

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 914**

51 Int. Cl.:

B01D 15/34 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2012 E 12727011 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2714226**

54 Título: **Cromatografía de polímeros**

30 Prioridad:

03.06.2011 US 201161493121 P

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

03.06.2016

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**CONG, RONGJUAN;
CHEATHAM, CHARLES MICHAEL;
PARROTT, AL;
YAU, WALLACE W.;
HAZLITT, LONNIE G.;
ZHOU, ZHE;
DEGROOT, ALEXANDER W. y
MILLER, MATTHEW D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 572 914 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

Cromatografía de polímeros

Antecedentes de la invención

La invención descrita pertenece al campo de la cromatografía líquida, especialmente al campo de cromatografía líquida a alta temperatura (HT-LC). La cromatografía líquida se usa para analizar, entre otros materiales, polímeros, con respecto a su tamaño molecular, mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC) y, con respecto a su composición química, mediante Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC). Esta descripción se refiere a HT-LC de polímeros y, en particular, polímeros basados en olefina, con respecto a su composición química.

Los polímeros basados en olefina (tal como polímeros y copolímeros que comprenden monómero de etileno y/o monómero de propileno polimerizados) se han analizado desde hace mucho tiempo con respecto a la distribución de la composición química mediante Fraccionamiento por Aumento de la Temperatura de Elución (TREF), Fraccionamiento por Análisis de la Temperatura de Cristalización (CRYSTAF) y Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF). Sin embargo, no pueden usarse TREF, CRYSTAF o CEF para analizar polímeros de poliolefina amorfos. Además, tanto TREF como CRYSTAF requieren un tiempo de análisis relativamente largo. Por lo tanto, los expertos se dirigieron hacia la HPLC, en un intento por reducir el tiempo de análisis, y de ampliar el alcance del análisis a polímeros amorfos. Macko et al., aparentemente, fueron los primeros en hacerlo en 2003, estudiando la retención de patrones de polietileno sobre fases estacionarias de sílice y zeolita (J. Chrom. A., 1002 (2003) 55). Wang, et al., estudiaron la retención de polietileno y polipropileno mediante zeolitas en 2005 (Macromolecules, 38(2005) 10341). Heinz y Pasch usaron una fase estacionaria de sílice para analizar combinaciones de polietileno – polipropileno mediante HPLC (Polymer 46 (2005) 12040). Albrecht, et al., usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno-vinil acetato mediante HPLC (Macromolecules 2007, 40, 5545). Albrecht, et al., usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno-propileno mediante HPLC (Macromol. Symp. 2007, 257, 46).

Se describen algunas separaciones cromatográficas que usan grafito en las siguientes referencias: Macko et al., *Separation of Propene/1-Alkene and Ethylene/1-Alkene Copolymers by High-Temperature Adsorption Liquid Chromatography*, Polymer 50 (2009), 5443-5448; Macko et al., *Separation of Linear Polyethylene from Isotactic, Atactic, and Syndiotactic Polypropylene by High-Temperature Adsorption Liquid Chromatography*, Macromolecules (2009), 42, 6063-6067; Roy et al., *Development of Comprehensive Two-Dimensional High Temperature Liquid Chromatography x Cromatografía Gel Permeation Chromatography for Characterization of Polyolefins*, Macromolecules (2010), 43, 3710-3720; y Ginzburg et al., *High-Temperature Two-dimensional Liquid Chromatography of Ethylene-Vinylacetate Copolymers*, Journal of Chromatography A, 1217 (2010), 6867-6874; Miller et al., *Separation of Polyolefins Based on Comonomer Content using High-Temperature Gradient Adsorption Liquid Chromatography with a Graphitic Carbon Column*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 123, n° 2, 1238-1244; Cong et al., *A New Technique for Characterizing Comonomer Distribution in Polyolefins: High Temperature Thermal Gradient Interaction Chromatography (HT-TGIC)*, Macromolecules, 2011, 44, 3062-3072; y Kern et al., *Adsorption from Solution of long-Chain Hydrocarbons onto Graphite: Surface Excess and Enthalpy of Displacement Isotherms*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 75, n° 2, 1980, 346-356. Véase también la Publication US n° 2010/0093964 (US 8.076.147B2) y la Publication US n° 2011/0152499.

