

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 000**

51 Int. Cl.:

**G01N 30/88** (2006.01)

**G01N 30/46** (2006.01)

**G01N 33/44** (2006.01)

**G01N 25/14** (2006.01)

**B01D 15/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2006 E 06770965 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **06.02.2008 EP 1883811**

54 Título: **Un método bidimensional integrado en línea y dispositivo de fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura sincronizado y cromatografía de penetración de gel**

30 Prioridad:

**24.05.2005 US 684044 P**

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

**07.02.2013**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)  
10001 SIX PINES DRIVE  
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**YU, YOULU;  
TSO, CHUNG C. y  
DESLAURIERS, PAUL J.**

74 Agente/Representante:

**URÍZAR ANASAGASTI, José Antonio**

ES 2 395 000 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Un método bidimensional integrado en línea y dispositivo de fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura sincronizado y cromatografía de penetración de gel

## CAMPO DE LA INVENCION

- 5 **[0002]** La presente invención está relacionada con la caracterización de polímeros y más particularmente con el análisis simultáneo de la distribución de la composición química y la distribución de peso molecular de una muestra de polímero utilizando una combinación de fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF) y cromatografía de penetración de gel rápida (rGPC).

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 **[0003]** El conocimiento de la microestructura de los polímeros es crítico para comprender la potencial utilidad de una mezcla de polímeros. El análisis de la microestructura de polímeros ha dependido típicamente de técnicas analíticas capaces de proporcionar datos de la composición química, el peso molecular y la distribución del peso molecular (MW/MWD) de una muestra de polímero.

- 15 **[0003]** El fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) separa las moléculas poliméricas basándose en su capacidad de cristalización. La separación por TREF es un proceso de dos etapas en el que una muestra disuelta de polímero es depositada sobre una columna llena de material inerte de empaquetado mediante refrigeración programada de la columna. La muestra se vuelve a disolver entonces a la fase móvil o de disolvente fluente por elevación lenta de la temperatura de la columna mientras se enjuaga la columna con disolvente. La temperatura a la que eluyen las fracciones de polímero desde la columna es principalmente una función de la extensión de la ramificación de cadena corta (SCB) dentro de la muestra, los pesos moleculares y la historia térmica que ha experimentado el polímero. El análisis de TREF puede ser llevado a cabo en dos escalas que dependen de la cantidad de muestra que se va a fraccionar. Normalmente, una muestra de polímero es analizada utilizando una escala de preparación o pTREF para generar suficiente muestra después del fraccionamiento para llevar a cabo una caracterización adicional de la microestructura del polímero. La escala analítica TREF o aTREF se considera una mejora sobre pTREF porque la técnica requiere menos muestra de polímero y la cantidad de muestra de polímero que se eluye puede ser monitorizada utilizando un detector en línea. Sin embargo, el análisis aTREF por sí solo proporciona información limitada de la microestructura del polímero. Una limitación del análisis aTREF es que aTREF no diferencia entre polímeros que poseen similares temperaturas de punto de fusión/extracción, incluso gran diferencia en pesos moleculares, distribuciones de pesos moleculares, distribución de SCB a través de la distribución de peso molecular y distribución de ramificación de cadena larga a través de la distribución de peso molecular. Además, la información obtenida de pTREF no es necesariamente aplicable a aTREF porque hay diferencias en las historias térmicas experimentadas por el polímero en los dos procesos.

- 20 **[0004]** La cromatografía de penetración de gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), es una técnica útil para caracterizar el peso molecular o la distribución de peso molecular (MW/MWD) de una muestra de polímero. La separación se consigue inyectando la muestra en una columna empaquetada con un material poroso de empaquetado tal como un gel de poli(estireno-co-divinilbenceno) reticulado. Sin desear estar limitado por la teoría, la separación de GPC se basa en las diferencias del volumen hidrodinámico. Las moléculas demasiado grandes para entrar por los poros pequeños del material de empaquetado eluyen de la columna primero mientras que las pueden entrar por los poros pequeños requieren mucho tiempo o mayor volumen de elución para eluir de la columna.

25 **[0005]** Yau *et al* (Polímero, 42, (2001) págs. 8947-8958) describe el uso de detectores sensibles a MW en GPC-TREF para la caracterización de polímeros.

- 30 **[0006]** Abiru *et al* (Diario de la Ciencia Aplicada de Polímeros, Vol. 68, 1493-1501 (1998)) divulga la caracterización microestructural de copolímero de propileno-buteno-1 utilizando fraccionamiento por elución con aumento de temperatura.

35 **[0007]** Morgan *et al* (Polímero, Vol. 38, nº. 8, págs. 1903-1909, 1997) describe la separación de fases líquido-líquido en mezclas ternarias de polietileno lineal con dos copolímeros de etileno-buteno.

40 **[0008]** Yau *et al* (Actas de TAPPI. Conferencia de Polímeros, Laminaciones y Revestimientos, 2000) divulga un enfoque de trisección y TREF 3D para el diseño de mezclas de polímeros.

- 45 **[0009]** Nakano *et al* (Diario de la Ciencia Aplicada de Polímeros, Vol. 26, 4217-4231, 1981) describe el desarrollo de un sistema automático de fraccionamiento cruzado.

- 50 **[0010]** La caracterización rutinaria de la microestructura de los polímeros requiere información de análisis TREF y GPC. Un mayor impedimento para utilizar tanto TREF como GPC para la caracterización de la microestructura de los polímeros es la necesidad de llevar a cabo el análisis fuera de línea de fracciones de muestras de polímeros aisladas de TREF antes de someter a las fracciones de muestras de polímeros al análisis GPC. Este procesamiento fuera de línea de la muestra de polímero, primero por fraccionamiento pTREF, recogida de las muestras

5 fraccionadas y entonces por GPC es muy tedioso. Para finalizar una ejecución completa de pTREF nm con el análisis GPC fuera de línea para una muestra de polímero se necesitan generalmente de dos a tres meses, dependiendo del número de cortes térmicos individuales analizados. Por lo tanto, existe la necesidad de una técnica rápida y fiable de dos dimensiones que determine al mismo tiempo las composiciones químicas y MW/MWD para una franja dada de temperatura.

### RESUMEN DE LA INVENCION

[0011] La invención está relacionada con el método y el dispositivo establecidos en las reivindicaciones adjuntas 1 y 8.

10 [0012] En esta memoria se describe un método analítico que comprende el fraccionamiento de una muestra de polímero basándose en diferencias en la capacidad de cristalización para obtener fracciones de muestra; y la caracterización de la muestra de polímero determinando al mismo tiempo una composición y una distribución de peso molecular de las fracciones de la muestra. El fraccionamiento es aTREF. La distribución del peso molecular es determinada a través de cromatografía de exclusión de tamaño. La cromatografía de exclusión de tamaño es  
15 cromatografía de penetración de gel rápida. El método puede comprender además calentar las fracciones de muestra antes de la cromatografía de penetración de gel rápida. El método puede comprender además implementar un esquema de válvulas para completar la determinación concurrente de la composición y distribución de peso molecular. El método puede comprender además control informático de la determinación concurrente de la composición y distribución de peso molecular. La determinación concurrente de la composición y distribución de peso comprende el manejo de un dispositivo integrado que tiene las capacidades sincronizadas de fraccionamiento  
20 analítico por elución con aumento de temperatura (aTREF) y cromatografía de penetración de gel rápida (rGPC). La determinación concurrente de la composición y distribución de peso molecular puede ser un proceso en línea y/o en tiempo real que podría representarse gráficamente. La representación gráfica puede presentar simultáneamente los datos de la composición, peso molecular y distribución de peso molecular del polímero.

25 [0013] En esta memoria se describe además un dispositivo para caracterizar una muestra de polímero que comprende una primera columna para fraccionar una muestra de polímero a través de aTREF; un dispositivo de detección de la composición del polímero en comunicación de fluidos con la primera columna para recibir una primera parte de las fracciones de la muestra de polímero; por lo menos una segunda columna en comunicación de fluidos con la primera columna para recibir una segunda parte de las fracciones de la muestra de polímero, en el que la segunda columna es una columna de rGPC; un segundo dispositivo de detección en comunicación de fluidos con  
30 la columna para recibir los polímeros separados de la fracción y caracterizar una propiedad física de la misma; y un ordenador que sincroniza el funcionamiento del aTREF y la por lo menos una segunda columna para la determinación concurrente de las propiedades químicas y físicas de la muestra de polímero. El dispositivo puede comprender además un esquema de válvulas que regula el transporte de muestras de polímero a la primera columna. El dispositivo comprende las capacidades de un aparato de aTREF integrado y sincronizado y un rGPC, y en particular en el que la primera columna forma parte del aparato de aTREF (por ejemplo, una columna de  
35 gradiente de temperatura) y la segunda columna forma parte del aparato de rGPC (por ejemplo, una columna de peso molecular). El esquema de válvulas puede comprender válvulas de varios orificios.

[0014] Además se describe el método que comprende introducir una muestra a un dispositivo analítico habiendo sincronizado elementos de aTREF y rGPC; hacer funcionar el dispositivo analítico; y determinar la concentración,  
40 peso molecular y distribución de peso molecular de una muestra de polímero en menos de aproximadamente 8 horas.

### DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0015] La invención, junto con ventajas adicionales de la misma, puede entenderse mejor haciendo referencia a la siguiente descripción tomada junto con los dibujos que se acompañan en los que:

45 [0016] La Figura 1 es una representación esquemática de un dispositivo aTREF-rGPC.

[0017] La Figura 2 es un diagrama de flujo que representa una realización de los componentes de un dispositivo de aTREF-rGPC.

[0018] La Figura 3 es un diagrama de flujo de una válvula de inyección de varios orificios en la posición I.

[0019] La figura 4 es un diagrama de flujo de una válvula de inyección de varios orificios en la posición II.

50 [0020] Las Figuras 5A y 5B representan una vista en despiece ordenado de una válvula de inyección de varios orificios.

[0021] La Figura 6 es una representación gráfica en color de datos obtenidos de un dispositivo aTREF-rGPC.

[0022] La Figura 7 es una representación gráfica en color de dos dimensiones de una muestra de polímeros caracterizada por el dispositivo de aTREF-rGPC.

[0023] La Figura 8 representa un perfil gráfico en color de contorno de datos obtenidos de la caracterización de una muestra de polímeros mediante un aTREF-rGPC.

[0024] La Figura 9 es una representación gráfica en color de dos dimensiones de datos obtenidos de la caracterización de una muestra de polímeros mediante un aTREF-rGPC.

5 [0025] La Figura 10 es una presentación tridimensional de los datos de aTREF-rGPC para la muestra A en el Ejemplo 2.

[0026] La Figura 11 es un trazado del perfil de distribución de peso molecular global para la muestra A en el Ejemplo 2.

[0027] La Figura 12 es un trazado del perfil aTREF global para la muestra A en el Ejemplo 2.

10 [0028] La Figura 13 es un trazado de contorno de dos dimensiones para la muestra A en el Ejemplo 2.

[0029] La Figura 14 es un trazado de los perfiles de distribución de peso molecular de franjas de aTREF de la muestra A en el Ejemplo 2.

[0030] La Figura 15 es un trazado de franjas de aTREF de un peso molecular dado para la muestra A en el Ejemplo 2.

15 [0031] La Figura 16 es un gráfico de contorno de dos dimensiones para la muestra B en el Ejemplo 3.

[0032] La Figura 17 es un gráfico de contorno de dos dimensiones para la muestra C en el Ejemplo 4.

[0033] La Figura 18 es un gráfico de contorno de dos dimensiones para la muestra D en el Ejemplo 5.

[0034] La Figura 19 es un gráfico de contorno de dos dimensiones para la muestra E en el Ejemplo 6.

20 [0035] La Figura 20 es un gráfico de contorno de dos dimensiones en un intervalo limitado de temperatura para la muestra E en el Ejemplo 6.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

[0036] Haciendo referencia a la Figura 1, un dispositivo 100 comprende un sistema que tiene las capacidades de aTREF ("sistema aTREF") 300 acoplado con un sistema que tiene las capacidades de rGPC ("sistema de rGPC") 400. Como comprenderán los expertos en la técnica, el término GPC rápido (rGPC) se refiere colectivamente a rGPC, GPC veloz (fGPC), GPC de alto rendimiento (htGPC), SEC rápida (rSEC), SEC veloz (fSEC) y SEC de alto rendimiento (htSEC) y se refiere además a GPC o SEC llevado a cabo en un plazo de tiempo más corto que el asociado con métodos convencionales GPC o SEC. El término rGPC se utiliza por toda esta descripción, y se debe comprender que el término es representativo de todos los métodos GPC y/o SEC que pueden ser realizados en un plazo compatible con los dispositivos y metodologías descritos. El dispositivo (dispositivo "aTREF-rGPC") 100 es controlado, incluyendo la sincronización del sistema de aTREF 300 y el sistema de rGPC 400, por un controlador 150 de dispositivos. Los sistemas 300, 400 y el controlador 150 pueden lograr el análisis sincronizado y en línea de muestras químicas, y en particular muestras de polímero. En línea se refiere al acoplamiento (por ejemplo, red), funcionamiento y la comunicación electrónicos de los sistemas 300, 400 a través del controlador 150, que puede ser implementado a través de uno o más ordenadores, microprocesadores, controladores y similares. En una realización, la muestra es cualquier material polimérico cuya solubilidad cambia en función de la temperatura del disolvente. En una realización de la Figura 1, el sistema de aTREF 300 está acoplado al sistema del rGPC 400, y el controlador 150 de dispositivos puede controlar los dos sistemas de tal manera que la salida de los dos sistemas es sincronizada en tiempo real. En realizaciones, el sistema de aTREF 300 y el sistema de rGPC 400 pueden acoplarse para el funcionamiento concurrente y en línea. En algunas realizaciones, el sistema de aTREF 300 y el sistema de rGPC 400 forman parte de un dispositivo integrado y vinculado combinado dentro de un alojamiento o conjunto comunes. Por ejemplo, la unidad de aTREF y unidad de rGPC pueden ser conectadas por una línea caliente de transferencia cuya temperatura es regulada para coincidir con la del compartimiento de columna/detector de rGPC.

