulfóxido de dimetila (DMSO), ciclo-hexanona, dimetil acetamida, dimetil formamida, acetonitrila, água e dioxano, com água, tetraidrofurano, metanol, etanol, ácido acético, ácido sulfoacético, sulfato de metila, dissulfato de metila, e IPA sendo o mais preferido dos solventes polares.

Preferivelmente, os solventes apolares utilizados no método da presente invenção são selecionados de tolueno, benzeno, xileno, mesitileno, hexanos, heptanos, octanos, ciclo-hexano, clorofórmio, dicloroetano, diclorometano, tetracloreto de carbono, trietilbenzeno, metilciclo-hexano, isopentano, e ciclopentano, com tolueno, ciclo-hexano, metilciclo-hexano, ciclopentano, hexanos, heptanos, isopentano, e dicloroetano sendo o mais preferido dos solventes apolares. Da forma apontada, o método utiliza dois ou mais solventes. Isto significa que dois, três, quatro ou mais solventes selecionados de solventes polares sozinhos, solventes apolares sozinhos ou uma combinação de solventes polares e solventes apolares podem ser usados. A razão dos solventes uns com os outros pode variar amplamente. Por exemplo, em misturas de solventes tendo dois solventes, a razão pode variar de 99,99: 0,01 a 0,01:99,9. As condições em que os filmes são fundidos podem variar. Preferivelmente, os filmes serão fundidos em ar, a uma temperatura de 10°C a 200°C, preferivelmente temperatura ambiente e na superfície a partir da qual o filme pode ser liberado facilmente. Alternadamente, a solução de vazamento pode ser colocada em contato com um não solvente para o polímero, removendo assim o solvente e

formando o filme ou artigo sólido. Alternadamente, um tecido revestido pode ser preparado passando o pano tecido ou não tecido através de uma solução do polímero. O solvente pode então ser removido por secagem ou por extração usando um não solvente para o polímero.

- 5 Os seguintes exemplos se destinam a serem ilustrativos somente e não se destinam a serem, nem devem ser considerados como limitantes de nenhuma maneira do escopo da presente invenção

#### Modalidade ilustrativa #1

- 10 Uma vez que poliestireno é seletivamente sulfonado na posição para, os inventores pensaram que um poliestireno que tinha um grupo alquila bloqueando a posição para seria menos suscetível à sulfonação; ele tenderia a ser mais lento para sulfonar ou mesmo completamente resistente à sulfonação. De maneira a testar esta hipótese, um experimento foi conduzido em uma mistura de poliestireno 50/50 (p/p) (48.200 Mn) e poli(para-terc-butilestireno) de cerca de 22.000 Mn. A mistura foi sulfonada, alvejando 30  
15 mol% dos segmentos de poliestireno para sulfonação.

- Toda a mistura da reação de sulfonação foi diretamente passada através de alumina duas vezes de maneira a remover o material polimérico sulfonado. A solução de polímero não absorvida foi então seca e o  
20 polímero de cor bege resultante foi extraído com metanol para remover reagentes de sulfonação. O polímero foi seco novamente em vácuo. A mistura sulfonada, não absorvida e a mistura não reagida original foram analisadas por RMN <sup>13</sup>C e RMN <sup>1</sup>H quantitativas para determinar a quantidade de estireno e para-terc-butilestireno presente (Tabela 1).

- 25 **Tabela 1.** Análise de RMN de eluato para polímero não reagido.

| Preparação da Amostra do Polímero                    | Teor de Poliestireno (% em peso) | Polip-t-Butilestireno (% em peso) | Método de análise   |
|------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Mistura 50 / 50 antes da sulfonação                  | 49,3                             | 50,7                              | RMN <sup>1</sup> H  |
| Mistura 50 / 50 depois da sulfonação e cromatografia | 6,2                              | 93,8                              | RMN <sup>1</sup> H  |
| Mistura 50 / 50 depois da sulfonação e cromatografia | 7,0                              | 93,0                              | RMN <sup>13</sup> C |

Claramente, a reação de sulfonação favorece os resíduos de poliestireno sobre os resíduos de poli-para-terc-butilestireno. Desta forma, blocos de polímeros de para-terc-butil estireno são resistentes à sulfonação e blocos de polímeros de estireno não substituído são suscetíveis à sulfonação.

## 5 Modalidade ilustrativa #2

Neste exemplo, caracterizaram-se vários polímeros antes da sulfonação. Os copolímeros em bloco usados nos exemplos de sulfonação estão descritos na tabela #2.

**Tabela 2 - Polímeros Base**

| Polímero ID                  | Tipo de Polímero | Total PSC (% em peso) | bloco interior PSC (% em peso) | Teor de ptBS (% em peso) | MWs Aparente 2-braços (kg/mol) | Mn (verdadeira) 2-braços (kg/mol) |
|------------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| <b>EXEMPLOS COMPARATIVOS</b> |                  |                       |                                |                          |                                |                                   |
| Aldrich-1                    | S-EB-S           | 29                    | 0                              | 0                        | 106                            | 71                                |
| G-1                          | S-EB-S           | 30                    | 0                              | 0                        | 80                             | 54                                |
| G-2                          | S-EB-S           | 30                    | 0                              | 0                        | 112                            | 71                                |
| UM-1                         | S-S/EB-S         | 38                    | 25                             | 0                        | 147                            | 105                               |
| UM-2                         | S-S/EB-S         | 66                    | 50                             | 0                        | 233                            | 197                               |
| UM-3                         | S-S/EB-S         | 64                    | 49                             | 0                        | 136                            | 107                               |
| <b>EXEMPLOS INVENTIVOS</b>   |                  |                       |                                |                          |                                |                                   |
| T-1                          | (ptBS-S/EB)n     | 31                    | 50                             | 42                       | 167                            | 188                               |
| T-2                          | (ptBS-S/EB) n    | 40                    | 50                             | 22                       | 132                            | 126                               |
| T-2.1                        | (ptBS-S/EB)n     | 22                    | 36                             | 47                       | 102                            | 100                               |
| T-3                          | (ptBS/S-S/EB)n   | 42                    | 50                             | 22                       | 145                            | 137                               |
| T-4                          | (ptBS-S)n        | 67                    | 100                            | 33                       | 142                            | 170                               |
| T-5                          | (ptBS-S)n        | 68                    | 100                            | 32                       | 174                            | 212                               |
| P-1                          | (pMS-S)n         | 67                    | 100                            | 0                        | 124                            | 132                               |
| E-1                          | (PE-S)n          | 67                    | 100                            | 0                        | 180                            | 153                               |
| TS-1                         | (ptBS-EB-S)n     | 34                    | 63                             | 34                       | 96                             | 85                                |
| TS-2                         | (ptBS-EB-S)n     | 42                    | 73                             | 43                       | 67                             | 75                                |
| TS-3                         | (ptBS-EB-S)n     | 35                    | 60                             | 36                       | 91                             | 79                                |
| TS-4                         | (ptBS-EB-S)n     | 41                    | 70                             | 45                       | 61                             | 68                                |

10 Onde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-terc-butilestireno, E/B é polibutadieno hidrogenado, pMS = p-metilestireno e PE = polibutadieno com baixo teor de vinila hidrogenado (em torno de 10% 1,2-adição), para polímeros (ptBS-EM-S)<sub>x</sub>, E/B-S foi considerado o bloco interior para o propósito de cálculo do “Bloco interior

PSC (%), “MWs aparentes de 2-braços (kg/mol)” é o peso molecular dos componente tribloco reto (2-braços para polímeros copulados) da mistura produto medido por GPC (calibrado com poliestireno), “Mn(verdadeira) 2-braços (kg/mol)” é o valor de MW aparente que foi ajustado para estimar o MW real do copolímero em tribloco usando os seguintes fatores (ajustado com base no MW do monômero) para ajustar o peso molecular equivalente do poliestireno para valores de MW verdadeiros: para poliestireno, multiplicar o MW aparente pela% em peso de poliestireno vezes 1,0, para polibutadieno hidrogenado (E/B), multiplicar o MW aparente pela% em peso de polibutadieno hidrogenado vezes 0,54, para ptBS, multiplicar o MW aparente pela% em peso de poli-para-terc-butilestireno vezes 1,6, e para pMS, multiplicar o MW aparente pela% em peso de para-metilestireno vezes 1,2. “Aldrich-1” foi usado da forma comprada da Aldrich Chemical Company (Número do produto 448885).

A informação fornecida com a amostra Aldrich-1 indicou que ela foi um copolímero em tribloco S-B-S sulfonado, seletivamente hidrogenado. Os polímeros apontados G-1 e G-2 são seletivamente hidrogenados, copolímeros tribloco S-B-S, disponíveis da KRATON Polymer. Polímeros rotulados A-1, A-2 e A-3 são copolímeros tribloco ABA seletivamente hidrogenados onde os blocos A são blocos de polímeros estireno e o bloco B antes da hidrogenação é um copolímero em bloco de distribuição controlada de estireno e butadieno, fabricado de acordo com o processo descrito no pedido de patente publicado U.S. No. 2003/0176582. Hidrogenação usando o procedimento descrito no pedido de patente publicado apontado anteriormente produziu Polímeros A-1, A-2 e A-3.

Polímeros rotulados T-1, T-2 e T-2.1 são copolímeros em bloco seletivamente hidrogenados (A-B)<sub>n</sub>X onde o bloco A é um bloco de polímero de para-terc-butilestireno que observou-se ser resistente à sulfonação e o bloco B é um bloco de distribuição controlada hidrogenado de

butadieno e estireno que observou-se ser suscetível à sulfonação. Estes três polímeros foram preparados usando essencialmente o mesmo processo, mas quantidades ligeiramente diferentes dos vários monômeros. O bloco A foi preparado por polimerização aniônica de p- t-butilestireno (ptBS) em ciclo-  
5 hexano (cerca de 40°C) usando s-BuLi como o iniciador. O poli-p-t-butilestireno vivo em solução de ciclo-hexano foi combinado com o agente de controle de distribuição (éter dietílico (DEE), 6% em peso). Usando o procedimento descrito no pedido de patente publicado U.S. No. 2003/0176582, uma distribuição controlada de estireno em segmento de  
10 polímero butadieno foi polimerizada no segmento final de poli-p-t-butilestireno. O copolímero em dibloco resultante foi copulado usando metil trimetoxissilano ( $\text{Si/Li} = 0,45/1$  (mol/mol)). O polímero copulado foi um copolímero em tribloco A-B-A predominantemente reto. Hidrogenação usando um método de  $\text{Co}^{2+}$ /triethylalumínio disponibilizou os polímeros  
15 descritos na tabela 2.

O polímero rotulado T-3 é similar ao T-2, exceto que o bloco A é um bloco de copolímero aleatório de estireno não substituído e p-t-butil estireno. Este polímero foi preparado por um processo similar com exceção que uma mistura de p-t-butilestireno e estireno (90/10 (p/p)) foi usada na  
20 polimerização aniônica do copolímero do bloco A. O restante da síntese foi descrita para a preparação de T-2. Novamente um copolímero em tribloco de polímero predominantemente reto foi obtido. Uma vez que mais de 97% do monômero de estireno não substituído foi no bloco B do copolímero, os blocos A foram resistentes à sulfonação e os blocos B foram suscetíveis à  
25 sulfonação.