Se describen cromatografías adicionales que usan estudios de cristalización de grafito y/o polietileno en las siguientes referencias: Chitta et al., *Elution Behavior of Polyethylene and Polypropylene Standards on Carbon Sorbents*, Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 7717-7722; Findenegg et al., *Adsorption from Solution of Large Alkane and Related Molecules onto Graphitized Carbon*, Carbon Vol 25, n° 1, (1987), 119-128; y Yin et al., *Theoretical Study of the Effects of Intermolecular Interactions in Self-Assembled Long-Chain Alkanes Adsorbed on Graphite Surfaces*, Surface and Interface Analyses (2001), 32, 248-252, y Magonov, *Annealing and Recrystallization of Single Crystals of Polyethylene on Graphite: An Atomic Force Microscopy Study*, Journal of Macromolecular Science, Parte B: Physics, 45, 2006, 169-194; y Tracz et al., *Unusual Crystallization of Polyethylene at Melt/Atomically Flat Interface: Lamellar Thickening Gropesoh Under Normal Pressure*, Polymer, 47, 2006, 7251-7258.

Un problema restante para el análisis HPLC de polímeros, y en particular, polímeros basados en olefina, es la eficacia de separación limitada obtenida por los métodos de la técnica anterior (Cong et al., *Macromolecular Symposia*, 312, 108 (2012)). Sigue habiendo necesidad de nuevos métodos cromatográficos que proporcionen eficacias de separación mejoradas y tiempos de análisis reducidos. Estas y otras necesidades se han satisfecho mediante la siguiente invención.

Sumario de la invención

La invención proporciona un método para cromatografía de polímeros, que comprende introducir una disolución, que comprende un polímero, en un líquido que fluye a través de una primera fase estacionaria, y en el que la primera fase estacionaria comprende uno de los siguientes:

A) un material que comprende sulfuro de molibdeno y/o sulfuro de tungsteno o combinaciones de los mismos, o

B) vidrio, o un metal, o combinaciones de los mismos, y un material que comprende sulfuro de molibdeno y/o sulfuro de tungsteno.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa el perfil de "temperatura frente al tiempo" para un método HT-TGIC típico.

5 La Figura 2 representa el perfil de "temperatura frente al tiempo" para el experimento HT-TGIC isotérmico, usado para detectar la interacción de la fase estacionaria con el homopolímero de polietileno (EO-1) en la disolución a una temperatura especificada. El método isotérmico a 120°C se muestra como un ejemplo.

10 La Figura 3 representa una serie de cromatogramas de HT-TGIC obtenidos con diferentes temperaturas isotérmicas para el polímero EO-1, usando una columna comparativa rellena con perlas de vidrio (ausencia de interacción entre el polímero en disolución y las perlas de vidrio).

15 La Figura 4 representa cromatogramas de HT-TGIC de lo siguiente: a) polímero EO-1 usando la columna rellena con el carburo de silicio (perfil más bajo) (presencia de interacción entre EO-1 en disolución y un sustrato), b) polímero EO-1 usando la columna rellena con perlas de vidrio (perfil medio), y c) polímero EO-1 usando la columna rellena con granalla de acero inoxidable (perfil superior) (Otro ejemplo de la ausencia de interacción entre EO-1 en disolución y el sustrato).

La Figura 5 representa cromatogramas de HT-TGIC del polímero EO-1 (línea discontinua) y la Combinación nº 1 (línea continua), obtenidos cada uno de ellos usando una columna de sulfuro de molibdeno inventiva (dimensión 50 (L) x 7,5 mm (DI)).

La Figura 6 ilustra el método experimental para la determinación de la "composición cristalina atómicamente plana".

20 **Descripción detallada**

Se proporciona un aparato para cromatografía de polímeros, que comprende al menos una columna que comprende una primera fase estacionaria que comprende uno de los siguientes:

A) un material que comprende sulfuro de molibdeno y/o sulfuro de tungsteno o combinaciones de los mismos,
o

25 B) vidrio, o un metal, o combinaciones de los mismos, y un material que comprende sulfuro de molibdeno y/o sulfuro de tungsteno.