[0037] En varias realizaciones, un dispositivo de aTREF-rGPC es un dispositivo para caracterizar una muestra de polímero. Tal dispositivo comprende una columna empacitada con esferas duras inertes que fraccionan polímeros a través de un gradiente de temperatura por fraccionamiento por elución con aumento de temperatura ("columna TREF" o "TC"); un dispositivo de detección de la composición del polímero; una columna para separar polímeros según su tamaño (o volumen hidrodinámico) ("columna de peso molecular" o "MWC" por rGPC un dispositivo de detección de concentración de polímero; un esquema de válvulas que regula el transporte de fracciones de muestra al MWC; y un ordenador que realiza el funcionamiento sincronizado del TC y MWC para la determinación concurrente de la composición, peso molecular y distribución de peso molecular de la muestra de polímero.

[0038] En esta memoria la detección de composición de polímero puede incluir la detección de la estructura primaria, estructura secundaria, estructura terciaria o combinaciones de las mismas del polímero. Como comprenderán los expertos en la técnica, la estructura primaria del polímero se refiere a cómo se junta una cadena única de polímero. Por ejemplo, la estructura primaria puede referirse a la composición química del polímero y los tipos de ramificación

en el polímero. La estructura secundaria se refiere a la conformación tridimensional del polímero y la configuración de cadena del polímero. Ejemplos de estructura secundaria incluyen conformaciones tales como bobina aleatoria, cadena doblada y cadena en espiral o hélice. La configuración de la cadena del polímero no puede ser cambiada sin romper y reformar las uniones primarias (covalente). La estructura terciaria y superiores se refieren a las interacciones de una cadena de polímero con cadena de polímero. Ejemplos de estructuras terciarias incluyen, por ejemplo, exceso de vueltas en espiral, también conocido como súper hélice. La morfología de polímero se incluye en las estructuras terciarias.

[0039] En la invención, el fraccionamiento a través de un TC se consigue a través de TREF. Un dispositivo para caracterizar una muestra de polímero comprende las capacidades de un sistema de aTREF con el fin de determinar la composición de polímeros en la *muestra*. En la invención una columna para separar polímeros separa a través de cromatografía de exclusión de tamaño a través de rGPC. Además, un dispositivo para caracterizar una muestra de polímero comprende las capacidades de un sistema de rGPC con el fin de determinar la distribución de pesos moleculares dentro de una fracción de polímeros.

[0040] En la invención, un dispositivo de aTREF-rGPC integra y sincroniza las capacidades de un sistema de aTREF y un sistema de rGPC. En algunas realizaciones, tal dispositivo es un esquema de válvulas, tal como un esquema de válvulas que incluye una válvula de seis orificios (SPIV), que regula el transporte de fracciones de polímeros a un MWC.

[0041] Un dispositivo y método para caracterizar una muestra de polímero puede ilustrarse haciendo referencia a la realización de la Figura 2. El dispositivo de aTREF-rGPC 100 de la Figura 2 comprende los elementos descritos en la Figura 1: el controlador 150, sistema de aTREF 300 y sistema de rGPC 400. Además, la Figura 2 ilustra algunas realizaciones de los componentes y la funcionalidad en cada uno de los sistemas 300 y 400. Una solución de polímero puede ser introducida al dispositivo del aTREF-rGPC 100 a través de la línea 190 en el dispositivo 10 de inyección de muestra. El dispositivo 10 de inyección de muestras puede ser alojado en un horno de calentamiento 35, que también puede alojar una bobina de equilibrio de temperatura 15 y una columna de aTREF 25. La línea 190 puede representar cualquier método empleado por un experto en la técnica para entregar una muestra de polímero a un sistema de aTREF. El controlador 150, según es indicado por la conexión 904, puede hacer funcionar el horno de calentamiento 35, y los componentes alojados dentro del horno de calentamiento 35.

[0042] La temperatura del horno de calentamiento 35, y la columna 25, el dispositivo 10 de inyección de muestra y la bobina de equilibrio de temperatura 15 alojados dentro del horno de calentamiento 35, pueden ser manejados manualmente o pueden estar acoplados y ser manejados por el controlador 150 de dispositivos a través de la conexión 904. En una realización, el horno de calentamiento 35 y los componentes que aloja pueden ser enfriados y calentados en un intervalo de temperatura de aproximadamente de 25°C a aproximadamente 250°C a un régimen de aproximadamente 0,1 °C/min a 20 °C/min.

[0043] En la presente realización, un disolvente adecuado que se origina en el depósito 5 de disolvente puede llevar la muestra de polímero desde el dispositivo 10 de inyección de muestra a través de la línea 198 a la columna de aTREF 25. En una realización alternativa, una muestra de polímero apropiadamente solubilizada puede introducirse directamente en la columna de aTREF 25. Un disolvente adecuado es uno empleado por los expertos en la técnica, que generalmente permanece inerte y líquido bajo las condiciones de proceso que se van a describir. Ejemplos de disolventes adecuados para poliolefinas incluyen pero no se limitan a 1,2,4-triclorobenceno, o-diclorobenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1-cloronaftaleno y xileno. En una realización, el disolvente es cualquier material capaz de disolver la muestra polimérica (por ejemplo, un polímero semicristalino) y que sea químicamente compatible con la muestra y el dispositivo aTREF-rGPC.

[0044] El disolvente que se origina en el depósito 5 de disolvente puede ser transmitido a través de la línea 195 y la línea 200 mediante la bomba 30. El pre-calentador 40 de disolvente puede calentar el disolvente a medida que pasa por la línea 200 hacia el horno de calentamiento 35. El pre-calentador 40 de disolvente y la bobina de equilibrio de temperatura 15 pueden establecer adecuadamente la temperatura de introducción de disolvente al dispositivo 10 de inyección de muestra y la columna de aTREF 25. En la válvula 144, el disolvente puede ser dirigido al horno de calentamiento 35 donde alcanza la columna de aTREF 25 a través de un recorrido de flujo que comprende la línea 201, bobina de equilibrio de temperatura 15, la línea 194, dispositivo 10 de inyección de muestra y la línea 198. Como alternativa, en la válvula 144 el disolvente puede ser dirigido para evitar la columna de aTREF 25 a través de la línea 202. La bomba 30, pre-calentador 40 de disolvente y la válvula 144 pueden ser manejados cada uno manualmente o ser manejados por el controlador 150 a través de las conexiones 901, 902 y 903, respectivamente. La válvula de retención 20 regula el flujo de disolvente desde la línea 202 a la línea 203, y en particular puede impedir el flujo contrario resultante de transportes desde la línea 199 a la línea 203. La válvula de retención 20 puede ser un dispositivo estático (es decir, "latente") que no requiere manejo o que puede ser manejado manualmente o puede ser regulado por el controlador 150, como se indica con la conexión 905.

[0045] La Figura 3 proporciona una ilustración más detallada de una realización de un horno de calentamiento 35, que se muestra en la Figura 2 como una parte del sistema de aTREF 300 en el dispositivo de aTREF-rGPC 100. Como en las Figuras 2 y 3, el horno de calentamiento 35 comprende una columna de aTREF 25, una bobina de equilibrio de temperatura 15 y un dispositivo 10 de inyección de muestra. En la realización de la Figura 3, el dispositivo 10 de inyección de muestra comprende una válvula 71 de varios orificios, tubo 73 de muestra y jeringa

74. En una realización mostrada en las Figuras, la válvula 71 de varios orificios es una válvula de seis orificios que tiene los orificios 1-6A, que se denomina en esta memoria como SPIV 71. Debe entenderse que pueden utilizarse otras configuraciones de varios orificios que tengan un número adecuado de orificios para una configuración funcional deseada. Por ejemplo, componentes duplicados o múltiples (que pueden ser iguales o diferentes) dentro del dispositivo 10 de muestra como disolventes, tubos de muestra, jeringas, recipientes de muestras de polímero, y salidas a la columna de aTREF 25, pueden colocarse en comunicación de fluidos a través de una o varias válvulas de varios orificios configuradas apropiadamente. En una realización, una o más válvulas de varios orificios están en comunicación de fluidos con una o más válvulas adicionales de varios orificios.

[0046] La realización de la Figura 3 comprende además un recipiente 72 de muestra de polímero que proporciona muestras de polímero al inyector 10 de muestras del polímero 10 a través de la línea 190. El disolvente se alimenta a través de la línea 201 a la bobina 15 de equilibrio de temperatura, dicho disolvente pasa además al dispositivo 10 de inyección de muestra a través de la línea 194. El transporte desde el dispositivo 10 de inyección de muestras a la columna de aTREF 25 es a través de la línea 198, y el transporte en el lado aguas abajo (por ejemplo, arriba) de la columna 25 es a través de la línea 199. La línea 190 de la Figura 2 corresponde a la línea 190 que sale del recipiente 72 de muestras de polímero de la Figura 3, que lleva muestras de polímero al dispositivo 10 de inyección de muestras. Las flechas de dirección 600 a 604 y 611 a 616 indican los sentidos de flujo en las líneas de la Figura 3 cuando SPIV 71 está en una posición primera o de carga ("posición I").

[0047] La configuración de SPIV 71 ilustrada en la realización de la Figura 3 carga una muestra de polímero en el inyector 10 de muestra de polímero. Cuando SPIV 71 está en la posición I, los orificios 1A, 3A y 5A se conectan con los orificios 2A, 4A y 6A, respectivamente. El flujo de disolvente desde la bomba 30 es transportado aguas abajo, indicado por la flecha de dirección 600, a través de la línea 201 a la bobina 15 de equilibrio de temperatura. El disolvente que sale de la bobina 15 a través de la línea 194, indicado por la flecha de dirección 601, fluye entonces por SPIV 71 en los orificios 1A y 2A, indicado por la flecha de dirección 602, antes de salir de SPIV 71 y fluyendo aguas abajo a través de la línea 198, indicado por la flecha de dirección 603, a la columna de aTREF 25.

[0048] En la realización de la Figura 3, la muestra de polímero se origina en el recipiente 72 de muestra de polímero de modo que pueda ser arrastrada para llenar el tubo 73 de muestra utilizando la jeringa 74. Al arrastrar la jeringa 74 se mueve la solución de polímero desde el recipiente 72 de muestra de polímero al orificio 5A de SPIV 71 a través de la línea 190, como se indica con la flecha de dirección 611. El orificio 5A se conecta al orificio 6A como se indica con la flecha de dirección 612, y la muestra de polímero puede ser transmitida de este modo a través de la línea 222 de SPIV 71 al tubo 73 de muestra, como se indica con la flecha de dirección 613. Al arrastrar el cilindro de la jeringa 74 se puede mover aún más la muestra de polímero por el tubo 73 de muestra y a través de la línea 223 hacia el orificio 3A de SPIV como se indica con la flecha de dirección 614. La muestra de polímero (u otro líquido por ejemplo, disolvente puro, delante del mismo) fluye desde el orificio 3A al orificio 4A como se indica con la flecha de dirección 615. Otro tubo hueco denominado un "bote de eliminación" 79 pueden ser insertado entre el orificio 4A y la jeringa 74. El bote de eliminación 79 pueden funcionar para impedir que la solución de polímero sea arrastrada al cilindro 74 de jeringa donde la muestra podría precipitar a temperatura ambiente y hacer que la línea se atasque y/o dañe la jeringa 74. En una realización, el bote de eliminación 79 es un bote hueco de acero inoxidable cuyo volumen, cuando se añade al volumen del tubo 73 de muestra, no es menor que el volumen de la jeringa 74. En una realización alternativa, una muestra de polímero se inserta directamente en el tubo 73 de muestra. En incluso otra realización más, un tubo cargado de antemano de muestra es colocado en el recorrido de flujo de disolvente a la columna de aTREF 25. Un ejemplo de un tubo 73 de muestra es un tubo hueco de acero inoxidable con tapas colocadas en ambos extremos conectados en línea que tiene una capacidad de aproximadamente 1 mililitro a aproximadamente 100 mililitros.

[0049] De este modo, SPIV puesta en la posición I permite la carga de una muestra de polímero en el tubo 73 de muestra. Mientras tanto, el disolvente puede fluir según se necesite mediante el manejo de la bomba 30 directamente a la columna de aTREF 25 por la línea 200, la línea 201, la línea 194, el orificio 1A, el orificio 2A y la línea 198, y evita por consiguiente cualquier polímero en el circuito de flujo que comprende el tubo 73 de muestra.

[0050] La Figura 4 ilustra elementos de dispositivo de aTREF-rGPC idénticos a los mostrados en la Figura 3, pero con recorridos modificados de flujo. Mientras que la realización de la Figura 3, es decir - posición I, permite la carga de una muestra de polímero en el tubo 73 de muestra, la configuración ilustrada por la realización de la Figura 4 ("posición II") inyecta muestra de polímero desde el tubo 73 cargado de muestra en la columna de aTREF 25. De este modo, con SPIV 71 en la posición I, una muestra de polímero puede ser cargada en el tubo 73 de muestra, y, después de la carga, SPIV 71 puede ser cambiada a la posición II para completar la inyección de la muestra en la columna de aTREF 25. SPIV 71 puede ser controlada manualmente, o puede estar acoplada y ser controlada por el controlador 150 de dispositivos.

[0051] En la realización de la Figura 4, la posición II de SPIV 71 tiene los orificios 1A, 3A y 4A conectados con los orificios 6A, 2A y 5A, respectivamente. El disolvente fluye desde la bobina 15 de equilibrio de temperatura a través de la línea 194 al orificio 1A como se indica con la flecha de dirección 601. SPIV 71 entonces dirige el disolvente al orificio 6A como se indica con la flecha de dirección 622, y al tubo 73 de muestra a través de la línea 222 como se indica con la flecha 623. La muestra de polímero en el tubo 73 de muestra es transportada aguas abajo por el disolvente, véase la flecha de dirección 624, desde el tubo 73 de muestra a través de la línea 223 a SPIV 71 en el orificio 3A. El disolvente transporta además la muestra de polímero por la SPIV 71 al orificio 2A como se indica con

la flecha de dirección 625, y entonces a través de la línea 198 a la columna de aTREF 25 según la flecha de dirección 626.