Os polímeros rotulados T-4 e T-5 são copolímeros em bloco não hidrogenados  $(\text{A-B})_n\text{X}$  onde o bloco A é um bloco de polímero de para-terc-butil estireno e o bloco B é um bloco de polímero de estireno não substituído. Na preparação de T-4 e T-5, polimerização aniônica de p-

t-butilestireno em ciclo-hexano foi iniciada usando s-BuLi disponibilizando um bloco A tendo um peso molecular estimado de cerca de 26.000 g/mol. A solução de poli-p-tbutilestireno vivo em ciclo-hexano foi tratada com monômero estireno. A polimerização posterior deu um copolímero em  
5 dibloco vivo tendo um bloco B composto somente de poliestireno. A solução de polímero vivo foi copulada usando tetrametoxissilano ( $\text{Si/Li} = 0,40/1$  (mol/mol)). Uma mistura de polímeros copulados ramificados (componente principal) e retos foi obtida. Uma vez que os segmentos interiores destes polímeros continham somente poliestireno e os segmentos finais continham  
10 somente poli-p-t-butilestireno, os segmentos interiores destes polímeros foram muito mais suscetíveis à sulfonação que os segmentos finais.

O polímero rotulado P-1 é um copolímero em bloco  $(\text{A-B})_n\text{X}$  copolímero em bloco não hidrogenado onde o bloco A é um bloco de polímero de para-metilestireno e o bloco B é um bloco de polímero de  
15 estireno não substituído. Na preparação de P-1, polimerização aniônica de p-metilestireno (usado da forma recebida da Deltech) em ciclo-hexano foi iniciada usando s-BuLi. Polimerização foi controlada acima da faixa de temperatura de 30°C a 65°C produzindo um bloco A tendo um MW (equivalente de estireno) de 20.100. A solução de poli-p-metilestireno vivo  
20 em ciclo-hexano foi tratada com monômero estireno (50°C). A polimerização posterior deu um copolímero em dibloco vivo (MW de equivalente de estireno = 60.200) tendo um bloco B composto somente de poliestireno. A solução de polímero vivo foi copulada usando tetrametoxissilano ( $\text{Si/Li} = 0,53/1$  (mol/mol)). Uma mistura de polímeros copulados ramificados  
25 (componente menor) e retos foi obtida. Uma vez que os segmentos interiores destes polímeros continham somente poliestireno e os segmentos finais continham somente poli-p-metilestireno, pode-se esperar que os segmentos interiores destes polímeros sejam muito mais suscetíveis à sulfonação que os segmentos finais.

O polímero rotulado E-1 é um copolímero em bloco (A-B)<sub>n</sub>X seletivamente hidrogenado onde o bloco A é um bloco semicristalino tipo polietileno de polibutadieno, baixo em teor de vinila, hidrogenado que observou-se ser resistente à sulfonação e o bloco B é poliestireno que observou-se ser suscetível à sulfonação. O bloco A foi preparado por polimerização aniônica de 1,3-butadieno em ciclo-hexano acima de uma faixa de temperatura de 30°C a 60°C usando s-BuLi como o iniciador. A polimerização levou um pouco mais que uma hora para ser completa. Uma alíquota da solução de polímero vivo foi temperada pela adição de MeOH e analisada usando uma técnica de RMN-H. Somente 9% do butadieno tinha polimerizado pela 1,2-adição (adição de vinila). O polibutadieno vivo, baixo em teor de vinila, em solução de ciclo-hexano foi reagiu com estireno (50°C, cerca de meia hora) para preparar o bloco B. O copolímero em dibloco resultante, vivo foi copulado usando tetrametoxissilano (Si/Li = 0,52/1 (mol/mol)). A reação de copulação procedeu naturalmente durante toda a noite a 70°C. O polímero copulado foi um copolímero em tribloco A-B-A predominantemente reto. Hidrogenação (70°C, 650 psig (4,48 MPag), cerca de 2 horas) usando um método Co<sup>2+</sup>/triethylalumínio (30 ppm Co) padrão disponibilizou o polímero descrito na tabela 2. Uma alíquota da solução de polímero foi seca para remover o solvente. O polímero seco foi facilmente modelado por compressão a 200°C (bem acima do ponto de fusão dos blocos semi-cristalinos A) em um filme fino; esta foi uma demonstração da natureza termoplástica do copolímero em bloco.

O polímero rotulado TS-1 é um copolímero em bloco (A-D-B)<sub>n</sub>X seletivamente hidrogenado onde o bloco A é um bloco de polímero de para-terc-butil estireno e o bloco B é um bloco de polímero de estireno não substituído. O bloco rotulado D é butadieno hidrogenado e X é um silício contendo resíduo do agente de copulação. Na preparação de TS-1, polimerização aniônica de p-t-butilestireno em ciclo-hexano foi iniciada

usando s-BuLi produzindo um bloco A tendo um peso molecular estimado de cerca de 22.000 g/mol. Éter dietílico (6% em peso da solução total) foi adicionado à solução e poli-p-t-butilestireno vivo (ptBS-Li) em ciclo-hexano. A solução modificada pelo éter foi tratada com butadieno suficiente para  
5 produzir um segundo segmento com um peso molecular de 28.000g/mol (ptBS-Bd-Li). O segmento polibutadieno tinha um teor de 1,2-adição de 40% em peso. A solução de copolímero em dibloco vivo (ptBS-Bd-Li) foi tratada com monômero estireno. A polimerização posterior deu um copolímero em tribloco vivo (ptBSBd-S-Li) tendo um terceiro bloco composto somente de  
10 poliestireno (MW do bloco S = 25.000 g/mol). A solução de polímero vivo foi copulada usando tetrametoxissilano ( $\text{Si/Li} = 0,41/1$  (mol/mol)). Uma mistura de polímeros copulados ramificados ((ptBS-Bd-S)<sub>3</sub>) (componente principal) e retos ((ptBS-Bd-S)<sub>2</sub>) foi obtida. Hidrogenação usando o método anterior para T-1 e T-2 removeu a insaturação C=C na porção butadieno do copolímero em  
15 pentabloco produzindo o copolímero em bloco (A-D-B)<sub>n</sub>X desejado. Uma vez que o segmento interior destes polímeros continha somente poliestireno e os segmentos finais continham somente poli-p-t-butilestireno, os segmentos interiores destes polímeros foram muito mais suscetíveis à sulfonação que os segmentos finais. O segmento Bd hidrogenado, um copolímero E/B, foi  
20 resistente à sulfonação e agiu como um bloco espaçador de enrijecimento entre os segmentos finais de poli-p-tbutilestireno e o segmento do centro de poliestireno sulfonado. Polímeros TS-2, TS-3, e TS-4 foram preparados usando os métodos descritos anteriormente para a preparação de polímero TS-1, mas foram usadas quantidades diferentes dos monômeros para produzir os  
25 materiais descritos na tabela 2.

### Modalidade ilustrativa #3

Os polímeros descritos na modalidade ilustrativa #2 foram sulfonados de acordo com o procedimento da presente invenção.

Em um experimento representativo, um copolímero em

tribloco elastomérico, polímero rotulado T-2 da tabela 2, tendo segmentos finais resistentes à sulfonação e um segmento interior suscetível à sulfonação foi tratado com sulfato de acetila, um agente de sulfonação. O copolímero em tribloco tendo segmentos finais poli-t-butilestireno (ptBS) e um segmento interior sintetizado por hidrogenação seletiva de um copolímero (S/E/B) butadieno (3d) e estireno (S) tendo uma distribuição controlada dos dois monômeros, ptBS-S/E/B-ptBS (20 g), foi dissolvido em 1,2-dicloroetano (DCE) (400 mL) e a solução aquecida a 43 C. O reagente sulfato de acetila foi preparado em um vaso separado combinando uma solução gelada (banho de gelo) de anidrido acético (AcOAc) (10,85 g, 0,106 mol) em DCE (40 mL) com ácido sulfúrico gelado (6,52 g, 0,067 mol). A solução gelada de sulfato de acetila foi adicionada com agitação ao polímero em DCE. Condições de sulfonação foram mantidas por 4,5 horas. O copolímero em tribloco, que foi seletivamente sulfonado no segmento interior, foi isolado de água fervente, lavado com um excesso de água (até que a água de lavagem fosse neutra no pH), e seco em vácuo. Uma alíquota do polímero seletivamente sulfonado seco (2,34 g) foi dissolvida em uma mistura de tetraidrofurano (THF) e metanol (MeOH) (5/1 (v/v)) e a funcionalidade de ácido sulfônico ligada ao polímero foi titulada a um ponto final de azul de timol usando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (0,245 N) em metanol/água (80/20 (p/p)). Esta análise encontrou que 33,6 mol% dos sítios de poliestireno no copolímero em bloco foram sulfonados.

Na tabela 3, polímeros rotulados T-1, T-3, TS-1, TS-2, TS-3 e TS-4 foram sulfonados usando essencialmente a mesma técnica. As quantidades de reagentes usadas nos experimentos subseqüentes foram ligeiramente diferentes o que resultou em níveis ligeiramente diferentes de sulfonação (mmol de sulfonato/g de polímero).

Em um experimento relacionado, um copolímero em tribloco plástico tendo segmentos finais resistentes à sulfonação e um segmento

interior suscetível à sulfonação foi sulfonado com sulfato de acetila. Um copolímero em tribloco tendo segmentos finais poli-p-t-butilestireno (ptBS) e um segmento interior poliestireno (S), ptBS-S-ptBS (polímero rotulado T-4.1, Tabela 2) (20 g), foi dissolvido em 1,2-dicloroetano (DCE) (500g) e a solução aquecida a 49 C. O reagente sulfato de acetila foi preparado em um vaso separado combinando uma solução gelada (banho de gelo) de anidrido acético (AcOAc) (18 g, 0,18 mol) em DCE (20-30 mL) com ácido sulfúrico (10,4 g, 0,11 mol). A solução gelada de sulfato de acetila foi adicionada com agitação ao polímero em DCE solução. Condições de sulfonação foram mantidas por 4,1 horas. O copolímero em tribloco, que foi seletivamente sulfonado no segmento interior, foi isolado por coagulação em um excesso de água, lavado com água para remover resíduos ácidos que não foram ligados ao polímero (até que a água de lavagem fosse neutra no pH), e seco em vácuo. Uma alíquota do polímero seletivamente sulfonado seco (1,04 g) foi dissolvida em uma mistura de tolueno e metanol (MeOH) (1/2 (v/v)) e a funcionalidade de ácido sulfônico ligada ao polímero foi titulada a um ponto final de azul de timol usando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (0,10 N) em metanol/água (80/20 (p/p)). Esta análise encontrou que 37 mol% dos sítios de poliestireno no bloco interior do copolímero foram sulfonados.

Este procedimento foi repetido várias vezes usando quantidades ligeiramente diferentes do reagente de sulfonação produzindo os dados registrados na tabela 3.