La invención proporciona un método para cromatografía de polímeros, que comprende introducir una disolución, que comprende un polímero, en un líquido que fluye a través de una primera fase estacionaria, y en el que la primera fase estacionaria comprende uno de los siguientes:

30 A) un material que comprende sulfuro de molibdeno y/o sulfuro de tungsteno o combinaciones de los mismos, o

B) vidrio, o un metal, o combinaciones de los mismos, y un material que comprende sulfuro de molibdeno y/o sulfuro de tungsteno.

Un aparato inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

35 Un método inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Las realizaciones descritas en la presente memoria se aplican a ambos aspectos inventivos analizados anteriormente, a menos que se indique otra cosa.

40 La primera fase estacionaria comprende, al menos, un compuesto seleccionado de los siguientes: sulfuro de molibdeno (MoS_2), sulfuro de tungsteno, o combinaciones de los mismos.

En una realización, la primera fase estacionaria comprende una composición cristalina atómicamente plana que comprende al menos dos átomos diferentes.

45 En una realización, la primera fase estacionaria comprende además una carga inerte, por ejemplo vidrio de un metal, o una combinación de los mismos. En una realización más, el compuesto o la composición cristalina atómicamente plana están unidos químicamente a la carga inerte. En otra realización, el compuesto o la composición cristalina atómicamente plana están revestidos sobre la carga inerte.

En una realización, la primera fase estacionaria comprende además una carga inerte, por ejemplo vidrio o un metal, o una combinación de los mismos. En una realización más, el compuesto o la composición cristalina atómicamente

plana están unidos químicamente y/o revestidos sobre la carga inerte.

En una realización, la primera fase estacionaria comprende además una carga inerte, por ejemplo vidrio o un metal, o una combinación de los mismos. En una realización más, el compuesto está unido químicamente y/o revestido sobre la carga inerte.

- 5 En una realización, la primera fase estacionaria comprende además una carga inerte, por ejemplo vidrio o un metal, o una combinación de los mismos. En una realización más, la composición cristalina atómicamente plana está unida químicamente y/o revestida sobre la carga inerte.

10 En una realización, el polímero es un polímero basado en olefina. En una realización más, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en propileno.

En una realización, la composición cristalina atómicamente plana comprende al menos uno de los siguientes: sulfuro de molibdeno (MoS_2); sulfuro de tungsteno; carburo de silicio; nitruro de boro, o combinaciones de los mismos.

15 En una realización, cuando se eluye un homopolímero de polietileno (densidad mayor que 0,950 g/cc) a través de la "al menos una columna", sus fracciones poliméricas eluyen a mayores temperaturas del pico de elución, en comparación con las temperaturas de elución del mismo homopolímero de polietileno, eluido en las mismas condiciones cromatográficas, excepto que la fase estacionaria está formada solo de vidrio (vidrio sódico-cálcico con "índice de refracción 1,5", con un porcentaje esférico $\geq 90\%$, el tamaño de partícula era de $125 \mu\text{m} \pm 6\%$, disponible en MO-SCI Specialty Products). En una realización más, las fracciones poliméricas, eluidas a través de la al menos una columna, eluye cada una a una temperatura del pico de elución que es al menos 3°C mayor que la temperatura del pico de elución de la fracción polimérica correspondiente eluida a través del vidrio. En una realización más, las fracciones poliméricas, eluidas a través de al menos una columna, eluye cada una a una temperatura del pico de elución que es al menos 5°C mayor que la temperatura del pico de elución de la fracción polimérica correspondiente eluida a través del vidrio. En una realización más, las fracciones poliméricas, eluidas a través de la al menos una columna, eluye cada una a una temperatura del pico de elución que es al menos 10°C mayor que la temperatura del pico de elución de la fracción polimérica correspondiente eluida a través del vidrio.