**[0052]** Adicionalmente, en la posición II la jeringa 74 puede utilizarse para empujar la muestra de polímero atrás al recipiente 72 de muestra, vaciando de este modo el bote de eliminación 79, la línea 224, el orificio 4A, el orificio 5A y la línea 190 como se indica con las flechas de dirección 631, 632, y 633. Alternativamente, la jeringa 74 puede enjuagar o limpiar las líneas con otro líquido (por ejemplo, disolvente limpio), utilizando por ejemplo una jeringa suplente cargada con un líquido de enjuague o cargada de antemano con un líquido de enjuague antes de arrastrar la muestra de polímero desde la muestra 72 en la posición I. La transición de SPIV 71 entre la posición I y la posición II, y la carga resultante e inyección de la muestra de polímero, puede ser controlada manualmente, o estar acoplada y ser controlada por el controlador 150 de dispositivos.

**[0053]** En realizaciones, una columna para fraccionar una muestra de polímero a través de gradiente de temperatura ("TGC") como se proporciona aquí, que es una columna de aTREF, puede ser de aproximadamente 101 - 762 mm (4-30 pulgadas) de largo con un diámetro interno de aproximadamente 12 - 77 mm (0,5 - 3,0 pulgadas). Tal columna puede ser empaquetada con un material inerte termostable de empaquetado con una capacidad de carga en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ml. Un ejemplo de un material adecuado de empaquetado incluye, pero no se limita a, cuentas de cristal o arena de calibre 80.

**[0054]** Haciendo referencia otra vez a la realización de la Figura 2, la muestra de polímero cargada en la columna de aTREF 25 puede ser entonces enfriada para permitir la cristalización de la muestra de polímero en el material de empaquetado en la columna. Un gradiente programado de temperatura permite la elución de las fracciones de muestras de polímero (PSF) basándose en la capacidad de cristalización en la fase móvil de aTREF. Las PSF que eluyen desde la columna de aTREF 25 a la línea 199 son transportadas a través de la línea 203 al dispositivo de calentamiento 45. El dispositivo de calentamiento 45 puede ser una bobina de calentamiento que está sumergida en un baño de aceite, como alternativa la bobina de calentamiento puede ser controlada por un dispositivo programable de calentamiento. El dispositivo de calentamiento 45 puede emplearse para mantener las PSF en la fase móvil de aTREF a una temperatura adecuada para rGPC. En una realización alternativa, el dispositivo de calentamiento 45 puede ser controlado manualmente o puede ser controlado por el controlador 150 de dispositivos como se indica con la conexión 907. En una realización, la línea 203 puede estar encerrada o puede construirse de un material capaz de una buena conducción térmica tal como cobre. Un regulador de la temperatura puede entonces regular la temperatura de la línea 203 ya sea manualmente o con el uso del controlador 150 de dispositivos.

**[0055]** En una realización, el flujo de PSF aguas abajo desde la bobina de calentamiento 45 a una válvula 50 que puede partir una PSF y dirigir una porción a la línea 208 que alimenta un sistema de detección 55, mientras una segunda porción de la PSF es dirigida a la línea 204 que transmite la PSF a un sistema de rGPC 400. Como alternativa, la válvula 50 puede permitir el flujo de la PSF entera aguas abajo por la línea 208 al sistema de detección 55. Y como alternativa, la válvula 50 puede permitir el flujo de la PSF entera aguas abajo por la línea 204 al sistema de rGPC 400. En algunas realizaciones, el sistema de detección 55 es un elemento de un sistema de aTREF 300. En una realización, la válvula 50 puede ser controlada manualmente, o puede estar acoplada y ser controlada por el controlador 150 de dispositivos a través de la conexión 908.

**[0056]** En una realización, las PSF que entran a la línea 208 pueden ser sometidas al análisis por un sistema de detección 55 antes de salir a través de la línea 209 y para ser recogidas en un depósito 58 de desechos. En unas realizaciones, la composición química de las PSF es analizada por un espectrómetro. Tal espectrómetro puede medir en la gama infrarroja (IR). En algunas realizaciones, las composiciones químicas de las PSF son analizadas por un fotómetro. Tal fotómetro puede ser un fotómetro de dispersión de luz de ángulo bajo o un fotómetro de dispersión de luz con varios ángulos. En algunas realizaciones, las composiciones químicas de las PSF son analizadas por mediciones de viscosidad. La composición química de las PSF puede ser analizada por cualquier combinación de espectrómetro, fotómetro y detector de viscosidad.

**[0057]** El sistema de detección 55 puede ser un detector de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) 60, un detector de dispersión de luz con varios ángulos (MALS) 65, un viscosímetro (VISC) 70 o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo de un detector de infrarrojos adecuado 60 es el FT-IR Spectrum 2000 disponible comercialmente de Perkin-Elmer. Un ejemplo de un viscosímetro adecuado 70 es el viscosímetro Viscotek 150R disponible comercialmente de Viscotek. Un ejemplo de un detector de dispersión de luz con varios ángulos adecuado 65 es el detector de dispersión de luz con varios ángulos Wyatt Dawn EOS disponible comercialmente de Wyatt Technology Corporation. FTIR, MALS y VISC adecuados son los que serían empleados por un experto en la técnica. En una realización, el sistema de detección 55 puede ser controlado manualmente, o puede estar acoplado y ser controlado por el controlador 150 de dispositivos como se muestra mediante la conexión 906.

**[0058]** El sistema de rGPC 400 del dispositivo de aTREF-rGPC 100 mostrado en la realización de la Figura 2 comprende una SPIV 75, MWC 110 (también conocido como una columna de rGPC) y un dispositivo 115 de detección de concentración de polímero. Similar a la SPIV 71 en el inyector 10 de muestras del sistema de aTREF 300 como el mostrado en la Figura 3 y la Figura 4, la SPIV 75 del sistema de rGPC 400 regula las inyecciones de las PSF en el MWC 110. También en el sistema de rGPC 400 de la Figura 2, la línea 206 suministra disolvente a la SPIV 75. El disolvente (por ejemplo, disolvente de rGPC) está contenido en un depósito 85 de disolvente y puede ser tratado y/o calentado de antemano. Por ejemplo, el disolvente puede pasar por un desgasificador 90 antes de

ser transferido por la bomba 95 a través de un filtro en línea 101 y a la SPIV 75. El depósito 85 de disolvente puede ser igual o diferente que el depósito 5 de disolvente y, en una realización, se utiliza un depósito común.

**[0059]** La Figura 5 es una vista en despiece ordenado de la SPIV 75 que es un componente del sistema de rGPC 400 de la Figura 2. En la realización de la Figura 5A, la posición III dirige el flujo de PSF del sistema de aTREF 300 en la línea 204 a través de la SPIV 75. Los orificios 5B y 1B están conectados a los orificios 4B y 6B, respectivamente. Las PSF en la línea 204 entran a la SPIV 75 en el orificio 5B y el flujo como se indica con la flecha de dirección 651 a través del orificio 4B. Igualmente, desde el orificio 4B el flujo de PSF como se indica con las flechas de dirección 652, 653, 654 y 655 a través de los orificios 1B y 6B a la línea 220 y al depósito 58 de desechos. De este modo, la SPIV 75 puede ponerse en la posición III para cargar las PSF en la SPIV 75 (más específicamente carga en el circuito 970 de inyector) para la inyección adicional en el MWC 110, como se muestra en la Figura 2.

**[0060]** Mientras la SPIV 75 está en la posición III, el disolvente bombeado desde el depósito 85 de disolvente por la bomba 95 puede evitar las PSF haciendo que fluyan en la línea 206 a la SPIV 75 en los orificios 3B y 2B, como se indica con la flecha de dirección 661, y al MWC 110 a través de la línea 205. La operación selectiva de la bomba 95 permite el bombeo de disolvente a MWC 110 según se necesite, por ejemplo para enjuagar la columna. Después de cargar las PSF en el circuito de 970 inyector en la posición III, la SPIV 75 puede ser cambiada a la posición IV como se indica en la Figura 5B.

**[0061]** En la posición IV, los orificios 3B y 1B de SPIV 75 se conectan a los orificios 4B y 2B, respectivamente. El disolvente desde la bomba 95 en la línea 206 entra al orificio 3B y fluye al orificio 4B y el circuito de inyector 970 como se indica con las flechas de dirección 681 y 682. En la posición IV, el disolvente transporta PSF (cargado mientras la SPIV 75 está en la posición III) desde el circuito de inyector 970 a través de los orificios 1B y 2B, como se indica con las flechas de dirección 683 y 684. El disolvente puede llevar además las PSF desde el orificio 2B a través de la línea 205 al MWC 110. Mientras tanto, un flujo adicional de PSF desde la columna de aTREF 25 es dirigido desde la línea 204 al orificio 5B y al orificio 6B como se indica con la flecha de dirección 671. El flujo desde la columna de aTREF 25 cuando SPIV 75 está en la posición IV envía el flujo de PSF al deshecho 58 desde el orificio 6B a través de la línea 220. De esta manera, el flujo de PSF desde un sistema de aTREF 300 a un MWC 110 puede ser controlado cargando las PSF para el MWC 110 mientras la SPIV 75 está en la posición III, e inyectando las PSF al MWC 110 cuando la SPIV 75 está en la posición IV. La transición de SPIV 75 entre las posiciones III y IV puede ser controlada manualmente, o pueden estar acoplada y ser controlada por el controlador 150 de dispositivos a través de la conexión 909.

**[0062]** En una realización, la columna de MWC 110 es menos de aproximadamente 20 cm de largo y menos de aproximadamente 10 mm de diámetro y permite que las muestras sean fraccionadas en menos de aproximadamente 10 minutos, de ahí el término GPC rápido. Ejemplos de columnas adecuadas incluyen pero no están limitados a la columna PLgel 10  $\mu$ M HTS-B que está disponible comercialmente de Polymer Labs (Amherst, MA) y la columna HSPgel HT MB-H que está disponible comercialmente de Waters (Milford, MA). Ejemplos de dispositivos adecuados de GPC que pueden adaptarse para realizar GPC rápido por uno adecuadamente experto en la técnica incluye el Agilent 1100 Series SEC-GPC, disponible comercialmente de Agilent Inc., o el 150C SEC-GPC, disponible comercialmente de Waters y la PL220 GPC-SEC, disponible comercialmente de Polymer Labs.

**[0063]** En la realización de la Figura 2, las PSF que eluyen de la columna de MWC 110 son transportadas por la línea 213 al sistema de detección 115. El sistema de detección 115 puede ser controlado manualmente, o puede estar acoplado y ser controlado por el controlador 150 de dispositivos como se indica mediante la conexión 910. El sistema de detección puede determinar el peso molecular de las PSF de la columna de MWC a través de un dispositivo óptico. En una realización, tal dispositivo óptico mide en una gama de infrarrojos. En otra realización, tal dispositivo óptico mide el índice de refracción diferencial. Las PSF de la columna de MWC pueden ser igualmente sometidas a análisis de composición química. Tal análisis de composición química puede ser llevado a cabo a través de FTIR, detector de dispersión de luz en varios ángulos, un detector de viscosidad o combinaciones de los mismos. Las PSF que eluyen del sistema de detección 115 son transportadas a través de la línea 207 al vaso 58 de recogida de desechos.

**[0064]** En una realización, el sistema de detección 115 puede comprender un refractómetro diferencial (DRI), un detector de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR), un detector de dispersión de luz con varios ángulos (MALS), un viscosímetro (VISC) o cualquier combinación de los mismos. DRI, FITR, VISC y MALS adecuados son los que serían utilizados por un experto en la técnica. Estos detectores pueden estar además o en lugar del sistema de detección 55. Por ejemplo, una distribución de detectores equivalente al sistema de detección 55 puede colocarse en la línea 205 aguas arriba de MWC 110 o en paralelo con MWC 110 a través de una corriente de deslizamiento desde la línea 205. Tal disposición puede simplificar mucho la sincronización de datos para los MPF sometidos al análisis de rGPC, ya que sólo las muestras cargadas e inyectadas a través de SPTV 75 serían sometidas al análisis a través del sistema de detección 115 y un sistema de detección equivalente 55.

**[0065]** El dispositivo de aTREF-rGPC de la Figura 2 emplea un controlador 150 con el fin de sincronizar un sistema de aTREF 300 y sistema de rGPC 400 para la caracterización de una muestra de polímero. En la invención, los análisis de las PSF por los sistemas de detección 55 y 115 están sincronizados, proporcionando con ello datos de composición y datos de distribución de peso molecular para cada PSF dada. En una realización, la sincronización se



produce en tiempo real, y puede implementarse a través del sistema de control 150. Por ejemplo, el sistema de control 150 puede capturar datos de sistemas de detección 55 y 115 en intervalos conocidos y datos coincidentes para esos intervalos, por ejemplo por sincronización de reloj, un contador u otro dispositivo de incremento, u otros medios de sincronización.

5 **[0066]** En varias realizaciones, tal sincronización puede comprender: fraccionamiento de una muestra de polímero a través de gradiente de temperatura; detección de la composición de fracciones de muestra; separación de polímeros en las fracciones de muestra basándose en diferencias en el peso molecular; detección del peso molecular y distribución de peso molecular de polímeros en las fracciones de muestra; y caracterización de la muestra de polímero basándose en la determinación concurrente de la composición, peso molecular y distribución de peso molecular. El fraccionamiento a través de gradiente de temperatura también puede denominarse como fraccionamiento basado en la capacidad de cristalización del polímero o fraccionamiento a través de temperatura de disolución de polímero.

15 **[0067]** En realizaciones, la sincronización se consigue por empleo del controlador 150 para coordinar un esquema de válvulas que comprende un SPIV 71 para la inyección de muestras en el sistema de aTREF 300, y otro SPIV 75 para la inyección de muestras en el sistema de rGPC 400. El controlador 150 puede regular las posiciones de la válvula 50 y SPIV 75 con el fin de recibir al mismo tiempo datos de la distribución de peso molecular y de composición para la misma PSF desde los sistemas de detección 55 y 115. Mientras tanto, el controlador 150 puede sincronizar la determinación de datos a través de sistemas de detección 55 y 115 con inyecciones de nuevas muestras de polímero en el sistema de aTREF 300 a través del dispositivo 10 de inyección de muestras con el fin de lograr un proceso completamente integrado y en línea. Por ejemplo, una pluralidad de muestras de polímero puede hacerse disponibles a través de una correspondiente pluralidad de recipientes 72 de muestras de polímero y medios para cambiar automáticamente los recipientes de muestras y para manejar la jeringa 74.