Em um experimento intimamente relacionado, um copolímero em tribloco plástico tendo segmentos finais poli-p-metilestireno (pMS) e um segmento interior poliestireno (S), pMS-S-pMS (polímero rotulado P-1, Tabela 2) (20 g), foi dissolvido em 1,2-dicloroetano (DCE) (511 g) e a solução aquecida a 55 C. O reagente sulfato de acetila foi preparado em um vaso separado combinando uma solução de anidrido acético (AcOAc) (20 g, 0,20 mol) em DCE (10 g) com ácido sulfúrico gelado (12,2 g, 0,12 mol). A

solução gelada de sulfato de acetila foi adicionada com agitação ao polímero em solução DCE. Condições de sulfonação foram mantidas por 4 horas. O copolímero em tribloco, que foi seletivamente sulfonado no segmento interior, foi isolado por coagulação em um excesso de água, lavado com água para remover resíduos ácidos que não foram ligados ao polímero (até que a água de lavagem fosse neutra no pH), e seco em vácuo. Uma alíquota do polímero seletivamente sulfonado seco (1,0 g) foi dissolvido em uma mistura de tetraidrofurano e MeOH (2/1 (v/v)) e a funcionalidade de ácido sulfônico ligada ao polímero foi titulada a um ponto final de azul de timol usando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (0,135 N) em metanol/água (80/20 (p/p)). Pode-se esperar que cerca de 35 mol% dos sítios de poliestireno no bloco interior do copolímero seriam sulfonados.

Um copolímero em tribloco plástico tendo segmentos finais tipo polietileno (hidrogenado, baixo em teor de vinila polibutadieno) e um segmento interior de poliestireno (S), PE-S-PE (polímero rotulado E-1, Tabela 2) (20 g), foi disperso em 1,2-dicloroetano (DCE) (500 g) e a solução aquecida a 65 C. O reagente sulfato de acetila foi preparado em um vaso separado combinando uma solução de anidrido acético gelado (AcOAc) (20 g, 0,19 mol) em DCE (20 mL) com ácido sulfúrico (1,6 g, 0,13 mol). A solução gelada de sulfato de acetila foi adicionada com agitação ao polímero em lama de DCE. Condições de sulfonação foram mantidas por 4 horas. O copolímero em tribloco, que foi seletivamente sulfonado no segmento interior, foi isolado decantando o reagente de sulfonação gasto e o DCE, lavado com água para remover resíduos ácidos, que não foram ligados ao polímero (até que a água de lavagem fosse neutra no pH), e seco em vácuo. Uma alíquota do polímero seletivamente sulfonado seco foi aquecida na presença de xileno, mas não dissolveu. Isto foi levado como evidência suporte que os sítios de poliestireno no bloco interior do copolímero foram sulfonados. De uma maneira similar, o polímero pode não mais ser modelado por compressão em decorrência das

fortes interações dos sítios -SO<sub>3</sub>H presentes no bloco B do copolímero.

**Tabela 3 - Análise de Polímeros Sulfonados**

| Polímero ID           | Tipo de Polímero | Nível de Sulfonação                   |                                                                             |
|-----------------------|------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
|                       |                  | -SO <sub>3</sub> H/ polímero (mmol/g) | -SO <sub>3</sub> H/Estireno (mol% com base no teor de estireno do polímero) |
| EXEMPLOS COMPARATIVOS |                  |                                       |                                                                             |
| Aldrich-1             | S-EB-S           | 1,3 a 1,6                             | 45 a 55                                                                     |
| G-1                   | S-EB-S           | 0,9                                   | 30                                                                          |
| G-2                   | S-EB-S           | 0,80                                  | 27                                                                          |
| A-1                   | S-S/EB-S         | 0,6                                   | 17                                                                          |
| A-1.1                 | S-S/EB-S         | 1,1                                   | 31                                                                          |
| A-2                   | S-S/EB-S         | 1,6                                   | 25                                                                          |
| A-2                   | S-S/EB-S         | 1,9                                   | 29                                                                          |
| A-3                   | S-S/EB-S         | 2,3                                   | 38                                                                          |
| EXEMPLOS INVENTIVOS   |                  |                                       |                                                                             |
| T-1                   | (ptBS-S/EB)n     | 1,0                                   | 35                                                                          |
| T-2                   | (ptBS-S/EB)n     | 1,3                                   | 34                                                                          |
| T-2.1                 | (ptBS-S/EB)n     | 1,5                                   | 47                                                                          |
| T-2.1                 | (ptBS-S/EB)n     | 1,0                                   | 32                                                                          |
| T-2.1                 | (ptBS-S/EB)n     | 1,5                                   | 47                                                                          |
| T-2.1                 | (ptBS-S/EB)n     | 1,4                                   | 46                                                                          |
| T-3                   | (ptBS/S-S/EB)n   | 1,2                                   | 28                                                                          |
| T-4                   | (ptBS-S)n        | 0,7                                   | 9                                                                           |
| T-4.1                 | (ptBS-S)n        | 2,8                                   | 37                                                                          |
| T-4                   | (ptBS-S)n        | 2,0                                   | 27                                                                          |
| T-4                   | (ptBS-S)n        | 2,0                                   | 27                                                                          |
| T-4                   | (ptBS-S)n        | 2,3                                   | 31                                                                          |
| T-5                   | (ptBS-S)n        | 2,4                                   | 37                                                                          |
| T-5                   | (ptBS-S)n        | 1,8                                   | 27                                                                          |
| T-5                   | (ptBS-S)n        | 3,2                                   | 50                                                                          |
| T-5                   | (ptBS-S)n        | 1,5                                   | 23,8                                                                        |
| TS-1                  | (ptBS-EB-S)n     | 1,5                                   | 47                                                                          |
| TS-1.1                | (ptBS-EB-S)n     | 1,8                                   | 58                                                                          |
| TS-2                  | (ptBS-EB-S)n     | 2,5                                   | 64                                                                          |
| TS-2.1                | (ptBS-EB-S)n     | 1,8                                   | 46                                                                          |
| P-1                   | (pMS-S)n         | 2,2                                   | 35                                                                          |
| E-1                   | (PE-S)n          | NA                                    | NA                                                                          |

Onde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-terc-butilestireno e E/B é polibutadieno hidrogenado, os iniciadores de polímero são descritos na tabela 2. “Aldrich-1” foi usado da forma comprada da Aldrich Chemical Company (Número do produto 448885); funcionalidade da forma definida em MSDS. “NA” significa não analisado.

Usando a técnica de sulfonação descrita anteriormente, uma ampla faixa de polímeros foi seletivamente sulfonada no segmento interior dos copolímeros em bloco A-B-A. Níveis de sulfonação variaram de cerca de

0,6 a cerca de 2,8 mmol de funcionalidade sulfonato por grama de polímero para polímeros da presente invenção (Polímeros T-1, T-2, T-3, T-4 e P-1). Os polímeros dos exemplos comparativos que foram sulfonados nos blocos finais (Aldrich-1 e G-1 que têm grupos estireno somente nos blocos A) ou  
5 indiscriminadamente sulfonados sobre todos os blocos do copolímero (Polímeros A-1 e A-2 que têm grupos estireno reativos tanto no bloco A quanto no B), usando a técnica de sulfonação descrita anteriormente, tinham níveis de funcionalidade distribuídos sobre esta mesma faixa. Todos estes polímeros foram encaminhados para a síntese de membranas.

#### 10 Modalidade ilustrativa #4

Os copolímeros em bloco sulfonados foram fundidos em ar, a temperatura ambiente, a partir do solvente (misturas continham quantidades variáveis de tetraidrofurano (THF), metanol (MeOH), e tolueno (MeBz), o  
razões sendo ajustadas para adequar as propriedades de solubilidade dos  
15 copolímeros em bloco sulfonados) na superfície da lâmina metálica revestida de Teflon. Os filmes resultantes foram testados da maneira vazada (dados rotulados "Secos"). Corpos de prova foram estampados a partir destas membranas usando um parafuso Mini-D. Teste de tração foi de acordo com ASTM D412. Os dados registrados representam médias de resultados de 3 a 5  
20 amostras testadas dependendo da variabilidade do resultado da amostra e da quantidade de amostra disponível.

Em um experimento representativo, uma alíquota de um copolímero em tribloco A-B-A que foi seletivamente sulfonada no bloco elastomérico B, polímero T-2 na tabela 3, foi dissolvida em uma mistura de  
25 THF/MeOH e a solução foi vazada em uma superfície de lâmina metálica revestida de Teflon. Várias amostras da membrana foram preparadas para teste de tração (parafuso Mini-D). As amostras "secas" deram valores de resistência à tração na ruptura de 4.410 psi (40,41 KPa) (média) com um alongamento de 290%.

Claramente, estes foram filmes fortes, elásticos. Várias das amostras de teste estampadas a partir do mesmo filme foram equilibradas em água (por um dia) antes do teste e o equipamento de teste de tração foi empregado de uma maneira tal que as amostras pudessem ser arrastadas embora completamente submersas em água (dados rotulados “úmido” na tabela 4). Em média, as amostras úmidas tinham resistência à tração na ruptura, em água, de 1.790 psi (12,34 KPa) com alongamento na ruptura de 280%. Mesmo no estado úmido, esta membrana foi forte e muito elástica. Surpreendentemente, este copolímero em tribloco que foi seletivamente sulfonado no segmento interior manteve, quando completamente hidratado, acima de 40% da resistência do polímero análogo quando testado no estado seco; o polímero úmido tinha essencialmente o mesmo alongamento na ruptura que foi observado no teste no estado seco. Uma membrana elastomérica tendo excelentes propriedades de resistência à umidade e alongamento foi preparada por vazamento de solvente de um polímero da presente invenção.

Da forma apresentada na tabela 4, adutos sulfonados de polímeros T-1, T-3, T-2.1 e TS-1, modalidade ilustrativas da presente invenção, produziram membranas com resistência à umidade e elasticidade excepcionais.

Ao contrário dos resultados surpreendentes obtidos com os polímeros inventivos da forma descrita anteriormente, vazamentos de filmes a partir dos polímeros dos exemplos comparativos, polímeros seletivamente sulfonados nos blocos finais (Aldrich 1) e polímeros não seletivamente sulfonados em todos os segmentos (adutos sulfonados de polímeros A-1.1 e A-2), tinham fracas resistências à trações de umidade. No exemplo que emprega o polímero Aldrich 1, os filmes de teste úmidos foram muito fracos para dar uma resposta detectável no teste de tração. Com exceção dos experimentos com polímeros A-1 e G-1, os filmes dos polímeros dos

exemplos comparativos tinham perdido quase toda (faixa de acima de 80 a 100% de perda de resistência à tração) de sua resistência quando testados no estado úmido em comparação às propriedades medidas nas amostras testadas quando secas. Claramente, filmes preparados de copolímeros em bloco sulfonados tendo estas estruturas serão desvantajosos em aplicações onde as membranas ficarão úmidas.

Conforme será apresentado mais tarde, o polímero G-1 e o polímero A-1 não foram suficientemente sulfonados para ter propriedades de transporte efetivo de água. Embora estes polímeros tenham demonstrado bom desempenho no teste de tração úmido, eles não foram sulfonados a um nível suficiente para dar membranas permeáveis efetivas.