25 En una realización, cuando un polímero basado en etileno se eluye a través de la "al menos una columna", aumenta la resolución de sus fracciones poliméricas, en comparación con la resolución de las fracciones poliméricas del mismo polímero basado en etileno, eluido en las mismas condiciones cromatográficas, excepto que la fase estacionaria está formada solo de vidrio (vidrio sódico-cálcico con "índice de refracción 1,5", con un porcentaje esférico $\geq 90\%$, el tamaño de partícula era de $125 \mu\text{m} \pm 6\%$, disponible en MO-SCI Specialty Products). En una realización más, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno. En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno, y adicionalmente un copolímero basado en etileno.

30 En una realización, cuando un polímero basado en etileno se eluye a través de al menos una columna, disminuye la co-cristalización de sus fracciones poliméricas, en comparación con la co-cristalización de fracciones poliméricas del mismo polímero basado en etileno, eluido en las mismas condiciones cromatográficas, excepto que la fase estacionaria está formada únicamente de vidrio (vidrio sódico-cálcico con "índice de refracción 1,5", con un porcentaje esférico $\geq 90\%$, el tamaño de partícula era de $125 \mu\text{m} \pm 6\%$, disponible en MO-SCI Specialty Products). En una realización más, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno. En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno, y adicionalmente un copolímero basado en etileno.

35 En una realización, un homopolímero de polietileno (densidad mayor que 0,950 g/cc) se eluye a través de la "al menos una columna" con una cristalización inducida en comparación con las fracciones poliméricas del mismo homopolímero de polietileno, eluido en las mismas condiciones cromatográficas, excepto que la fase estacionaria está formada únicamente de vidrio (vidrio sódico-cálcico con "índice de refracción 1,5", con un porcentaje esférico $\geq 90\%$, el tamaño de partícula era de $125 \mu\text{m} \pm 6\%$, disponible en MO-SCI Specialty Products).

40 En una realización, un polímero basado en etileno se eluye a través de la "al menos una columna" con una cristalización inducida y/o interacciones potenciadas (por ejemplo, interacciones de van der Waals) en comparación con las fracciones poliméricas del mismo polímero basado en etileno, eluido en las mismas condiciones cromatográficas, excepto que la fase estacionaria está formada únicamente de vidrio (vidrio sódico-cálcico con "índice de refracción 1,5", con un porcentaje esférico $\geq 90\%$, el tamaño de partícula era de $125 \mu\text{m} \pm 6\%$, disponible en MO-SCI Specialty Products). En una realización más, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno. En otra realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno, y adicionalmente un copolímero basado en etileno.

45 En una realización, el aparato comprende además un medio para someter la primera fase estacionaria a un gradiente de temperatura. En una realización más, el gradiente de temperatura (enfriamiento o calentamiento) es mayor que, o igual a, $0,1^\circ\text{C}$ por minuto, o mayor que, o igual a, $1,0^\circ\text{C}$ por minuto, o mayor que, o igual a, $2,0^\circ\text{C}$ por minuto.

Un dispositivo para gradiente de temperatura (por ejemplo, un horno GC (Agilent Technologies), usado en un CEF de PolymerChar) es un instrumento que se usa para tratar térmicamente, o enfriar, una columna (por ejemplo, una columna de cromatografía) de una manera controlada. Son otros ejemplos hornos GC de Hewlett Packard y hornos ATREF (por ejemplo, véase Gillespie et al., documento U.S. 2008/0166817A1).

- 5 En una realización, el aparato comprende además un medio para someter la primera fase estacionaria a un gradiente de disolvente.

Un dispositivo para gradiente de disolvente (por ejemplo, un sistema de doble bomba con una mezcladora (Agilent Technologies) como el disponible en PolymerChar) es un instrumento que se usa para mezclar dos o más disolventes de una manera controlada, y en el que se usa la mezcla de disolventes como eluyente en una columna (por ejemplo, una columna de cromatografía). Los ejemplos incluyen bombas binarias Shimadzu LC-20 AD (véase Roy et al, *Development of Comprehensive Two-Dimensional High Temperature Liquid Chromatography x Gel Permeation Chromatography for Characterization of Polyolefins*, *Macromolecules* 2010, 43, 3710-3720) y bombas binarias Agilent de HT-LC Instrument (PolymerChar).