25 **[0068]** En una realización, el controlador 150 de dispositivos puede enviar una señal programada al sistema de rGPC 400 para empezar una cuenta atrás interna cuando una muestra es introducida en la columna de aTREF 25, permitiendo la sincronización de los fraccionamientos de aTREF y rGPC. Como alternativa, el sistema de aTREF 300 y sistema de rGPC 400 pueden sincronizar con el controlador 150 de dispositivos, de tal manera que el controlador 150 de dispositivos señale a la columna de MWC 110 para aceptar inyecciones de muestras desde la SPIV 75 en intervalos fijos de tiempo correspondientes normalmente al tiempo de ciclo del MWC 110. Como alternativa, el sistema de aTREF 300 y sistema de rGPC 400 pueden ser sincronizados con el controlador 150 de dispositivos, señalando a la columna de MWC 110 para aceptar inyecciones de muestras desde la SPIV 75 en intervalos definidos por el usuario o un perfil, por ejemplo a temperaturas de elución aTREF predefinidas.

35 **[0069]** En una realización, el controlador 150 de dispositivos puede ser un ordenador que ejecuta software capaz de sincronizar los datos adquiridos desde ambos fraccionamientos de rGPC y de aTREF. En una realización, un ordenador adecuado es un ordenador digital, tal como un ordenador personal IBM Intel basado en Pentium, capaz de recibir entrada de múltiples detectores por interfaces de serie. El ordenador también puede ser capaz de recibir entradas de usuario a través de un teclado estándar u otro ordenador. En una realización representada en la Figura 6, la interfaz de usuario del dispositivo de controlador 150 de sistemas puede mostrar los resultados del análisis de rGPC y de aTREF como trazados individuales junto con un trazado de contorno del análisis sincronizado que proporciona por ejemplo en cualquier temperatura de elución dada un correspondiente perfil de distribución de peso molecular y, en cualquier peso molecular dado un correspondiente perfil de aTREF. Los datos analíticos resultantes pueden ser mostrados en una pluralidad de ventanas que pueden ser dimensionadas y dispuestas en una variedad de configuraciones en la interfaz de usuario (por ejemplo, el monitor).

45 **[0070]** Haciendo referencia a la Figura 6, en la ventana superior se muestra un perfil general de aTREF para la muestra entera de polímero. En una realización alternativa, la ventana superior puede representar el perfil de aTREF para una porción de la muestra de polímero, por ejemplo una porción que tiene un peso molecular particular. Haciendo referencia a la Figura 6, en la ventana inferior izquierda se muestra un perfil general de distribución de peso molecular para la muestra entera de polímero. En una realización alternativa, la ventana inferior izquierda puede representar el perfil de distribución de peso molecular para una franja de aTREF a una temperatura dada de elución. El nivel de contorno en la ventana inferior derecha de la Figura 6 representa el producto de la fracción de peso normalizado de una franja de aTREF veces la intensidad diferencial (es decir  $dw/d(\log M)$ ) en un perfil de distribución de peso molecular en un peso molecular dado.

55 **[0071]** En una realización, la sincronización del dispositivo de aTREF-rGPC de los resultados del fraccionamiento de aTREF y la separación de rGPC proporciona un proceso de dos dimensiones, continuo y en línea en el que cada franja de rGPC representa la composición del eluyente de aTREF para un intervalo de temperatura de menos de aproximadamente 0,05 °C. En algunas realizaciones, puede llevarse a cabo un análisis completo de dos dimensiones de una muestra polimérica por parte del dispositivo de aTREF-rGPC descrito en *menos de* aproximadamente 24 horas, como alternativa, menos de aproximadamente 20 horas, como alternativa menos de aproximadamente 16 horas, como alternativa menos de aproximadamente 12 horas o como alternativa menos de aproximadamente 8 horas.

60 EJEMPLOS

**[0072]** Habiéndose descrito generalmente la invención, los ejemplos siguientes se dan como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no están pensados para limitar de ninguna manera la memoria descriptiva de las reivindicaciones que siguen.

#### 5 EJEMPLO 1

**[0073]** Una simulación informatizada de un aparato y método de aTREF-rGPC descritos anteriormente fue preparada y utilizada para simular el fraccionamiento de una muestra de polímero que contenía una resina ramificada de polietileno de cadena corta tal como una resina de polietileno tradicional de baja densidad (LDPE) o Chevron Phillips Chemical Company LP, resinas lineales de polietileno de baja densidad (LLDPE). El software de adquisición de datos y de procesamiento de datos de rGPC fue PE Nelson (Modele 2600 Multiple Instrument Chromatography Software 1988-1992, Perkin Elmer Corp.) y el Software DRPolymer de Chevron Phillips Chemical. Sin embargo, se puede utilizar cualquier software disponible comercialmente. Un ejemplo de software adecuado para el procesamiento y la adquisición de datos es el Software Multidetector de Cirrus disponible comercialmente de Polymer Laboratories. El Software gráfico utilizado para el trazado 3D fue SigmaPlot para Windows Versión 4.0 de SPSS Inc.

**[0074]** Las muestras de LLPDE se componen de moléculas ramificadas con varios niveles de ramificación de cadena única. Durante la simulación se disuelve resina de LLPDE en 1,2,4-triclorobenceno. Como se ilustra mediante la Figura 2, se inyectó LLPDE solubilizado en el dispositivo 10 de inyección de muestras con un caudal de disolvente de 0,5 ml/min. La muestra de LLPDE fue cargada en una columna de aTREF que tenía 152 mm (6 pulgadas) de largo con un diámetro interno de 12 mm (0,5 pulgadas), y empaquetada con #30 S Shot obtenido de la Vulcan Blast Technology. El ordenador fue programado para variar la temperatura a razón de 0,5 -1,5 °C/min con un intervalo de variación de temperatura de 35°C a 125°C y un tiempo total de variación de entre 60 a 180 minutos.

**[0075]** Las fracciones de LLPDE que eluyen de la columna de aTREF fueron inyectadas en la columna de rGPC a través del SPIV 75 a temperaturas de 35, 40, 45, 50, 55, 65, 75, 85, 95, 105 y 110°C. La columna de rGPC fue una columna PL Rapide disponible comercialmente de Polymer Labs que era de 10 cm de largo y 10 mm de diámetro. El SPIV 75 tenía un tamaño de circuito de inyector 970 en el intervalo de 100 µl a 500 µl. Las muestras de LLPDE cargadas en la columna de rGPC fueron ejecutadas con un caudal de 0,5 -1,0 ml/min a una temperatura de 140°C. El software de adquisición de datos de rGPC registró la concentración de polímero como una función del tiempo de elución. El software de adquisición de datos de aTREF registró los datos de composición química como una función de la temperatura de elución.

**[0076]** Dado que el caudal del sistema de rGPC es una constante, un cromatograma en bruto es un trazado de la concentración  $c$  como una función del volumen de elución  $V_e$ . Para convertir el cromatograma en bruto en el perfil de MWD, se realiza una calibración utilizando un conjunto de polímeros estrechos de MWD cuyo MW ya se conoce bajo las mismas condiciones de ejecución que las utilizadas para fraccionar la muestra de LLPDE. Entonces puede establecerse una curva de calibración, *el Log M* frente al volumen de elución  $V_e$  para el estándar. Acoplado el cromatograma en bruto ( $c - V_e$ ) con la curva de calibración, *el Log M -  $V_e$* , los volúmenes de elución en el cromatograma en bruto pueden convertirse en *el Log M*. Utilizando la ecuación siguiente, puede calcularse el número promedio MW ( $M_n$ ), el peso promedio e índice de polidispersión ( $M_wW/M_n$ ).

$$M_n = \sum (c_i) / \sum (C_i/M_i)$$

$$M_w = \sum E (C_i/M_i) / \sum (c_i)$$

Los datos digitalizados de rGPC fueron guardados como pares de datos con el tiempo de concentración-elución (volumen) en dispositivos de almacenamiento informáticos con varias estructuras de datos.

**[0077]** La Figura 7 es un trazado de dos dimensiones de fraccionamiento de la resina de LLDPE utilizando la simulación del aparato de aTREF-rGPC representado en la Figura 2. El conjunto de datos de de dos dimensiones mostrado en la Figura 7 fue construido trazando la temperatura de elución (temperatura) frente al peso molecular frente a la fracción de peso ponderada ( $dw/d(\log M)$ ). El aparato simulado de aTREF-rGPC fraccionó la muestra de LLPDE en tres picos. El pico 1 es el pico estrecho a aproximadamente 40°C en la Figura 7 y corresponde a la fracción soluble a temperatura ambiente de la muestra de LLPDE. La fracción soluble a temperatura ambiente de la muestra de LLPDE contiene polímeros altamente ramificados que no cristalizan incluso a temperatura ambiente. El pico 2 es el pico ancho en el intervalo de temperatura media que se produce a aproximadamente 75°C y corresponde a una fracción de la muestra de LLPDE que consiste en moléculas ramificadas con diverso contenido ramificado de cadena única. El pico 3 es un pico agudo observado a aproximadamente 105°C y corresponde a una fracción de la muestra de LLPDE que consiste en homopolímeros de polietileno de alta densidad y de polietileno. La proyección de los datos 3D en el plano X-Y tuvo como resultado el trazado de contorno de temperatura-peso molecular, Figura 8. Similarmente la proyección de los datos 3D en los planos x-z o y-z tuvo como resultado los perfiles normales de MWD y de concentración-temperatura de elución, Figura 9.

#### EJEMPLOS 2-6

**[0078]** Se separaron y analizaron muestras del polímero utilizando un dispositivo de aTREF-rGPC del tipo descrito en esta memoria. Las propiedades básicas del polímero y las condiciones de ejecución para las muestras de polímero separadas y analizadas se presentan en la Tabla 1.

5

Tabla 1

Tabla 1. Propiedades básicas de la resina y Condiciones principales de Ejecución	Identificación de muestra	Tipo de Resina	MI Densidad		Ejecución principal			
			g/10 min	g/c.c	Condiciones			
					Concentración de Polímero	TREF		Condiciones GPC
						Temp. Intervalo régimen de refrigeración	Duración de temp. de calentamiento Mantenido a Tasa RT de Gama de Tasa	
			mg/mL	°C/min °C	min °C/min °C mL/min	Tasa de inyección de Bomba Volumen Temp. mL °C		
A	Polietileno de Ziegler-Natta (Z-N PE)	nd	0,921	5	1,0 125-40	≥ 60 0,2 40-120 0,981	0,6 0,1 145	
B	Polietileno de cromo (Cr-PE)	0,2	0,923	10	0,5 145-40	≥ 60 0,5 40-145 0,975	0,6 0,4 145	
C	Polietileno de Metaloceno (mPE)	1,0	0,918	5	1,0 125-40	≥ 60 0,2 40-130 0,970	0,6 0,1 145	
D	mPE/mPE Mezcla	(0,8)	(0,931)	5	1,0 125-40	≥ 60 0,2 40-130 0,970	0,6 0,1 145	
E	Mezcla Z-N PE/Z-N PE	0,1	0,961	5	1,0 125-40	≥ 60 0,2 40-130 0,975	0,6 0,1 145	

EJEMPLO 2

**[0079]** La muestra A fue separada y fue analizada utilizando un aparato de aTREF-rGPC del tipo descrito en esta memoria. La muestra A fue una resina convencional de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad de 0,921 g/cc y fue producida utilizando un catalizador de Ziegler-Natta. En la Figura 10 hay trazada una presentación tridimensional del conjunto de datos de aTREF-rGPC 2-D para la muestra A bajo las condiciones de ejecución enumeradas en la Tabla I. Cabe señalar que en la Figura 10 el eje-x es la temperatura de elución, el eje-y es el peso molecular en escala logarítmica y el eje-z es la intensidad normalizada que es un producto de la fracción de peso de una franja de aTREF y la intensidad diferencial de una franja de MWD (es decir  $dw/d(\text{Log } M)$ ) en un peso molecular dado. La Figura 10 es una "toma instantánea" del trazado en 3-D en un ángulo de rotación. Los resultados demuestran que hay tres regiones (o zonas) en la Figura 10: un pico de baja temperatura que corresponde a la fracción soluble a temperatura ambiente (DCHA); un pico ancho en la región media de temperatura con el pico en aproximadamente 75°C que se cree que se origina en el componente lineal de baja densidad (LLD); y un doble pico en la región de alta temperatura que va desde aproximadamente 85°C a 105°C. Este tercer pico corresponde a componentes de polietileno de alta densidad y similares a homopolímeros, respectivamente, para picos en aproximadamente 92°C y en aproximadamente 96°C.

**[0080]** En la Figura 11 se traza el perfil de la distribución general de peso molecular (MWD) del polímero completo de la Muestra A. Este perfil general de MWD es una proyección del trazado en 3-D en la Figura 10 a su plano 6-z y

es la suma de los perfiles de MWD de todas las franjas de aTREF presentadas en la Figura 10. El perfil general de aTREF de la Muestra A es trazado en la Figura 12; es una proyección de los perfiles de aTREF en el trazado en 3-D en la Figura 10 a su plano x-z. Este general global de aTREF es una suma de perfiles de aTREF de todas las franjas de MWD. Cabe señalar que esta franja global de aTREF también puede ser obtenida independientemente a través de la unidad de detección 55 (véase la Figura 4) de una manera continua.

**[0081]** La ventana inferior derecha en la Figura 13 es un trazado de contorno en 2-D para la Muestra A. Este trazado de contorno en 2-D es una proyección del trazado en 3-D en la Figura 10 a su plano x-y, en el que el nivel de contorno codificado por colores representa la intensidad normalizada como se muestra en el eje-z en la Figura 10. La ventana superior y la ventana izquierda en la Figura 13 son la ventana de aTREF y la ventana de MWD, respectivamente. El eje-y izquierdo de la ventana de aTREF traza la intensidad normalizada como una función de la temperatura de elución mientras el eje-y derecho traza la fracción de peso acumulado como una función de la temperatura de elución. La ventana de aTREF puede trazar el perfil global de aTREF del polímero completo como se muestra en la Figura 12 o un perfil de aTREF para el polímero con un mismo peso molecular dado. Similarmente, la ventana de MWD puede trazar el perfil global de MWD del polímero completo como se muestra en la Figura 11 o el perfil de MWD de una franja de aTREF con una temperatura de elución dada.