Uma alíquota de um copolímero em bloco A-B-A tendo somente blocos plásticos (segmentos finais de poli-p-t-butilestireno e um segmento interior de poliestireno), que foi seletivamente sulfonada no segmento interior de poliestireno, T-4, foi dissolvida em THF e a solução foi vazada em uma superfície de lâmina metálica revestida de Teflon. Várias amostras da membrana resultante foram preparadas para teste de tração (parafuso Mini-D). As amostras “secas” deram um valor de resistência à tração na ruptura de 1.800 psi (12,41 MPa) (12,41 KPa) (média) com um alongamento de 14%. Este foi um material muito plástico, que passou por um evento de escoamento com alongamento e em seguida rompeu. Várias das amostras de teste estampadas a partir do mesmo filme foram equilibradas em água (por um dia) antes do teste e o equipamento de teste de tração foi empregado de maneira tal que as amostras pudessem ser tracionadas enquanto completamente submersas em água (dados rotulados “úmido” na tabela 4). Em média, as amostras úmidas tiveram resistência a tração na ruptura, em água, de 640 psi (4,41 MPa) com alongamento na ruptura de 38%. No estado úmido, esta membrana foi forte e mais flexível. Surpreendentemente, este copolímero em tribloco que foi seletivamente sulfonado no segmento interior

Uma alíquota do polímero inédito, (ptBS-S-E/B)TMOS é seletivamente sulfonada no segmento do centro usando o procedimento salientado no experimento 43-51 usado para T-4. Uma porção de 20 g do polímero inédito tendo bloco central resistente à sulfonação modificador de impacto é dissolvida em 1,2-dicloroetano (DCE) (500 g) e a solução aquecida a 49 C. O reagente sulfato de acetila é preparado em um vaso separado combinando uma solução gelada (banho de gelo) de anidrido acético (AcOAc) (18 g, 0,18 mol) em DCE (20-30 mL) com ácido sulfúrico gelado (10,4 g, 0,11 mol). A solução gelada de sulfato de acetila é adicionada com agitação ao polímero em solução de DCE. Condições de sulfonação são mantidas por 4,1 horas. O copolímero em multibloco, que foi seletivamente sulfonado nos segmentos internos de estireno, é isolado por coagulação em um excesso de água, lavado com água para remover resíduos ácidos que não foram ligados ao polímero (até que a água de lavagem fosse neutra no pH), e seco em vácuo. Uma alíquota do polímero seletivamente sulfonado seco (1,04 g) é dissolvido em uma mistura de tolueno e metanol (MeOH) (1/2 (v/v)) e a funcionalidade de ácido sulfônico ligada ao polímero é titulada a um ponto final de azul de timol usando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (0,14 N) em metanol/água (80/20 (p/p)).

Esperou-se que esta análise encontrasse que cerca de 37 mol% dos sítios de poliestireno no bloco interior do copolímero foram sulfonados.

Uma alíquota do copolímero em bloco A-B-D-A seletivamente sulfonado tendo blocos finais resistentes à sulfonação (poli-p-t-butilestireno segmentos finais) e bloco central modificador de impacto (polibutadieno hidrogenado) e tendo segmentos internos de poliestireno suscetíveis à sulfonação é dissolvida em uma mistura de THF/MeOH (3/1(v/v)) de solventes e a solução é vazada em uma superfície de lâmina metálica revestida de Teflon. Várias amostras da membrana resultante são preparadas para teste de tração (Parafuso Mini-D). Espera-se que as amostras “secas”

5 manteve, quando completamente hidratado, acima de 30% da resistência do polímero análogo, quando testado no estado seco; o polímero úmido teve um alongamento substancialmente melhor na ruptura em comparação ao que foi observado quando testado no estado seco. A flexibilidade do polímero foi

10 melhorada em decorrência da plastificação seletiva em água da fase de poliestireno sulfonado. Uma membrana plástica firme com boa resistência à umidade e melhor tenacidade quando úmida foi preparada por vazamento de solvente de um polímero da presente invenção. Este polímero foi preparado sulfonando seletivamente um copolímero em tribloco plástico no segmento

15 interior. Membranas derivadas do vazamento de um polímero sulfonado relacionado, T-5, produziram ainda melhores resultados no teste de tração úmido (ver experimentos 91-57 e 91-74 na tabela 4). Da forma ilustrada pelas membranas preparadas de TS-2, inserção de um segmento de borracha pequeno entre os segmentos finais p-t-BS resistentes à sulfonação e o

20 segmento interior S suscetível à sulfonação disponibilizou materiais sulfonados com desempenho mecânico úmido ainda melhor. As propriedades mecânicas destes materiais no estado seco também foram muito boas (ver polímeros TS-2 e TS-2.1 na tabela 4).

Da forma apresentada na tabela 4, os resultados para uma

25 membrana vazada a partir de um copolímero em tribloco plástico seletivamente sulfonado tendo segmentos finais de poli-para-metilestireno e um segmento do centro de poliestireno foram ainda mais evidentes. No estado seco, este polímero foi tão frágil que uma amostra de teste não pode ser estampada do “seco” como membrana de vazamento; o corpo de prova fragmentou na operação de estampagem. O filme foi então embebido em água por um dia. Corpos de prova foram facilmente estampados a partir do filme úmido uma vez que o poliestireno sulfonado em bloco foi plastificado pela água. Observou-se que, no teste de tração em água, esta membrana do polímero tem boa resistência, 1.800 psi (12,41 MPa) de resistência à tração na

ruptura, e tenacidade visivelmente melhor.

Para os resultados das membranas relacionadas preparadas a partir do copolímero em tribloco A-BA seletivamente sulfonado plástico tendo segmentos finais de polietileno e um bloco interior de poliestireno, ver os dados na tabela 4.

Fica aparente a partir destes dados que, quando usadas em um ambiente úmido, membranas preparadas a partir de copolímeros em bloco termoplásticos da presente invenção, que são seletivamente sulfonados no bloco B, terão boas propriedades de resistência, tenacidade, e flexibilidade.

Prevê-se que muitas das aplicações para produtos da presente invenção serão em ambientes úmidos, estes materiais serão substancialmente vantajosos.

**Tabela 4** – Propriedades de Resistência de Vazamentos de Membranas a partir de Copolímeros em bloco Sulfonados.

| Polímero ID           | Tipo de Polímero | Resistência à tração (psi) / (MPa) |               |      | Alongamento na Tração (%) |            |      |
|-----------------------|------------------|------------------------------------|---------------|------|---------------------------|------------|------|
|                       |                  | Úmido                              | Seco          | U/S  | Úmido                     | Seco       | U/S  |
| EXEMPLOS COMPARATIVOS |                  |                                    |               |      |                           |            |      |
| Aldrich-1             | S-E/B-S          | 0 / 0                              | 780 / 5,38    | 0    | 0 / 0                     | 650 / 4,48 | 0    |
| G-1                   | S-E/B-S          | 650 / 4,48                         | 1.200 / 8,27  | 0,54 | 370 / 2,55                | 630 / 4,34 | 0,59 |
| A-1                   | S-S/EB-S         | 770 / 5,31                         | 3.770 / 25,99 | 0,20 | 540 / 3,72                | 830 / 5,72 | 0,65 |
| A-1.1                 | S-S/EB-S         | 460 / 3,17                         | 3.440 / 23,72 | 0,13 | 410 / 2,83                | 580 / 4,00 | 0,71 |
| A-2                   | S-S/EB-S         | 230 / 1,59                         | 2.950 / 20,34 | 0,08 | 140 / 0,97                | 230 / 1,59 | 0,61 |
| A-2                   | S-S/EB-S         | 90 / 0,62                          | 3.150 / 21,72 | 0,03 | 60 / 0,41                 | 310 / 2,14 | 0,19 |
| A-3                   | S-S/EB-S         | 1.700 / 11,72                      | 3.360 / 23,17 | 0,51 | 300 / 2,07                | 230 / 1,59 | 1,3  |
| EXEMPLOS INVENTIVOS   |                  |                                    |               |      |                           |            |      |
| T-1                   | (ptBS-S/EB)n     | 2.366 / 16,31                      | 3.682 / 25,39 | 0,64 | 121 / 0,83                | 142 / 0,98 | 0,85 |
| T-2                   | (ptBS-S/EB)n     | 1.790 / 12,34                      | 4.410 / 30,41 | 0,41 | 280 / 1,93                | 290 / 2,00 | 0,97 |
| T-2.1                 | (ptBS-S/EB)n     | 3.300 / 22,75                      | 3.300 / 22,75 | 1,0  | 280 / 1,93                | 180 / 1,24 | 1,6  |
| T-2.1                 | (ptBS-S/EB)n     | 2.430 / 16,75                      | 3.360 / 23,17 | 0,72 | 300 / 2,07                | 290 / 2,00 | 1,0  |
| T-2.1                 | (ptBS-S/EB)n     | 2.050 / 14,13                      | 3.850 / 26,54 | 0,53 | 140 / 0,97                | 220 / 1,52 | 0,66 |
| T-2.1                 | (ptBS-S/EB)n     | 2.270 / 15,65                      | 4.630 / 10,09 | 0,49 | 160 / 1,10                | 190 / 1,31 | 0,84 |

|        |                |                  |                  |      |               |               |      |
|--------|----------------|------------------|------------------|------|---------------|---------------|------|
| T-3    | (ptBS/S-S/EB)n | 2.770 /<br>19,10 | 3.660 /<br>25,23 | 0,76 | 310 /<br>2,14 | 260 /<br>1,79 | 1,19 |
| T-4    | (ptBS-S)n      | 643 /<br>4,43    | 1.799 /<br>12,40 | 0,36 | 38 /<br>0,26  | 14 /<br>0,10  | 2,71 |
| T-5    | (ptBS-S)n      | 1.480 /<br>10,20 | Brit             | Inf  | 66            | Brit          | Inf  |
| T-5    | (ptBS-S)n      | 870              | Brit             | Inf  | 66            | Brit          | Inf  |
| T-5    | (ptBS-S)n      | NA               |                  |      |               |               |      |
| TS-1   | (ptBS-EB-S)n   | 2.940 /<br>20,27 | 3.194 /<br>22,02 | 0,92 | 510 /<br>3,52 | 390 /<br>2,69 | 1,3  |
| TS-1.1 | (ptBS-EB-S)n   | 1.110 /<br>7,65  | 1.440 /<br>9,93  | 0,77 | 180 /<br>1,24 | 28 /<br>0,19  | 6,4  |
| TS-2   | (ptBS-EB-S)n   | 1.600 /<br>11,03 | 2.130 /<br>14,69 | 0,75 | 150 /<br>1,03 | 7 /<br>0,05   | 21   |
| TS-2.1 | (ptBS-EB-S)n   | 4.740 /<br>32,68 | 5.870 /<br>40,47 | 0,81 | 5 /<br>0,03   | 16 /<br>0,11  | 3,2  |
| P-1    | (pMS-S)n       | 1.827 /<br>12,60 | Brit             | Inf  | 5             | Brit          | Inf  |
| E-1    | (PE-S)n        | 111 /<br>0,77    | NA               | NA   | 6             | NA            | NA   |

Onde S = estireno, E = etileno, B = butileno, ptBS = para-terc-butilestireno, E/B é polibutadieno hidrogenado, e PE = polibutadieno hidrogenado baixo teor de vinila, “Aldrich-1” foi usado da forma comprada da Aldrich Chemical Company (Número do produto 44885), “Frágil” ou “Brit” denota uma membrana que fragmentou quando um esforço foi feito para estampar um corpo de prova do teste de tração do filme, “Infinito” ou “Inf” foi reservado para o valor da razão das propriedades úmidas e secas quando a membrana seca foi muito frágil para testar. NA = não analisado

#### Modalidade ilustrativa #5

Na modalidade ilustrativa #5, os polímeros sulfonados foram testados por análise mecânica dinâmica. Análise mecânica dinâmica foi realizadas tanto em polímeros sulfonados quanto em precursores usando um DMA 2900 produzido pela TA Instruments. Varreduras foram realizadas usando oscilação de 10 Hz e uma elevação de temperatura de 2°C/min em amostras de filme de vazamento de solvente. A faixa de temperatura testada foi de -100°C a 200°C para os polímeros sulfonados a -100°C a 120°C para os polímeros precursores. Figura 1 mostra uma comparação do módulo de armazenamento da amostra T-3 antes e depois da sulfonação. Esta figura mostra que o valor médio da transição de vidro para borracha, T<sub>g</sub>, do bloco interior S/EB desloca de aproximadamente 15°C para aproximadamente

50°C. Similarmente, a figura 2 mostra um aumento similar na Tg do bloco interior da amostra T-2. Estes aumentos demonstram que em ambas as amostras o bloco interior é sulfonado a um grau que resulta em uma mudança significativa nas propriedades físicas da amostra.

#### 5 Modalidade ilustrativa #6

Estudos de intumescimento de materiais poliméricos foram tomados como uma medida da estabilidade dimensional (ou falta desta) para artigos preparados de um polímero particular na presença de um agente de intumescimento específico. No presente caso, estudos de intumescimento em  
10 água foram realizados nos filmes vazados de solução dos copolímeros em bloco sulfonados descritos na tabela 4. No extremo, deseja-se ter polímeros sulfonados em níveis muito altos (para bom desempenho de transporte de água) que produziram membranas com excelente estabilidade dimensional (muito pouco intumescimento) na presença de água.

15 Em um exemplo da presente invenção, um “seco” como filme modelado preparado do aduto seletivamente sulfonado de um copolímero em tribloco A-B-A elastomérico tendo segmentos finais de poli-p-t-butilestireno e um bloco elastomérico interior sendo um copolímero hidrogenado de butadieno e estireno foi pesado (Polímero T-2), submerso em um recipiente  
20 de água por um dia, removido da água, engarrafado a seco e re-pesado. A partir deste experimento, descobriu-se que o filme teve um aumento de 62% em peso em decorrência de ser imerso em água por um dia. Amostras tomadas em quantidades menores de tempo demonstraram que o filme alcançou um ganho de peso de equilíbrio em menos que umas poucas horas. O ganho de  
25 peso depois de 1 dia em água foi considerada a medida do intumescimento de equilíbrio para este filme. Da forma apresentada na tabela 5, os resultados do intumescimento de equilíbrio são tipicamente menores para vazamentos de filmes a partir de outros copolímeros seletivamente sulfonados no segmento interior, tanto para polímeros elastoméricos quanto para precursores plásticos.

Seria de se esperar demonstrar ainda melhor estabilidade dimensional quando usados em aplicações úmidas.

Em comparação, os resultados de experimentos similares conduzidos em vazamentos de filmes a partir dos polímeros dos exemplos comparativos que foram sulfonados tanto nos blocos finais quanto indiscriminadamente em todas as partes do copolímero em bloco foram inferiores. Nestes sistemas, intumescimento pode somente ser controlado reduzindo o nível de funcionalidade do polímero. Em níveis úteis de sulfonação, níveis de intumescimento tão altos quanto 280% foram observados; estes filmes têm muito pouca estabilidade dimensional em comparação aos polímeros da presente invenção. Um nível de intumescimento menor foi realizado nos Experimentos do Exemplo Comparativo com Polímeros A-1 e G-1 tendo níveis menores de sulfonação. Mas, conforme será apresentado mais tarde, o menor nível de intumescimento veio às custas de essencialmente nenhum desempenho de transporte de água. Nos polímeros dos exemplos comparativos, não foi possível ter uma membrana que tinha tanto de excelentes propriedades de transporte de água quanto boa estabilidade dimensional (medida pelo intumescimento experimentos) em um ambiente úmido. Observou-se que copolímeros em bloco da presente invenção que são seletivamente sulfonados no bloco central produzem filmes que foram vantajosos na estabilidade dimensional em ambientes úmidos.

**Tabela 5** – Absorção de Água para Membranas Vazadas a partir de Polímeros Sulfonados.

| Polímero ID           | Tipo de polímero | Nível de sulfonação                  | Intumescimento de equilíbrio |
|-----------------------|------------------|--------------------------------------|------------------------------|
|                       |                  | -SO <sub>3</sub> H/polímero (mmol/g) | (% de ganho de peso)         |
| EXEMPLOS COMPARATIVOS |                  |                                      |                              |
| Aldrich 1             | S-EB-S           | 1,3-1,6                              | 180                          |
| G-1                   | S-EB-S           | 0,9                                  | 11                           |
| A-1                   | S-S/EB-S         | 0,6                                  | 8                            |
| A-1.1                 | S-S/EB-S         | 1,1                                  | 110                          |
| A-2                   | S-S/EB-S         | 1,6                                  | 88                           |
| A-2                   | S-S/EB-S         | 1,9                                  | 280                          |
| A-3                   | S-S/EB-S         | 1,6 (med)                            | 56                           |

| EXEMPLOS INVENTIVOS |                |     |     |
|---------------------|----------------|-----|-----|
| T-1                 | (ptBS-S/EB)n   | 1,0 | 30  |
| T-2                 | (ptBS-S/EB)n   | 1,3 | 62  |
| T-2.1               | (ptBS-S/EB)n   | 1,5 | 27  |
| T-2.1               | (ptBS-S/EB)n   | 1,0 | 63  |
| T-2.1               | (ptBS-S/EB)n   | 1,5 | 9,0 |
| T-2.1               | (ptBS-S/EB)n   | 1,4 | 24  |
| T-3                 | (ptBS-S-S/EB)n | 1,2 | 35  |
| T-4                 | (ptBS-S)n      | 2,8 | 74  |
| T-5                 | (ptBS-S)n      | 1,8 | 41  |
| T-5                 | (ptBS-S)n      | 3,2 | 96  |
| T-5                 | (ptBS-S)n      | NA  | 15  |
| TS-1                | (ptBS-EB-S)n   | 1,5 | 19  |
| TS-1.1              | (ptBS-EB-S)n   | 1,8 | NA  |
| TS-2                | (ptBS-EB-S)n   | 2,5 | 15  |
| TS-2.1              | (ptBS-EB-S)n   | 1,8 | NA  |
| P-1                 | (Pms-S)n       | 2,2 | 25  |
| E-1                 | (PE-S)n        | NA  | 34  |

Ver rodapé da tabela 4 para uma explicação dos símbolos e abreviações usados nesta tabela. 5

#### Modalidade ilustrativa #7

Os filmes fundidos de solvente descritos na modalidade ilustrativa #4 e os materiais do Exemplo Comparativo descritos na tabela 4 foram testados para determinar a taxa em que a água passa de um lado da membrana para o outro. A taxa de transmissão de vapor de água (WT) foi medida em filmes cerca de 1 mil de espessura usando o método “dessecante” ASTM E96-00. Neste teste um vaso pequeno aberto no topo contendo um dessecante ativado seco foi coberto com a membrana a ser testada. A membrana foi estampada no topo do vaso e esta montagem foi pesada. O dispositivo de teste foi exposto na atmosfera em uma temperatura controlada (75 °F (23,9°C)) e umidade controlada (umidade relativa 50%) por uma semana e re-pesado para ver quanta água tinha passado através da membrana e foi absorvida pelo dessecador. Conhecendo o tempo do teste, a espessura área de superfície exposta da membrana, e o peso da água absorvida, a taxa WVT pode ser calculada e foi registrada como Permeabilidade (g de H<sub>2</sub>O/Pa.m.h.).

Observou-se que a membrana preparada do polímero inventivo, seletivamente sulfonado T-2 tem uma permeabilidade à água de 1,2

$\times 10^{-6}$  g/Pa.m.h., uma taxa de transmissão efetiva. Além do mais, esta membrana tinha excelentes propriedades de resistência à umidade e alongamento. O polímero usado no preparo desta membrana foi preparado sulfonando seletivamente um copolímero em tribloco elastomérico no segmento interior. Da forma apresentada na tabela 6, membranas preparadas dos outros polímeros A-B-A seletivamente sulfonados elastoméricos da presente invenção, polímeros T-1 e T-3, também tinham taxas efetivas de WVT e foram superiores às membranas comparativas do polímero em resistência à umidade e estabilidade dimensional.

Observou-se que a membrana preparada do polímero inventivo, seletivamente sulfonado T-4 tem uma permeabilidade à água de  $9,0 \times 10^{-6}$  g/Pa.m.h., uma taxa de transmissão efetiva. Esta taxa WVT excede (por um fator de cerca de 3) a de qualquer outro polímero na tabela 6. Além do mais, esta membrana tinha boa resistência à umidade, demonstrou boa tenacidade e flexibilidade, e tinha boa estabilidade dimensional na presença de água. O polímero usado no preparo desta membrana foi preparado sulfonando seletivamente um copolímero em tribloco termoplástico no segmento interior. Da forma apresentada na tabela 6, membranas preparadas dos outros polímeros A-B-A seletivamente sulfonados termoplásticos da presente invenção, polímeros P-1 e E-1, também tinham taxas excepcionais de WVT e resistência à umidade e estabilidade dimensional superiores em um ambiente úmido. Este conjunto de propriedades oferece uma vantagem significativa no desempenho das membranas que são capazes de transportar água.

Conforme esperado, várias das membranas preparadas dos adutos sulfonados dos polímeros dos exemplos comparativos tinham taxas de transmissão de água efetivas com valores variando de  $3,6 \times 10^{-7}$  a  $2,6 \times 10^{-6}$  g/Pa.m.h. A membrana preparada do polímero sulfonado A-1 sulfonado no experimento 45-28 foi a exceção notável; não houve essencialmente nenhuma

passagem de água através desta membrana como um todo, permeabilidade =  $2,3 \times 10^{-9}$  g/Pa.m.h. O problema evidente com estas membranas (Experimento 45-28) preparadas do polímero A-1 foi que elas tinham pouca ou nenhuma resistência à umidade e tinham pouca estabilidade dimensional na presença de água. Será muito difícil usá-las em aplicações que envolvem um ambiente úmido. As membranas preparadas de acordo com a invenção atual terão boas taxas de transporte de água terão propriedades mecânicas robustas na presença de água.

**Tabela 6** - Taxas de Transmissão de Vapor de Água para Vazamento de Solvente de Membranas de Soluções de Copolímero em tribloco Sulfonado.

| Polímero ID                  | Tipo de polímero | Intumescimento de equilíbrio (% de ganho de peso) | Resistência à tensão de umidade (psi) / (MPa) | Permeabilidade e ( $10^{-6}$ g/Pa.m.h) |
|------------------------------|------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|
| <b>EXEMPLOS COMPARATIVOS</b> |                  |                                                   |                                               |                                        |
| Aldrich-1                    | S-EB-S           | 180                                               | 0                                             | 3                                      |
| G-1                          | S-EB-S           | 11                                                | 650 / 4,48                                    | 0,078                                  |
| A-1                          | S-S/EB-S         | 8                                                 | 770 / 5,31                                    | 0,0023                                 |
| A-1.1                        | S-S/EB-S         | 110                                               | 460 / 3,17                                    | 1,5                                    |
| A-2                          | S-S/EB-S         | 90                                                | 230 / 1,59                                    | 0,99                                   |
| A-2                          | S-S/EB-S         | 280                                               | 90 / 0,62                                     | 2,6                                    |
| <b>EXEMPLOS INVENTIVOS</b>   |                  |                                                   |                                               |                                        |
| T-1                          | (ptBS-S/EB)n     | 30                                                | 2.370 / 16,34                                 | 1,7                                    |
| T-2                          | (ptBS-S/EB)n     | 62                                                | 1.790 / 12,34                                 | 1,2                                    |
| T-3                          | (ptBS/S-S/EB)n   | 35                                                | 2.770 / 19,10                                 | 0,30                                   |
| T-4                          | (ptBS-S)n        | 74                                                | 640 / 4,41                                    | 9,0                                    |
| P-1                          | (pMS-S)n         | 25                                                | 1.830 / 12,62                                 | NA                                     |
| E-1                          | (PE-S)n          | 34                                                | 11 / 0,08                                     | NA                                     |

Ver rodapé da tabela 4 para uma explicação dos símbolos e abreviações usados nesta tabela.