**[0082]** En la Figura 10 se muestran las tres zonas (regiones), es decir la zona soluble RT de baja temperatura, la zona LLD de media temperatura y la zona como un HDPE/homopolímero de alta temperatura con doble pico, también puede verse en la Figura 13.

**[0083]** En la Figura 14 se trazan los perfiles de MWD de franjas de aTREF de la Muestra A en las temperaturas dadas de elución. La Figura 14 muestra que la fracción soluble RT contiene gran cantidad de componentes de alto peso molecular, no simplemente componentes de bajo MW. En general, todas las franjas de MWD son anchas independientemente de la temperatura de elución. A temperaturas más altas de elución, como la franja a 95,8°C, contiene más componentes de alto de peso molecular pero su distribución de MW es más estrecha, es decir con índice más pequeño de polidispersión,  $M_w/M_n$ .

**[0084]** Las franjas de aTREF de la Muestra A en pesos moleculares dados están trazados en la Figura 15, en la que el eje-x es la temperatura de elución y el eje-y es la intensidad normalizada a la temperatura dada. Los datos trazados en la Figura 15 fueron extraídos de la misma matriz de datos utilizada para la Figura 10. La Figura 15 muestra que se observó una gran heterogeneidad de muestra en varios MW. Por ejemplo, en un peso molecular dado de 100.000 g/mol (es decir  $\text{Log } M = 5,0$ ), hay una distribución química ancha de composición (CCD) presente para las macromoléculas del mismo MW, debido en gran parte a la heterogeneidad de la distribución de ramificación de cadena corta en el polímero. En este MW, aproximadamente el 13% en peso del polímero está en la fracción soluble, aproximadamente el 30% en peso del polímero en la región de baja densidad (LLD), aproximadamente el 33% en peso del polímero en la región de HDPE, y aproximadamente el 24% en peso del polímero en la región similar a homopolímero. Para diferentes pesos moleculares, sus perfiles de aTREF varían significativamente. Por ejemplo, comparando las franjas de aTREF en  $\text{Log } M = 4,5$  y  $\text{Log } M = 6,0$ , el anterior tiene componentes mucho más solubles y de LLD mientras el último tiene muchos más componentes similares a homopolímeros.

**[0085]** Los resultados demuestran que el aparato de aTREF-rGPC es una herramienta poderosa para la caracterización de una muestra de polímero. El tipo de información trazada en la Figura 15 no puede ser obtenida fácilmente por otros medios a menos que se realice un fraccionamiento transversal. El fraccionamiento transversal se refiere a someter al polímero al fraccionamiento por gradiente de disolvente (SGF) para separar el polímero según su peso molecular antes de que se lleve a cabo un fraccionamiento de aTREF en cada una de las fracciones de SGF que han sido caracterizadas fuera de la línea, que es un proceso muy tedioso.

### EJEMPLO 3

**[0086]** La muestra B fue separada y analizada utilizando un aparato de aTREF-rGPC del tipo descrito en esta memoria. La muestra B es una resina de polietileno lineal, de baja densidad basada en catalizador de cromo (LDLPE) con una densidad de 0,923 g/cc.

**[0087]** En la Figura 16 hay trazado un gráfico de contorno en 2-D para la Muestra B ejecutada bajo las condiciones enumeradas en la Tabla 1. Hay tres regiones mostradas en la Figura 16, es decir el pico de fracción soluble, el pico ancho de baja densidad lineal (LLD) y la región de alta densidad/como un homopolímero; sin embargo, comparado con la Muestra A, la Muestra B contiene menos fracción soluble a temperatura ambiente (RT) y la fracción soluble tiene menor peso molecular. Además, la Muestra B contiene una cantidad más alta de fracción de LLD. Debido a diferencias en las condiciones de ejecución, el conjunto de datos utilizado para producir la Figura 16 tiene menos resolución cuando se compara con un conjunto de datos similar generado para la Muestra A, véase la Figura 13. Haciendo referencia a la Figura 13, el perfil de aTREF en la ventana superior, en la que se observan picos más anchos de aTREF y el doble en la Figura 13 ha degenerado en un solo pico mucho más ancho. Cabe señalar que la Muestra B se ejecuta con mayor concentración de polímero, mayor volumen de inyección de rGPC y una menor tasa de refrigeración pero mayor tasa de calentamiento durante la elución de aTREF comparado con la Muestra A.

### EJEMPLO 4

**[0088]** La Muestra C fue separada y analizada utilizando un aparato de aTREF-rGPC del tipo aquí descrito. La Muestra C es una resina lineal de polietileno de baja densidad de metaloceno catalizado (mLLDPE) hecha con la tecnología propietaria del Chevron Phillips Chemical Company y con una densidad de 0,918 g/cc. En la Figura 17 hay trazado un gráfico de contorno en 2-D para la Muestra C ejecutada bajo las condiciones enumeradas en la Tabla 1. El gráfico muestra una fracción muy poco soluble que tiene un peso molecular muy bajo y una distribución muy estrecha de peso molecular.

**[0089]** Los resultados de la Figura 17 comparados con LLDPE convencionales (Muestra A) y Cr-LDLPE (Muestra B) muestran una composición química muy homogénea independientemente del peso molecular del componente. Sin embargo, la Muestra C contiene pequeñas cantidades de un componente de bajo peso molecular que es probable que tenga la misma composición química que el componente molecular alto, aunque el componente de bajo MW eluido a temperaturas más bajas debido al efecto de fin de cadena. La Figura 17 también muestra claramente que no hay componentes HDPE ni similares a homopolímeros, que es un resultado que está de acuerdo con la literatura que sugiere la naturaleza homogénea de las resinas de metaloceno.

#### EJEMPLO 5

**[0090]** La Muestra D fue separada y analizada utilizando un aparato de aTREF-rGPC del tipo aquí descrito. La Muestra D es una mezcla 50:50 de dos resinas de metaloceno con un peso molecular muy similar y distribución de peso molecular pero con densidades diferentes. La Figura 18 es un gráfico de contorno en 2-D para la Muestra D ejecutada bajo las condiciones enumeradas en la Tabla 1. Los resultados muestran que uno de los componentes en la Muestra D es la Muestra C, un mLLDPE, y el otro es también una resina de metaloceno pero es en esencia un homopolímero. Además, aunque la distribución de peso molecular de la mezcla de polímeros se parezca a una resina normal de metaloceno con MWD estrecho, tiene una considerable heterogeneidad de composición química. También la Muestra D contiene fracción poco soluble como en la Muestra C y la fracción soluble también tiene MW muy bajo y estrecha MWD (los datos no se muestran). Figura 18, el perfil en 2-D muestra tres picos: un pico en aproximadamente 80°C en la región de LLD, y otro de pico en aproximadamente 94°C en la región de polietileno de alta densidad (HDPE) e incluso otro pico a 98°C en la región similar a homopolímero. En la Muestra D, el pico de LLD es cambiado a menor temperatura comparado con la Figura 17. Este pico también tiene reducida intensidad total (aproximadamente 30%) en comparación con el contenido inicial (50%). Claramente, parte del componente de la Muestra C en esta mezcla eluye a temperaturas más altas. Este resultado sugiere que alguna interacción, probablemente cristalización simultánea, puede haber ocurrido entre estos dos componentes en la Muestra D. Los resultados demuestran que el método y el dispositivo inventivos descritos en esta memoria pueden ser utilizados para el estudio de mezclas de polímeros.

#### EJEMPLO 6

**[0091]** La Muestra E fue separada y analizada utilizando un aparato de aTREF-rGPC del tipo aquí descrito. La Muestra E es un HDPE bimodal con una densidad de 0,961 g/cc que consiste en dos componentes: uno es un copolímero de alto-MW y el otro es un homopolímero de bajo-MW, ambos están hechos con un catalizador convencional de Ziegler-Natta. En la Figura 19 hay trazado un gráfico de contorno en 2-D para la Muestra E ejecutada bajo las condiciones enumeradas en la Tabla 1. La Figura 19 demuestra que como se esperaba para HDPE, la Muestra E contiene baja cantidad de fracción soluble RT que tiene a la vez un MW bajo y estrecha MWD. La mayoría de componentes (aproximadamente el 80%) en la Muestra E son eluidos fuera en la región de HDPE y similar a homopolímero (90°C- 105°C). En esta región, a medida que aumenta la temperatura de elución, el pico estrecho dominante de bajo-MW es reemplazado por el componente de alto-MW. El componente de alto-MW del componente de copolímero eluye a la vez con el componente de alto-MW del homopolímero de bajo-MW. Además, para la Muestra E hay aproximadamente un 20% de polímero que eluye a temperaturas inferiores a 90°C, como puede apreciarse a partir del perfil de TREF en la ventana superior. Estas fracciones de baja temperatura se esparcen a través de un intervalo grande de temperatura, teniendo como resultado baja concentración para cada fracción. Como resultado, sus composiciones de polímero no se muestran claramente en el nivel dado de contorno en la Figura 19. Por lo tanto, con el fin de ver la composición química de componentes de baja concentración, es necesario bajar el nivel de contorno.

**[0092]** En la Figura 20 hay trazada una parte de la Figura 19 pero con nivel de contorno bajado y un intervalo limitado de temperatura (40°C - 90°C). En el nivel de contorno bajado, está claro que los componentes que eluyen a bajas temperaturas son bimodales. Las especies de alto peso molecular en estos bimodales, presumiblemente del componente de copolímero de alto-MW, eluyen simultáneamente a las temperaturas dadas con la especie en el componente de homopolímero de bajo-MW. Este resultado y el de la Figura 19 sugieren totalmente que hay una alta heterogeneidad de composición presente en el componente de copolímero de alto-MW en la Muestra E. Los polímeros con composición significativamente diferente pueden eluir simultáneamente juntos siempre que tengan la misma capacidad de cristalización. Los resultados demuestran que los métodos y los dispositivos inventivos descritos en esta memoria pueden ser utilizados para el estudio de resinas de altas prestaciones con una composición química adaptada.

**[0093]** Las realizaciones descritas en esta memoria son sólo ejemplos y no están pensadas para ser limitativas. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita aquí y están dentro del alcance de la invención. Cuando se indican expresamente intervalos o limitaciones numéricas, debe entenderse que tales

5 intervalos o limitaciones incluyen intervalos o limitaciones iterativos de magnitud similar que entran en los intervalos o las limitaciones expresamente indicados (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; más de 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación está pensado para significar que el elemento sujeto es requerido, o como alternativa, no es requerido. Ambas alternativas están pensadas para estar dentro del alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, tiene, etc. debe entenderse que proporciona soporte para términos más estrechos tales como consiste en, consiste en esencia *en*, compuesto sustancialmente de, etc...

10 **[0094]** Por consiguiente, el alcance de protección no está limitado por la descripción establecida anteriormente sino que sólo está limitado por las reivindicaciones que siguen. Cada reivindicación se incorpora en la memoria descriptiva como una realización de la presente invención. De este modo las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las realizaciones preferidas de la presente invención.

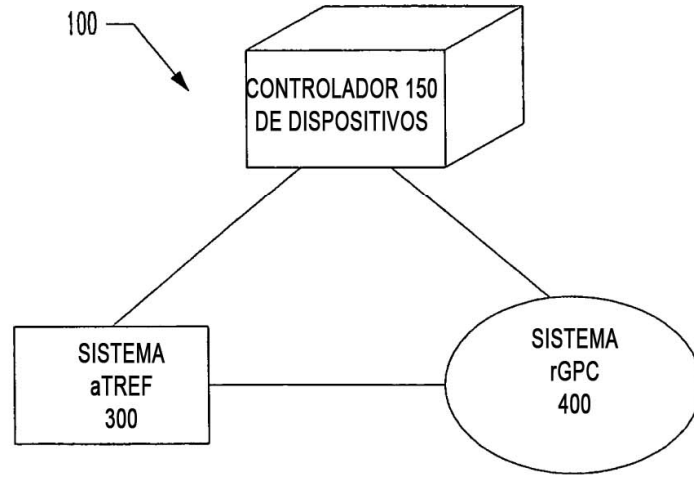
## REIVINDICACIONES

1. Un método analítico que comprende:
  - (a) realizar un primer fraccionamiento de una muestra de polímero en base a diferencias en la capacidad de cristalización para proporcionar un primer conjunto de fracciones de muestra;
  - 5 (b) realizar un primer análisis en el primer conjunto de fracciones de muestras;
  - (c) realizar un segundo fraccionamiento del primer conjunto de fracciones de muestra para producir un segundo conjunto de fracciones de muestra;
  - (d) realizar un segundo análisis en el segundo conjunto de fracciones de muestras;
  - 10 (e) sincronizar el primer fraccionamiento y el segundo fraccionamiento para proporcionar el análisis concurrente de la muestra de polímero, en el que el primer fraccionamiento es un fraccionamiento analítico por elución con elevación de temperatura y en el que el segundo fraccionamiento es cromatografía de penetración de gel rápida.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la muestra de polímero comprende un polímero semicristalino, una mezcla de polímeros, un polímero cuya solubilidad cambia en función de la temperatura del disolvente o combinaciones de los mismos.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el primer análisis comprende determinar la composición química.
4. El método de la reivindicación 1, que comprende además calentar el primer conjunto de fracciones de muestra antes de la cromatografía de penetración de gel rápida.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el segundo análisis comprende determinar el peso molecular, el peso molecular promedio, la distribución de peso molecular o combinaciones de los mismos.
6. El método de la reivindicación 1 implementado a través de un dispositivo controlado por ordenador.
7. El método de la reivindicación 1 que comprende además representar gráficamente la composición de polímero, el peso molecular y la distribución de peso molecular de la muestra de polímero.
8. Un dispositivo (100) para caracterizar una muestra de polímero que comprende:
  - 25 una primera columna (25) para fraccionar la muestra de polímero basado en diferencias en la capacidad de cristalización para obtener un primer conjunto de fracciones de muestra;
  - un primer dispositivo de detección (55) en comunicación de fluidos con la primera columna (25) y que recibe por lo menos una parte del primer conjunto de fracciones de muestra;
  - 30 una segunda columna (110) en comunicación de fluidos con la primera columna (25), el primer dispositivo de detección (55) o ambos para recibir por lo menos una parte del primer conjunto de fracciones de muestra y fraccionarla para producir un segundo conjunto de fracciones de muestra;
  - un segundo dispositivo de detección (115) en comunicación de fluidos con la segunda columna (110) y que recibe por lo menos una parte del segundo conjunto de fracciones de muestra; y un controlador (150) para sincronizar la primera (25) y la segunda (110) columna para proporcionar el análisis concurrente de la muestra de polímero, en el que la primera columna (25) es una columna de fraccionamiento analítico por elución con elevación de temperatura y en el que la segunda columna (110) es una columna de cromatografía de penetración de gel rápida.
  - 35
9. El dispositivo (100) de la reivindicación 8, que comprende además una primera bomba (30) y una segunda bomba (95), en el que la primera columna está acoplada a la primera bomba para el transporte de fluido a la misma y la segunda columna (110) está acoplada a la segunda bomba (95) para el transporte de fluido a la misma.
10. El dispositivo (100) de la reivindicación 8, en el que el primer dispositivo de detección (55) comprende un espectrómetro, un fotómetro, un viscosímetro o combinaciones de los mismos.
11. El dispositivo (100) de la reivindicación 8, en el que el segundo dispositivo de detección (115) es un dispositivo óptico.
- 45 12. El dispositivo (100) de la reivindicación 8, en el que el primer dispositivo de detección (55) comprende un detector de infrarrojos de transformada de Fourier (60), un detector de dispersión de luz con varios ángulos (65), un viscosímetro (70), o combinaciones de los mismos y el segundo dispositivo de detección comprende un dispositivo de medición de infrarrojos, un refractómetro diferencial o combinaciones de los mismos.