Modalidade ilustrativa #8 Preparação de um Copolímero em bloco (Hipotético) Seletivamente Sulfonado (A-B-D)x.

Um braço do copolímero em tribloco vivo, ptBS-S-Bd-Li, é preparado usando métodos de polimerização aniônica viva com adição seqüencial dos monômeros. O braço do copolímero em tribloco vivo é

copulado produzindo uma mistura de cadeias de polímero retas ou ramificadas tendo segmentos finais resistentes à sulfonação de poli-para-terc-butilestireno (ptBS), segmentos internos suscetíveis à sulfonação de poliestireno (S) e o precursor para uma modificação de impacto, bloco resistente à sulfonação de polibutadieno hidrogenado (E/B) no centro da molécula.

Em um experimento representativo, a polimerização de 26 g de para-terc-butilmonômero estireno em uma mistura contendo 940 g de ciclo-hexano e 60 g de éter dietílico seco é iniciada, em condições de polimerização aniônica, a 40 C, pela adição de 1 mmol de sec-BuLi. Depois da conversão completa do monômero, uma amostra analítica do poli-para-terc-butilestireno vivo é terminada pela adição de um excesso de MeOH e o produto terminado analisado por um método de GPC para encontrar um polímero tendo uma MW verdadeira = 26.000 g/mol. Preparando o primeiro bloco do braço do polímero, 52 g de monômero estireno são adicionados à solução de polímero vivo. Depois da conversão completa do monômero, uma amostra analítica do copolímero em dibloco poli-para-t-butilestireno-poliestireno vivo é terminado pela adição de um excesso de MeOH e o produto terminado analisado por um método de GPC para encontrar um polímero tendo uma MW verdadeira=78.000 g/mol. Isto corresponde a um copolímero em dibloco ptBS-S tendo pesos moleculares do segmento de 26.000-52.000 respectivamente. Preparando o segundo bloco do braço do copolímero, 20 g de monômero 1,3-butadieno são adicionados à solução de polímero vivo. Depois da conversão completa dos monômeros, uma amostra analítica do copolímero em tribloco poli-para-t-butilestireno-poliestireno-polibutadieno vivo é terminada pela adição de um excesso de MeOH e o produto terminado analisado por um método de GPC para encontrar um polímero tendo uma MW verdadeira=98.000 g/mol. Isto corresponde a um copolímero em bloco ptBS-S-Bd tendo pesos moleculares dos segmentos de

26.000-56.000-20.000 respectivamente. Espera-se encontrar na análise do copolímero em tribloco usando RMN-H que cerca de 40% do butadieno tenha sido adicionado por um mecanismo 1,2-adição. Preparando o terceiro bloco do braço do copolímero, os braços do polímero vivo são copulados pela  
5 adição de 0,04 mmol de tetrametoxissilano (TMOS) ( $\text{Si/Li} = 0,4/1$  (mol/mol)). Análise da solução de polímero copulada usando um método de GPC é esperada para encontrar uma mistura de polímeros copulados ramificados (componente principal) e retos, (ptBS-S-Bd)TMOS com menos que 10% dos braços permanecendo como cadeias de copolímero em tribloco não ligadas.

10 A solução de ciclo-hexano/éter dietílico da mistura de (ptBS-S-Bd)TMOS recém polimerizada é transferida para um vaso de pressão. Hidrogênio é adicionado a uma pressão de 700 psig (4,83 MPa). Uma suspensão (em uma quantidade equivalente de 0,2 g de Co) contendo o produto de reação derivado da adição de  $\text{Co}(\text{neodecanoato})_2$  e trietilalumínio  
15 ( $\text{Al/Co} = 2,6/1$  (mol/mol)) é adicionada ao reator para iniciar a hidrogenação. Quando a reação de hidrogenação é completa (99% dos centros  $\text{C}=\text{C}$  foram hidrogenados, da forma medida usando uma técnica de RMN-H), excesso de gás hidrogênio é expelido e o polímero seletivamente hidrogenado, (ptBS-S-E/B)TMOS, é colocado em contato com um excesso de 10% em peso de  
20 ácido sulfúrico em água e exposto ao ar (deve-se ter cuidado nesta etapa para evitar a formação de uma mistura explosiva de hidrocarboneto e ar). Colocar o cimento de polímero em contato com ar na presença de um excesso de ácido resultará na oxidação do catalisador de hidrogenação e extrair os resíduos de catalisador inorgânico na fase aquosa. A solução de polímero é lavada com  
25 água para remover qualquer espécie ácida que possa estar na fase orgânica. Cerca de 100 g do polímero seletivamente hidrogenado são recuperados por coagulação com MeOH, coletados por filtração e secos. Uma alíquota deste polímero é analisada por DSC e observou-se que a  $T_g$  da fase modificadora de impacto é abaixo de  $0^\circ\text{C}$ .

dêem valor de resistência à tração na ruptura acima de 1.800 psi (12,41 MPa) (média) em um alongamento de mais que 14%. Este seria um material muito flexível. Várias das amostras de teste estampadas a partir do mesmo filme são equilibradas em água (por um dia) antes do teste e o equipamento de teste de tração é empregado de uma maneira tal que as amostras possam ser tracionadas mesmo completamente submersas em água. Em média, espera-se que as amostras úmidas tenham resistência a tração na ruptura, em água, acima de 500 psi (3,45 MPa) com alongamento na ruptura acima de 38%. No estado úmido, esta membrana é resistente e flexível. Surpreendentemente, espera-se que este copolímero em tribloco que foi seletivamente sulfonado nos segmentos internos tenham mantido, quando completamente hidratado, acima de 30% da resistência do polímero análogo quando testado no estado seco. A flexibilidade do polímero melhorou em decorrência da plastificação seletivamente em água da fase de poliestireno sulfonado. Uma membrana firme, flexível tendo boa resistência à umidade e melhor tenacidade quando úmida foi preparada por vazamento de solvente de um polímero da presente invenção. Este polímero foi preparado sulfonando seletivamente um polímero tendo um bloco de modificação de impacto no centro (interior) da molécula.

Espera-se que em estudos de intumescimento de polímeros seletivamente sulfonados inéditos, conduzidos de acordo com o processo salientado na modalidade ilustrativa #6, mostre que o polímero seletivamente sulfonado (ptBS-S-E/B)TMOS absorve menos que 100% de seu peso em água no equilíbrio. A partir deste resultado, conclui-se que materiais preparados a partir deste polímero têm boa estabilidade dimensional na presença de água.

Usando o procedimento salientado na modalidade ilustrativa #7, membranas preparadas a partir do polímero seletivamente sulfonado (ptBS-S-E/B)TMOS foram testadas para taxas de transporte de água. Espera-se que este teste mostre que estes polímeros têm valores de permeabilidade à água acima de  $0,1 \times 10^{-6}$  g/Pa.m.h. A partir deste resultado, conclui-se que

estas membranas são muito efetivas para o transporte de água.

Espera-se que estes experimentos mostrem que o polímero seletivamente sulfonado tendo blocos externos resistentes à sulfonação, segmentos internos suscetíveis à sulfonação e um bloco de modificação de impacto no centro da molécula resistente à sulfonação, produz artigos tendo boa estabilidade dimensional na presença de água, níveis úteis de propriedades de resistência, excelente tenacidade e flexibilidade, e efetivo transporte de água.

Modalidade ilustrativa #9. Controle do desempenho mecânico e estado de água por meio de condições de vazamento.

Neste exemplo, uma alíquota do copolímero em bloco sulfonado TS-1 a base de (A-D-B)<sub>n</sub>X que foi seletivamente sulfonada no bloco B foi vazada a partir de três diferentes misturas de solventes (Tabela 7), em ar, a temperatura ambiente, na superfície de lâmina metálica revestida de Teflon. Os filmes resultantes foram testados como vazado (dados rotulados “Seco”). Corpos de prova foram testados com relação a absorção de água, permeação de água, estado da água no filme e resistência à tração tanto no estado úmido quanto no seco. Estudos de intumescimento de água foram realizados da forma descrita na modalidade ilustrativa #6, e medições de tração úmida e seca foram realizadas da forma descrita na modalidade ilustrativa A. Microscopia de força atômica foi realizada para ver a morfologia das três membranas. O estado da água foi medido usando o método de calorimetria de varredura diferencial (DSC) apresentado nas publicações por Hickner e colaboradores intitulado “State of water in Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymers and a Perfluorosulfonic Acid Copolymer (Naflon) and Its Effect on Physical and Electrochemical Properties”, *Macromolecules* 2003, Volume 36, Número 17, 6281-6285 e “Transport in sulfonated poly(phenylene)s: Proton conductivity, permeability, and the state of water”, *Polymer*, Volume 47, Issue 11, Páginas 4238-4244.

Medições da taxa de permeação à água foram feitas pelo método apresentado na publicação por N.S. Schneider e D. Rivin “Solvent transport in hydrocarbon and perfluorocarbon Ionomers”, Polymer, Volume 47, Issue 9, Páginas 3119-3131.

5 **Tabela 7** – Efeito das condições de vazamento nas propriedades da membrana.

| Mistura de solvente | Resistência seca (PSI) / (MPa) | Resistência úmida (PSI) / (PMa) | Absorção de água (% em peso) | Taxa de permeabilidade à água g-mil/dia-m <sup>2</sup> | Calor de fusão da água ( $\Delta H_f$ ) (J/g) |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 90/10 Tolueno/MeOH  | 3.100 / 21,37                  | 2.600 / 17,93                   | 18                           | 2.700                                                  | 191                                           |
| 80/20 THF/Tolueno   | 3.800 / 26,20                  | 2.700 / 18,62                   | 21                           | 3.500                                                  | 257                                           |
| 50/50 THF/Tolueno   | 4.300 / 29,65                  | 2.300 / 15,86                   | 21                           | 1.160                                                  | 65                                            |

Microscopia de força atômica (Figura 3) mostra que estruturas diferentes foram formadas a partir as três soluções de vazamento diferentes. Embora todos os três filmes tenham resistência a úmido e seco excepcionais, a resistência de cada filme diferiu (Tabela 7). Cada filme também teve similar absorção de água de 18 a 21% em peso (Tabela 7).

É surpreendente que cada filme teve um mecanismo diferente de armazenamento de água medido por DSC (Figura 4). Figura 4 mostra a sobreposição de dois picos endotérmicos para cada amostra, que consiste da faixa do pico de fusão amplo de -30°C a 10°C, designado para água fracamente ligada e o pico de fusão agudo a 0°C em virtude da água livre. A quantidade de água ligada e livre é indicada pela localização e amplitude dos picos de fusão e variações de  $\Delta H_f$  (Tabela 7). Valores baixos indicam água fortemente ligada ( $\Delta H_f$  para volume de água é 334 J/g), uma vez que a água fortemente ligada não é capaz de congelar. A variação das quantidades relativas de água ligada em função de livre permite o ajuste das propriedades de transporte com um único polímero sulfonado. Neste exemplo, a taxa de permeação à água é aumentada em mais que um fator de três por meio de alterações na quantidade de água ligada.