13. El dispositivo (100) de la reivindicación 8, que comprende además un depósito (72) de muestras y por lo menos una válvula (71) de varios orificios para transportar muestras desde el depósito (72) de muestras a la primera columna (25), transportar por lo menos una parte del primer conjunto de fracciones de muestra a la segunda columna (110), o combinaciones de las mismas.
- 5 14. El dispositivo (100) de la reivindicación 13, en el que la válvula (71) de varios orificios comprende por lo menos seis orificios.
15. El dispositivo (100) de la reivindicación 8, que comprende un ordenador (150) acoplado a la primera (25) y la segunda (110) columna y un primer (55) y un segundo (115) dispositivo de detección y sincronizar el dispositivo (100) para proporcionar el análisis concurrente de la muestra de polímero.
- 10 16. Un método analítico según la reivindicación 1 que comprende:
- introducir una muestra en un dispositivo analítico habiendo sincronizado elementos de fraccionamiento por elución con elevación de temperatura y cromatografía de penetración de gel rápida:
- operar el dispositivo analítico; y
- 15 determinar la composición, peso molecular, y distribución de peso molecular de una muestra de polímero en menos de 24 horas.



FIG. 1



VISIÓN GENERAL DE aTREF-rGPC

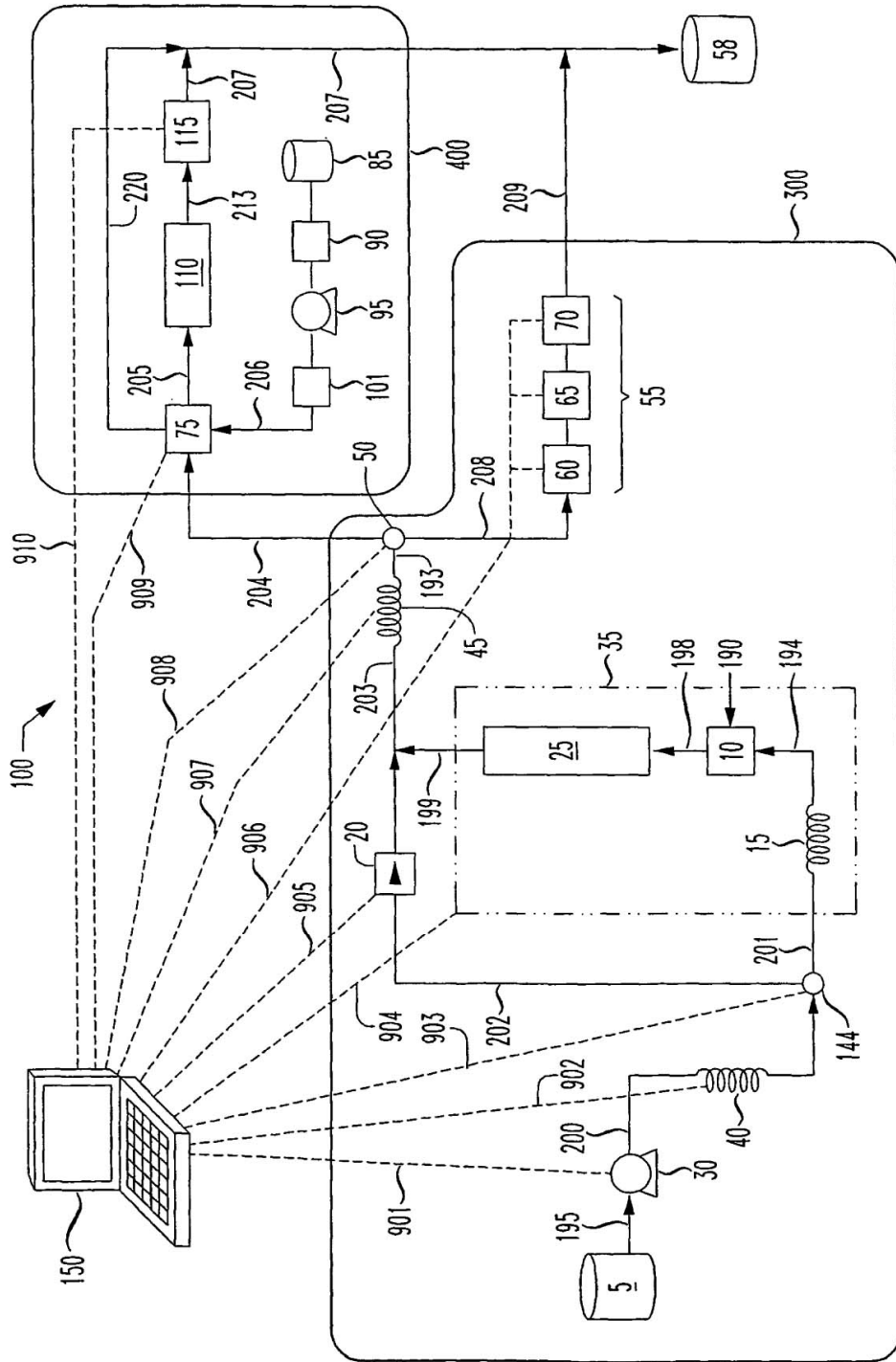


FIG. 2

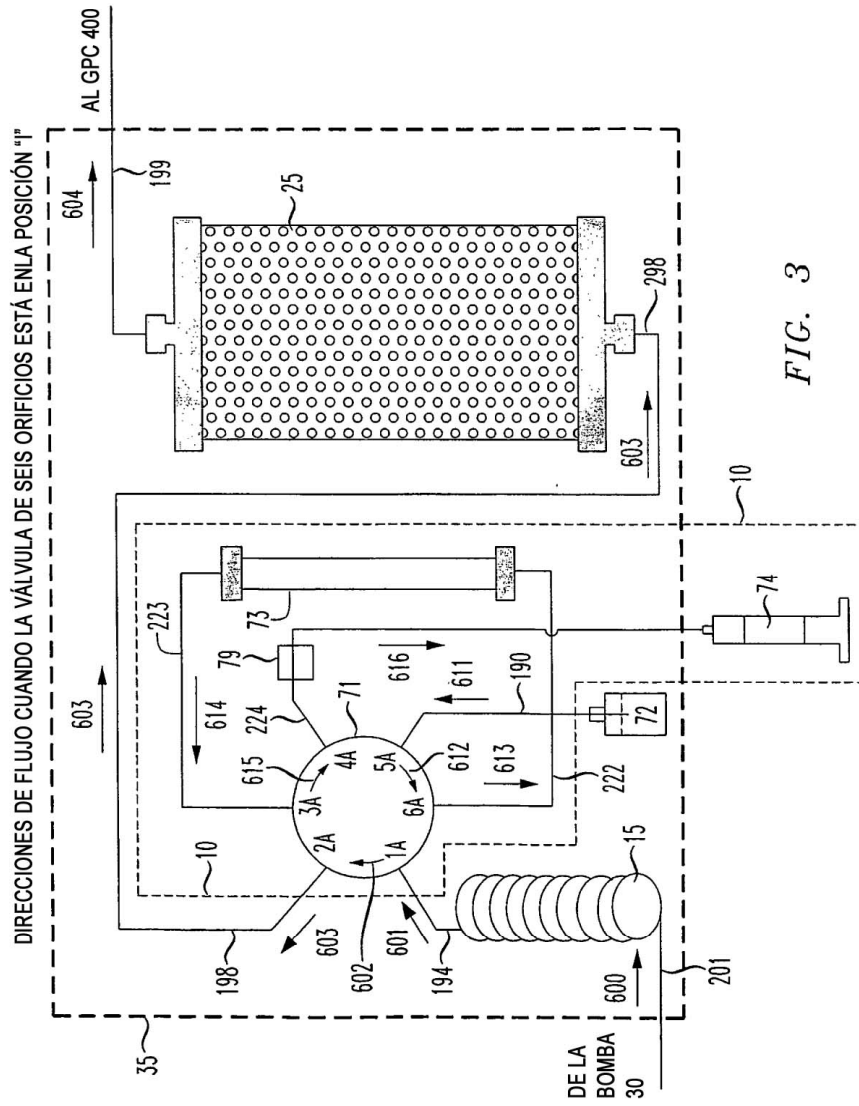
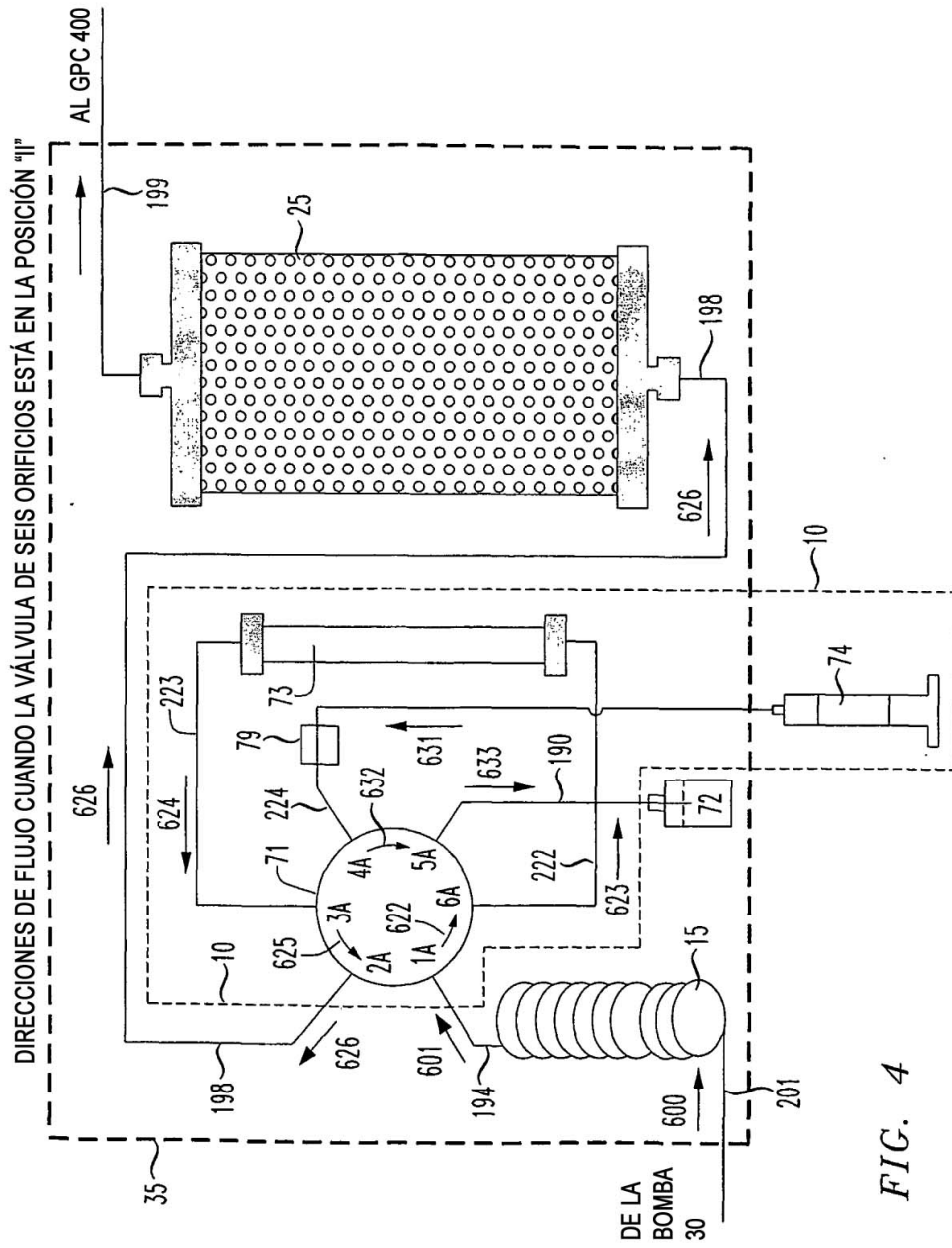