### Modalidade ilustrativa #10

Na modalidade ilustrativa #10, os polímeros sulfonados foram testados para estabilidade mecânica em água fervente. Um pedaço de membrana de polímero sulfonado de aproximadamente 0,75” (19,05 mm) de largura e 3” (76,20 mm) de comprimento foi suspenso em um recipiente de água fervente. A extremidade inferior do filme foi pesada com um grampo de ligação de 3 g para prevenir que a membrana sulfonada flutuasse na água. Depois de ferver a membrana por 15 minutos, as amostras foram removidas e medidas para alterações de dimensão. Os resultados são apresentados na tabela 8. Tanto a amostra 0091-49 quanto a 0091-67A-3 e G-2 (exemplos comparativos) deram resultados indesejáveis. As amostras intumesceram a um ponto tal que elas começaram a rasgar nos grampos durante o teste e rachar na remoção dos grampos depois do teste. Surpreendentemente, as amostras 0091-85 e 0091-91TS-1 e TS-2 (amostras da presente invenção) não intumesceram notavelmente e mantiveram suas dimensões originais depois do teste. Esta característica é altamente desejável em aplicações, tais como células de combustível de metanol uma vez que uma membrana fixada pode ser potencialmente circulada através de atmosferas a úmido e seco e estabilidade dimensional é principal.

**Tabela 8.** Intumescimento e estabilidade da membrana em água fervente.

| Tipo de polímero          | Polímero ID | Intumescimento<br>(% de aumento no tamanho) | Observação                                                                                   |
|---------------------------|-------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| S-S/EB-S                  | A-3         | 180                                         | Amostra quebrou mediante extração da água                                                    |
| S-E/B-S                   | G-2         | 175                                         | Cisalhamento da amostra nos grampos devido ao intumescimento e rasgou na remoção dos grampos |
| (ptBS-E/B-S) <sub>n</sub> | TS-1        | <10                                         | Ligeira contração depois da secagem                                                          |
| (ptBS-E/B-S) <sub>n</sub> | TS-2        | <10                                         | Ligeira fragilização depois da secagem                                                       |

## REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero em bloco sulfonado insolúvel em água, compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos um bloco interior de polímero B, caracterizado pelo fato de que:

5 a. cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os blocos A e B não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre 1.000 e 60.000 e cada bloco B independentemente tendo um peso  
10 molecular médio entre 10.000 e 300.000;

c. os blocos B são sulfonados até 10 a 100 por cento em mol; e,

d. o copolímero em bloco tem uma resistência à tração maior que 0,69 MPa na presença de água de acordo com ASTM D412.

2. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado  
15 pelo fato de que cada bloco A compreende um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno, (v) monômeros de dienos conjugados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos  
20 mesmos polimerizados, em que qualquer um dos segmentos contendo 1,3-ciclodieno polimerizado ou dienos conjugados polimerizados são subsequentelemente hidrogenados e em que qualquer bloco A compreendendo etileno polimerizado ou polímeros hidrogenados de um dieno conjugado acrílico tem um ponto de fusão maior que 50°C.

25 3. Copolímero de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que cada bloco B compreende segmentos de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e

(vii) misturas dos mesmos polimerizados.

4. Copolímero de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que os blocos B são sulfonados até 20 a 100 por cento em mol, com base nas unidades de monômero de vinila aromático nos blocos B.

5 5. Copolímero de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a porcentagem em mol de monômeros de vinila aromático que são monômeros de estireno não substituídos, monômeros de estireno orto-substituídos, monômeros de estireno meta-substituídos, alfa-metilestireno, 1,1-difeniletileno e 1,2-difeniletileno em cada bloco B sendo entre 10 por cento em  
10 mol e 100 por cento em mol.

6. Copolímero de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente pelo menos um bloco de polímero D tendo uma temperatura de transição vítrea menor que 20°C e um peso molecular médio entre 1.000 e 50.000, o copolímero em bloco tendo a configuração geral A-D-B-D-A, A-B-D-B-A, (A-D-B)<sub>n</sub>X, (A-B-D)<sub>n</sub>X, ou misturas dos mesmos, onde  
15 n é um número inteiro de 2 a cerca de 30, e X é resíduo de agente de copulação, e em que bloco D é um bloco de polímero resistente à sulfonação e não contém nenhum nível significativo de insaturação olefínica.

7. Copolímero de acordo com a reivindicação 6, caracterizado  
20 pelo fato de que cada bloco D é selecionado do grupo que consiste em (i) um dieno conjugado polimerizado ou copolimerizado selecionado de isopreno, 1,3-butadieno tendo um teor de vinila antes da hidrogenação entre 20 e 80 por cento em mol, (ii) um monômero de acrilato polimerizado, (iii) um polímero de silício, (iv) isobutileno polimerizado e (v) misturas dos mesmos, em que qualquer um dos  
25 segmentos contendo 1,3-butadieno ou isopreno polimerizados são subsequenteemente hidrogenados.

8. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 ou 7, caracterizado pelo fato de que o bloco A é um bloco de polímero de para-t-butilestireno e o bloco B é um bloco de polímero de estireno não substituído e o

bloco D antes da hidrogenação é bloco de polímero de 1,3-butadieno, onde 20 a 80 por cento em mol das unidades de butadieno condensadas no bloco D têm 1,2-configuração antes da hidrogenação.

9. Copolímero de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o copolímero em bloco sulfonado para formar artigos que são sólidos em água têm a configuração geral A-B-A, A-B-A-B-A, (A-B-A) $n$ X, (A-B) $n$ X ou misturas dos mesmos, onde  $n$  é um número inteiro de 2 a cerca de 30, e X é resíduo de agente de copulação.

10. Copolímero de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que cada bloco B é um bloco de copolímero de pelo menos um dieno conjugado e pelo menos um mono alquênico areno selecionado de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos, em que bloco B é subseqüentemente hidrogenado.

11. Copolímero de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que uma porção dos grupos funcionais sulfônicos resultantes no bloco B foi neutralizada.

12. Copolímero em bloco insolúvel em água, compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos um bloco interior de polímero B, caracterizado pelo fato de que:

a. cada bloco A é um bloco de polímero contendo essencialmente nenhum grupo funcional ácido sulfônico ou sulfonato e cada bloco B é um bloco de polímero contendo 10 a 100 por cento em mol grupos funcionais ácido sulfônico ou sulfonato com base no número de unidades de monômero do bloco B, os blocos A e B não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica; e,

b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre 1.000 e 60.000 e cada bloco B independentemente tendo um peso

molecular médio entre 10.000 e 300.000.

13. Processo para preparar copolímeros em bloco sulfonados insolúveis em água tendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos um bloco interior de polímero B, caracterizado pelo fato de que  
5 compreende reagir um copolímero em bloco precursor com um reagente de sulfonação que seletivamente sulfona os blocos B, onde:

a. cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, os blocos A e B não contendo nenhum nível significativo de insaturação olefínica;

10 b. cada bloco A independentemente tendo um peso molecular médio entre 1.000 e 60.000 e cada bloco B independentemente tendo um peso molecular médio entre 10.000 e 300.000;

c. em que o copolímero em bloco sulfonado é formado em um artigo que não é nem solúvel em água nem dispersável em água; e,

15 d. cada bloco B contém um ou mais grupos funcionais sulfônicos depois da sulfonação.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que cada bloco A compreende um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18  
20 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno, (v) monômeros de dienos conjugados tendo um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos mesmos polimerizados, em que qualquer um dos segmentos contendo 1,3-ciclodieno ou dienos conjugados polimerizados são subsequente-  
25 hidrogenados.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que cada bloco B compreende polímeros de um ou mais monômeros de vinila aromático selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-

substituídos, (iv) alifametileno, (v) 1,1-difenileno, (vi) 1,2-difenileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados.

16. Artigo, caracterizado pelo fato de ser formado pelo menos em parte a partir de uma composição compreendendo o copolímero em bloco sulfonado como definido na reivindicação 5, cujo artigo é selecionado do grupo que consiste em células de combustível, tecidos, tecidos revestidos, membranas de filtração, membranas de dessalinização, membranas de condicionamento de ar, membranas de recuperação de calor, revestimentos para membranas, artigos de higiene pessoal, adesivos, hidrogéis, revestimentos anti-sujeira, artigos de absorção de água, montagens de eletrodo, e revestimentos marinhos.

17. Membrana permeável seletiva, caracterizada pelo fato de ser formada em parte a partir de uma composição que compreende o copolímero em bloco sulfonado como definido na reivindicação 1.

18. Método para variar as propriedades de transporte de um vazamento de filme de polímero como definido na reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que compreende vazar o polímero usando uma mistura de solventes compreendendo dois ou mais solventes selecionados do grupo que consiste em solventes polares e solventes apolares.

19. Composição, caracterizada pelo fato de compreender o copolímero em bloco sulfonado como definido na reivindicação 5 e componentes adicionais selecionados do grupo que consiste em outros polímeros, líquidos polímeros e cargas.

20. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que quando formado num artigo tem uma resistência à tração maior que 0,69 MPa na presença de água de acordo com ASTM D412.