FIG. 3



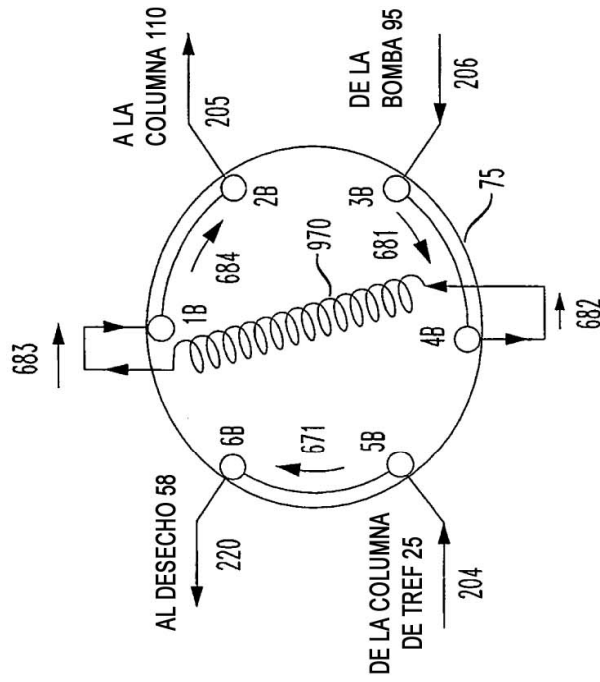


FIG. 5B  
POSICIÓN IV  
INYECCIÓN

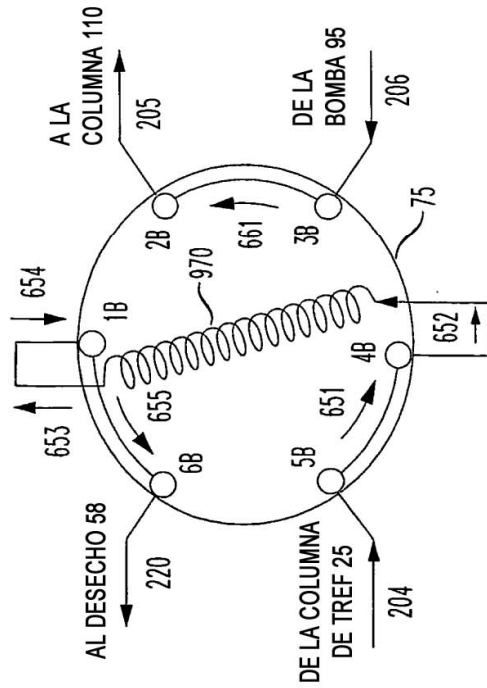


FIG. 5A  
POSICIÓN III  
LLENADO DEL CIRCUITO

Figura 6

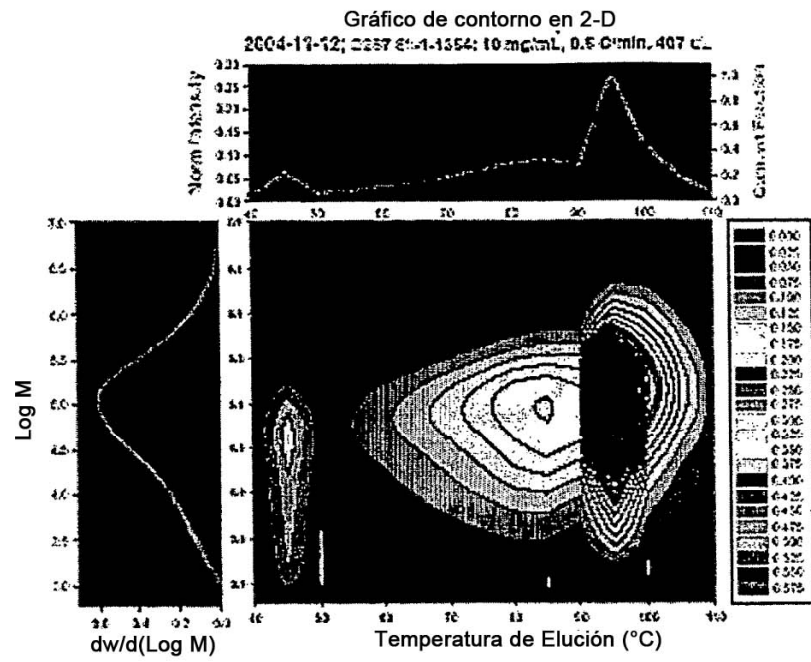


Figura 7

Trazado TREF en dos dimensiones

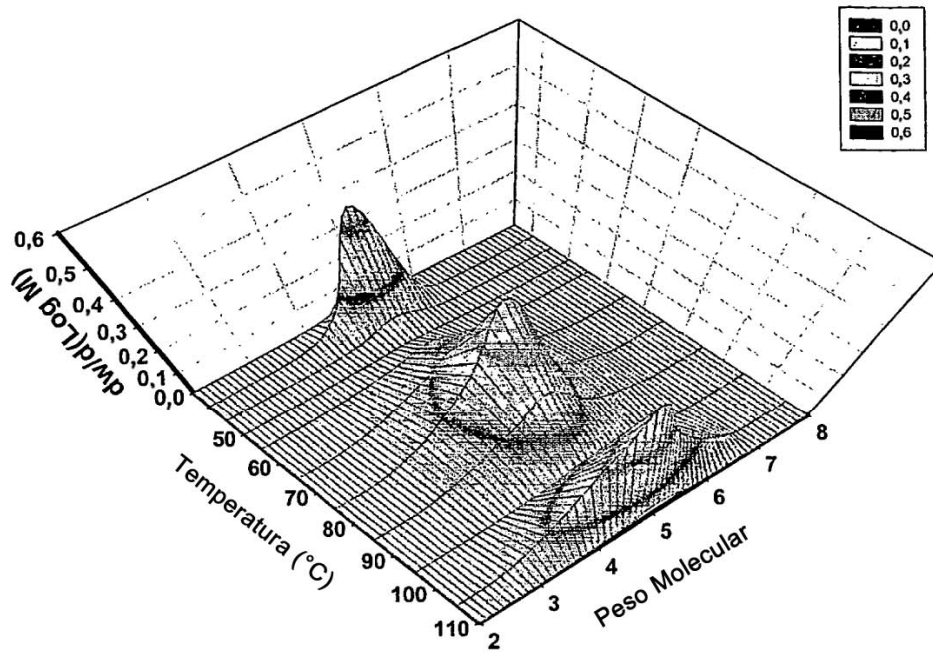


Figura 8 Trazado TREF en dos dimensiones

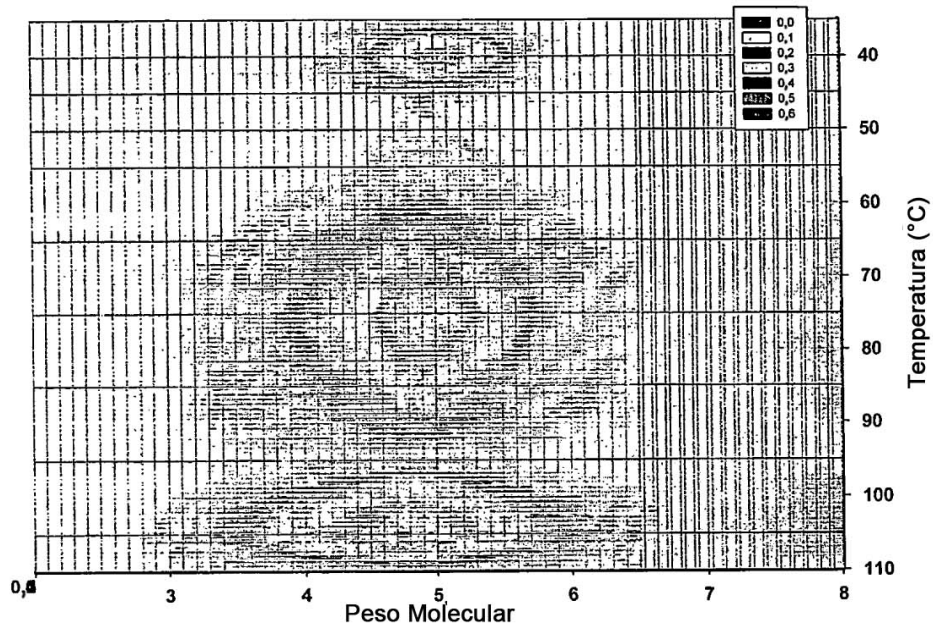




Figura 9

Trazado TREF en dos dimensiones

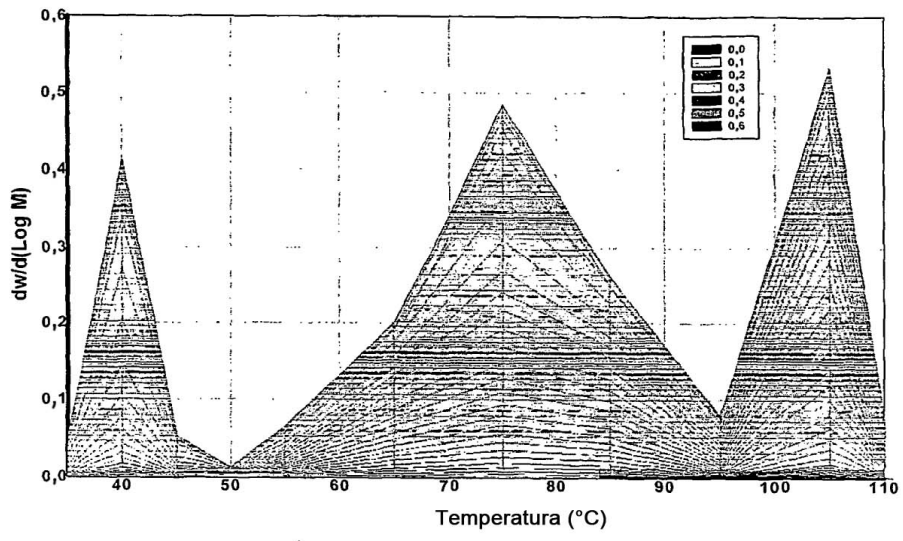


Figura 10