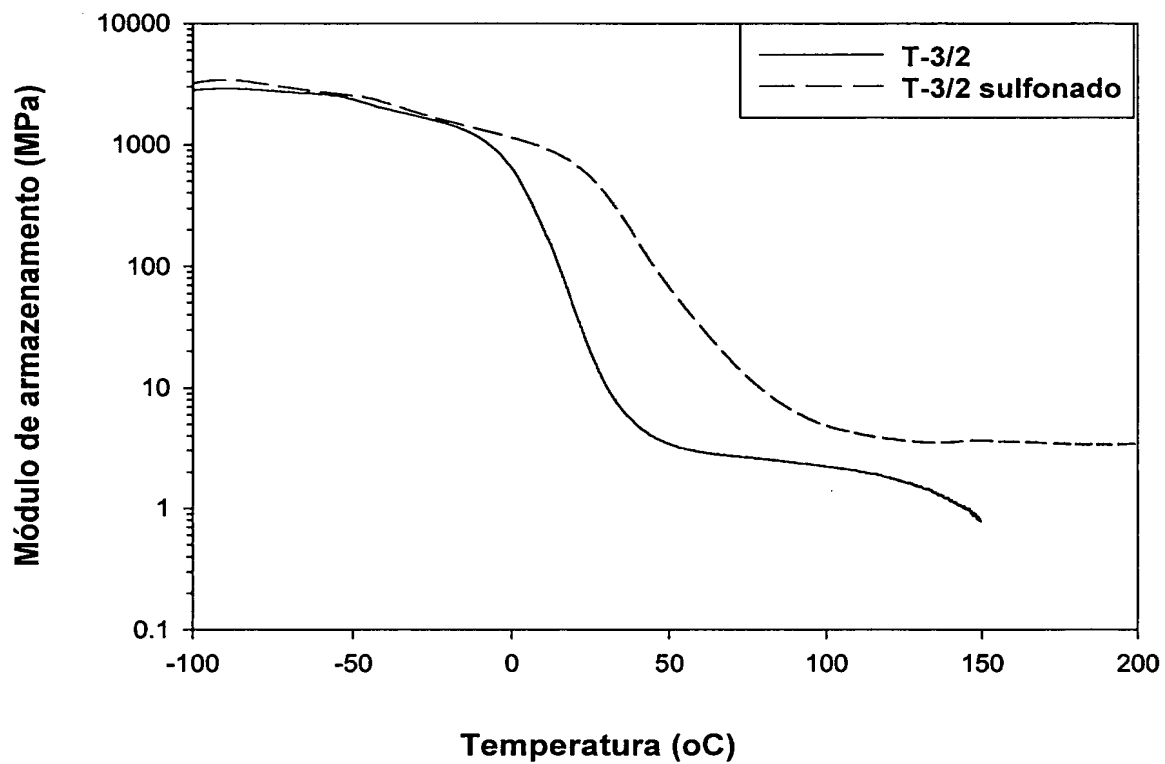
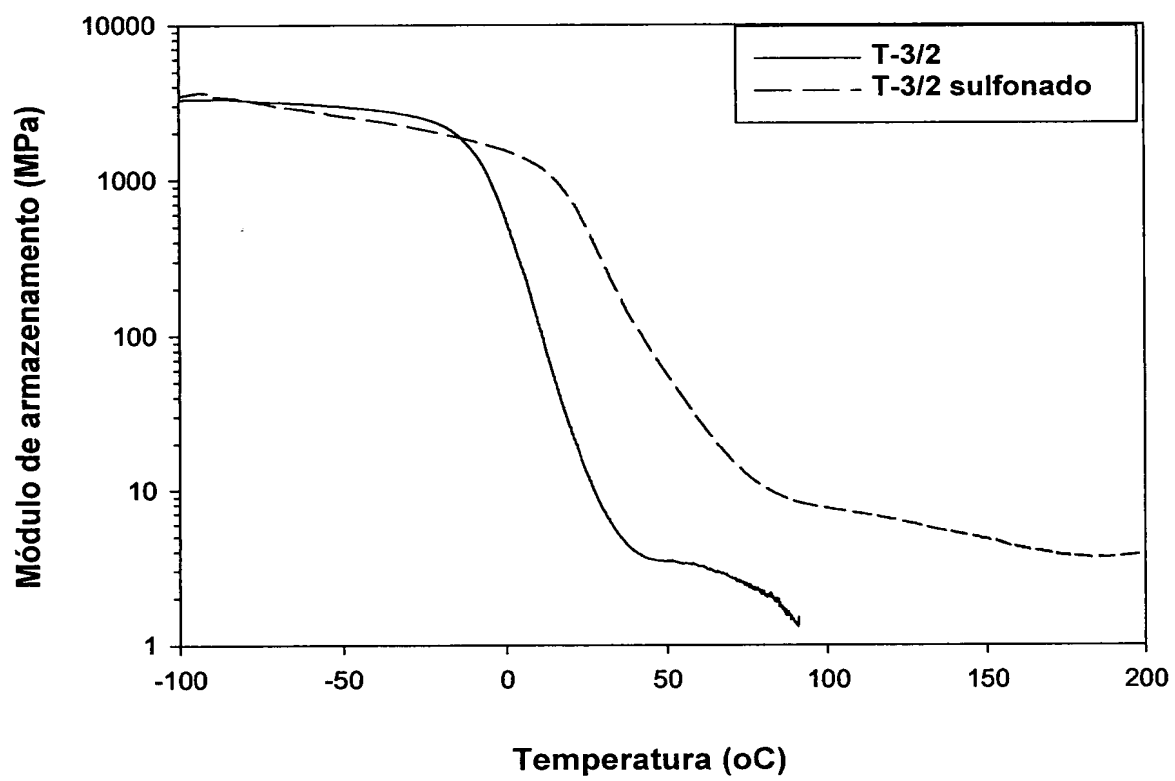
**Figura 1****Polímero T-3/2 antes e depois da sulfonação**

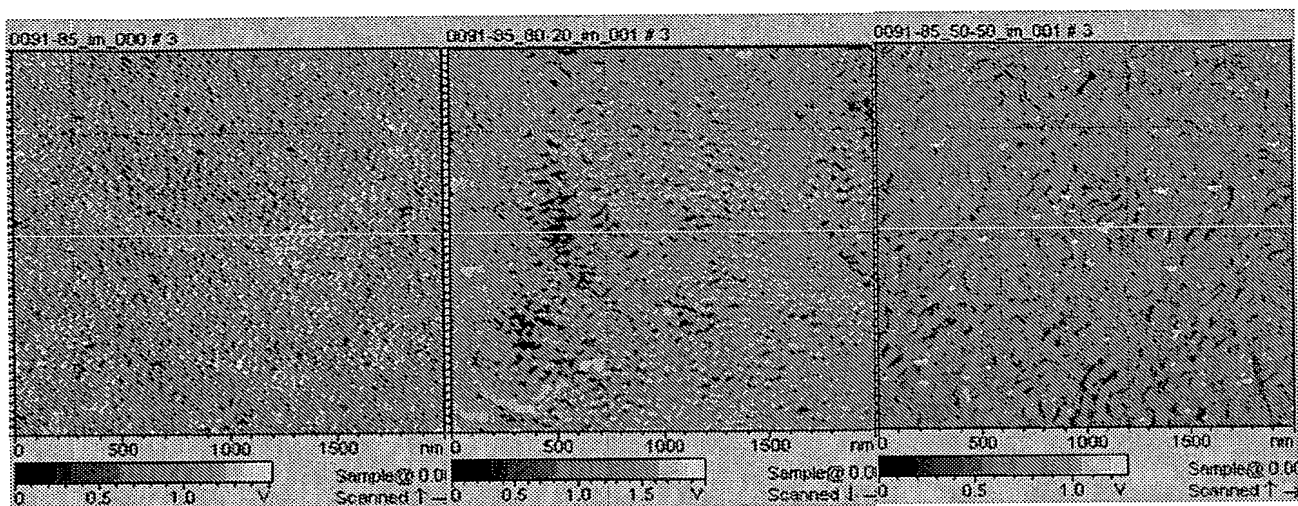
Figura 2

Polímero T-3/2 antes e depois da sulfonação



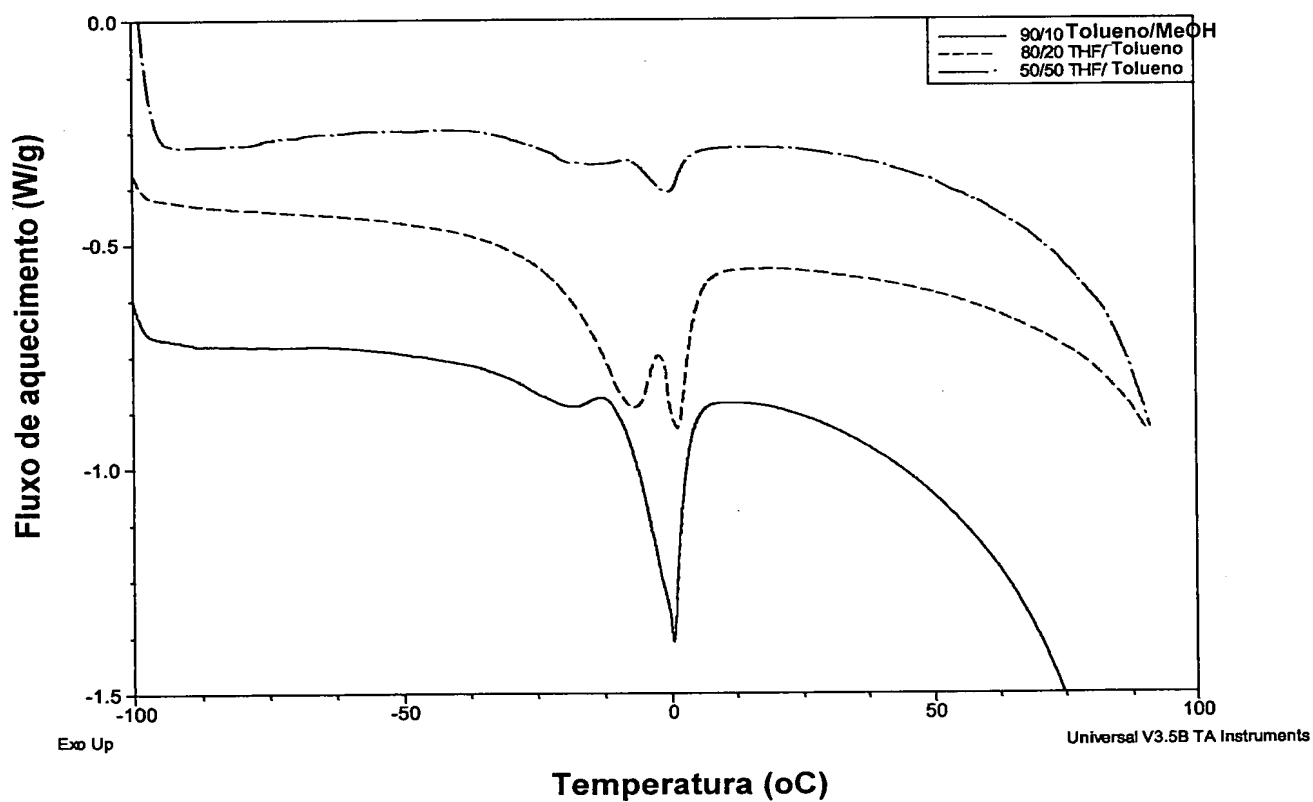
### Figura 3

Estrutura de vazamento de filmes de: (esquerda) 90/10 tolueno/metanol, (centro) 80/20 THF/tolueno, e (esquerda) 50/50 THF/tolueno imageado com AFM



### Figura 3

Gráficos de DSC que mostram diferenças na fusão da água como uma função das soluções de vazamento



RESUMO

“COPOLÍMERO EM BLOCO SULFONADO INSOLÚVEL EM ÁGUA, PROCESSO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS EM BLOCO SULFONADOS INSOLÚVEIS EM ÁGUA, ARTIGO, MEMBRANA PERMEÁVEL SELETIVA, MÉTODO PARA VARIAR AS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE UM VAZAMENTO DE FILME DE POLÍMERO, E, COMPOSIÇÃO”

A presente invenção diz respeito a um copolímero em bloco sólido compreendendo pelo menos dois blocos finais de polímero A e pelo menos um bloco interior de polímero B em que cada bloco A é um bloco de polímero resistente à sulfonação, e cada bloco B é um bloco de polímero suscetível à sulfonação, e em que os blocos A e B não contêm nenhum nível significativo de insaturação olefínica. Preferivelmente, cada bloco A compreende um ou mais segmentos selecionados de (i) monômeros de estireno para-substituídos, (ii) etileno, (iii) alfa olefinas de 3 a 18 átomos de carbono; (iv) monômeros 1,3-ciclodieno hidrogenados, (v) monômeros hidrogenados de dienos conjugados com um teor de vinila menor que 35 por cento em mol antes da hidrogenação, (vi) ésteres acrílicos, (vii) ésteres metacrílicos, e (viii) misturas dos mesmos; e cada bloco B compreende segmentos de um ou mais monômeros aromáticos de vinila polimerizados selecionados de (i) monômeros de estireno não substituídos, (ii) monômeros de estireno orto-substituídos, (iii) monômeros de estireno meta-substituídos, (iv) alfa-metilestireno, (v) 1,1-difeniletileno, (vi) 1,2-difeniletileno e (vii) misturas dos mesmos polimerizados. Também são reivindicados processos para preparar tais copolímeros em bloco, e os vários usos e aplicações finais para tais copolímeros em bloco.