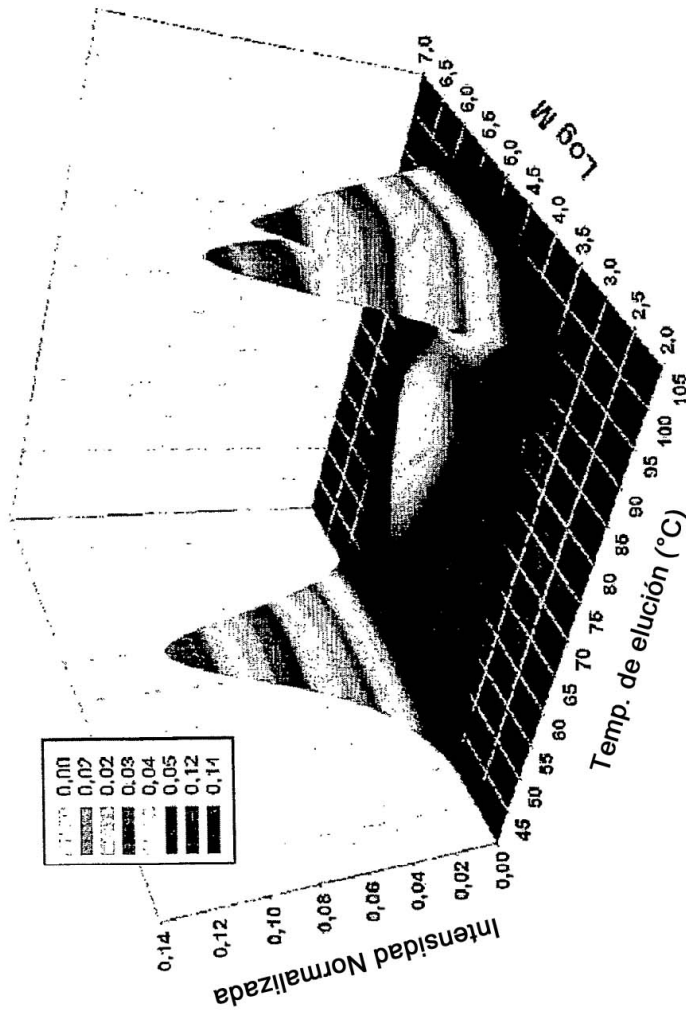


Figura 11

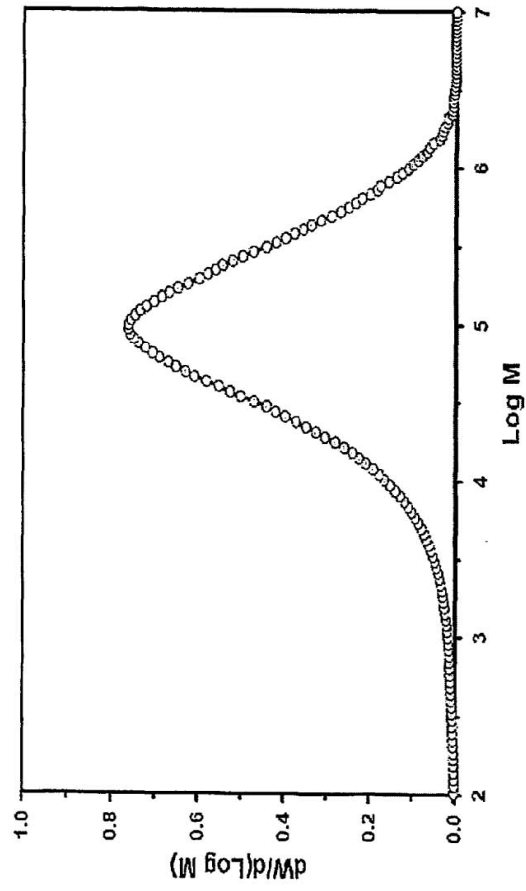


Figura 12

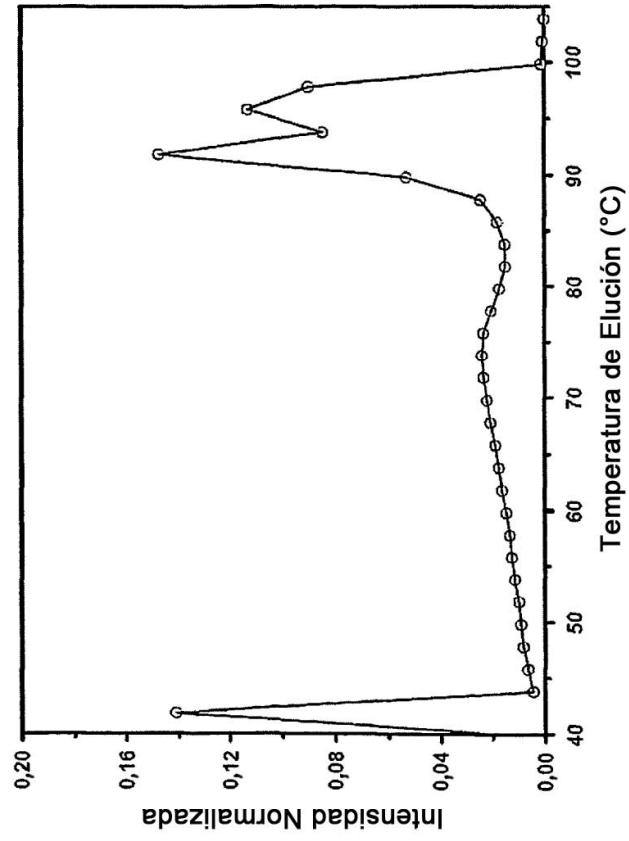


Figura 13

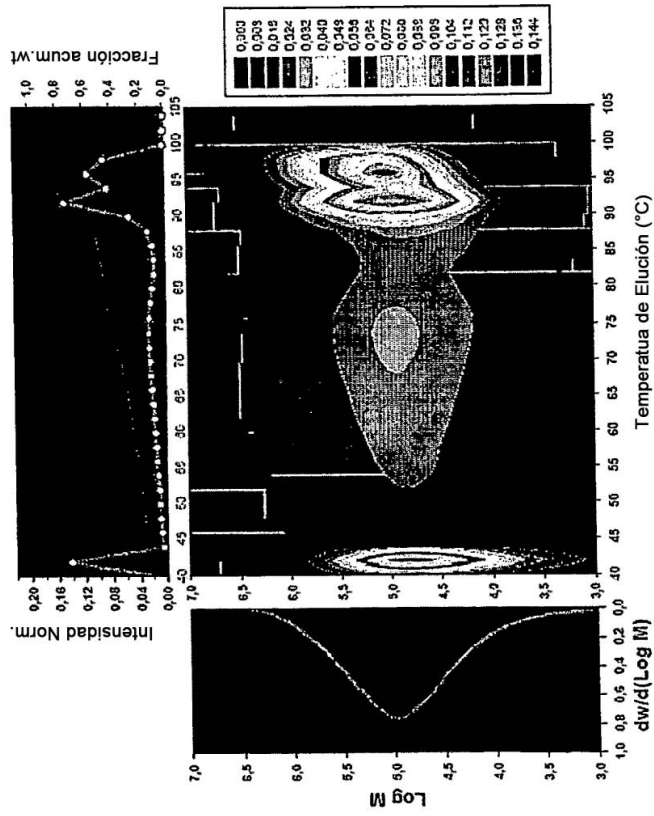


Figura 14

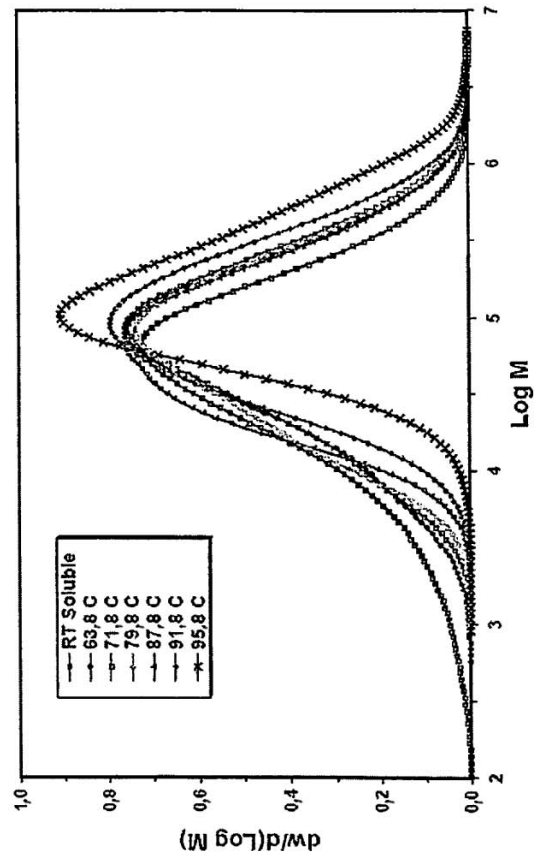


Figura 15

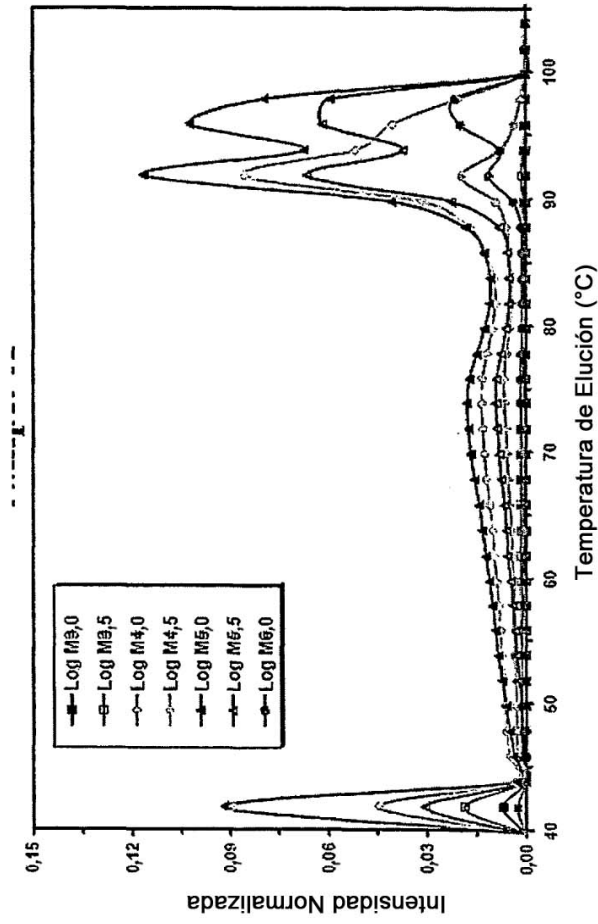


Figura 16

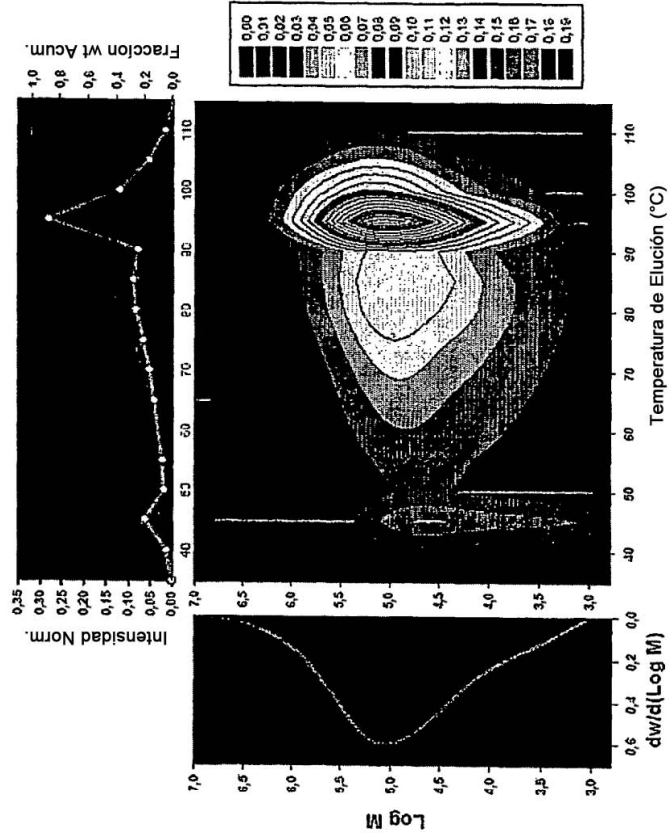




Figura 17

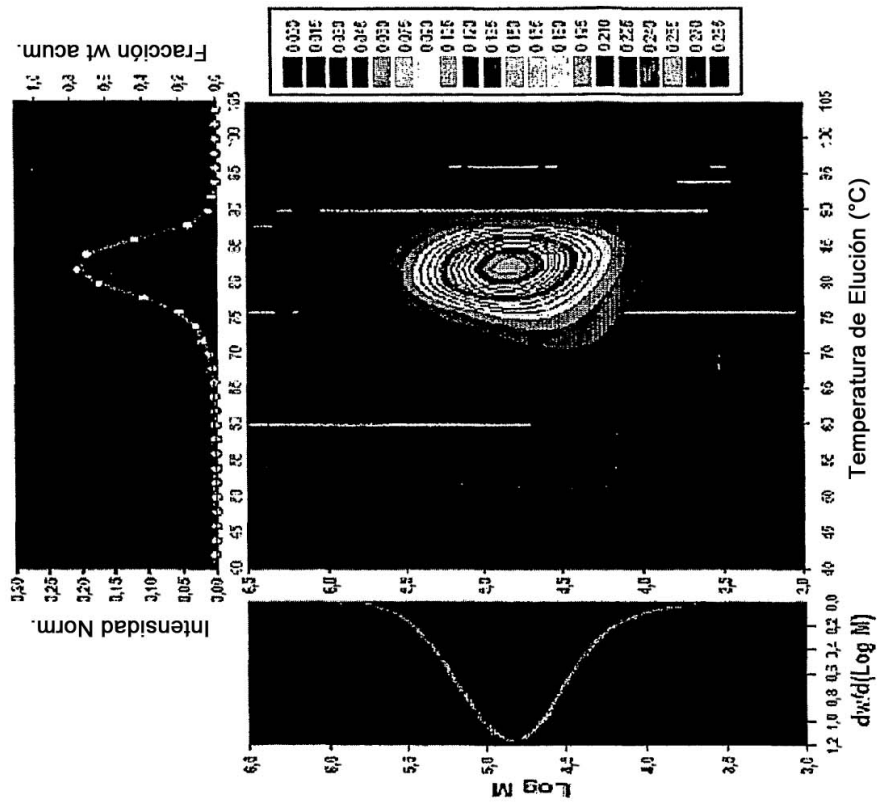


Figura 18

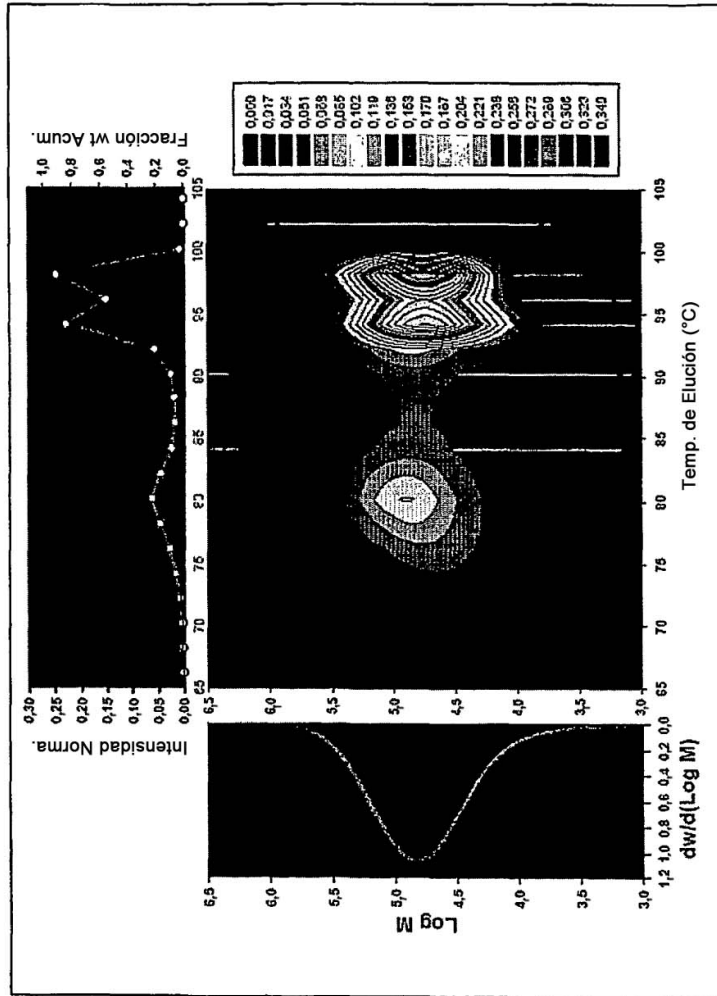


Figura 19

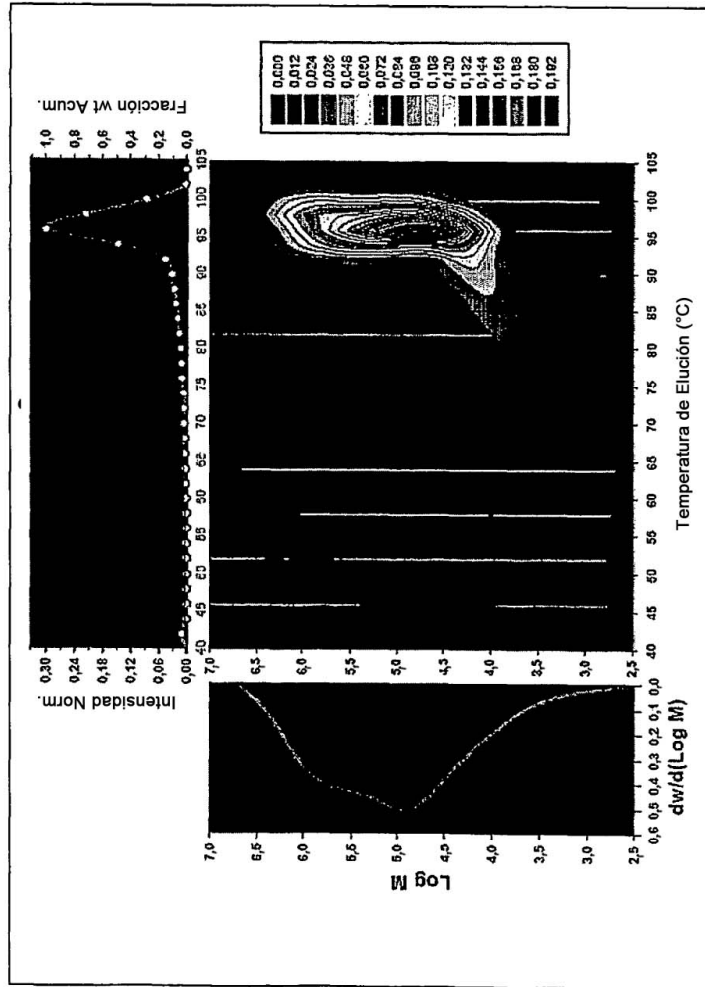


Figura 20