10

En una realización, el aparato comprende además un medio para someter la primera fase estacionaria a un gradiente de temperatura, y un medio para someter la primera fase estacionaria a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito anteriormente. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

15

En una realización, el compuesto o la "composición cristalina atómicamente plana que comprende al menos dos átomos diferentes" está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 10 por ciento en peso, basado en el peso de la primera fase estacionaria.

20

En una realización, el compuesto está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 10 por ciento en peso, basado en el peso de la primera fase estacionaria.

En una realización, la "composición cristalina atómicamente plana que comprende al menos dos átomos diferentes" está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 10 por ciento en peso, basado en el peso de la primera fase estacionaria.

25

En una realización, la primera fase estacionaria comprende un diámetro medio del tamaño de partícula, D50 de 3 a 250 µm.

En una realización, el aparato comprende además una segunda fase estacionaria que es diferente de la primera fase estacionaria. Por ejemplo, la segunda fase estacionaria puede diferir de la primera fase estacionaria en una o más características, tales como, composición química, tamaño medio de partícula, distribución del tamaño de partícula, tamaño de poro y/o distribución del tamaño de poro.

30

En una realización, el aparato comprende además un medio para someter la segunda fase estacionaria a un gradiente de temperatura, por ejemplo mediante una combinación de hornos y bombas en el aparato PolymerChar descrito anteriormente. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

35

Un dispositivo para gradiente de temperatura (por ejemplo, un horno GC (Agilent Technologies), usado en un CEF de PolymerChar) es un instrumento que se usa para tratar térmicamente, o enfriar, una columna (por ejemplo, una columna de cromatografía) de una manera controlada. Los ejemplos incluyen hornos GC DE Hewlett Packard y hornos ATREF (por ejemplo, véase Gillespie et al., documento U.S. 2008/0166817A1).

40

En una realización, el aparato comprende además un medio para someter la segunda fase estacionaria a un gradiente de disolvente.

Un dispositivo para gradiente de disolvente (por ejemplo, un sistema de doble bomba con una mezcladora (Agilent Technologies) como el disponible en PolymerChar) es un instrumento que se usa para mezclar dos o más disolventes de una manera controlada, y en el que se usa la mezcla de disolventes como eluyente en una columna (por ejemplo, una columna de cromatografía). Los ejemplos incluyen una bomba binaria Shimadzu LC-20 AD (véase Roy et al, *Development of Comprehensive Two-Dimensional High Temperature Liquid Chromatography x Gel Permeation Chromatography for Characterization of Polyolefins*, *Macromolecules* 2010, 43, 3710-3720) y una bomba binaria Agilent de HT-LC instruments (PolymerChar).

45

En una realización, el aparato comprende además un medio para someter la segunda fase estacionaria tanto a un gradiente de temperatura como a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito anteriormente. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

50

ES 2 572 914 T3

En una realización, tanto la primera como la segunda fases estacionarias se someten a un gradiente de temperatura. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

En una realización, tanto la primera como la segunda fases estacionarias se someten a un gradiente de disolvente.

5 En una realización, tanto la primera como la segunda fases estacionarias se someten tanto a un gradiente de temperatura como a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito anteriormente. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

10 En una realización, la primera fase estacionaria se somete a un gradiente de temperatura. En una realización más, el gradiente de temperatura (enfriamiento o calentamiento) es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

En una realización, la primera fase estacionaria se somete a un gradiente de disolvente.

15 En una realización, la primera fase estacionaria se somete tanto a un gradiente de temperatura como a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito anteriormente. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

En una realización, la primera fase estacionaria comprende un diámetro medio del tamaño de partícula, D50 de 3 a 250 µm.

20 En una realización, el método comprende además fraccionar la disolución que comprende el polímero en fracciones poliméricas, e introducir las fracciones poliméricas en una segunda fase estacionaria que es diferente de la primera fase estacionaria. Por ejemplo, la segunda fase estacionaria puede diferir de la primera fase estacionaria en una o más características, tales como composición química, tamaño medio de partícula, distribución del tamaño de partícula, tamaño de poro y/o distribución del tamaño de poro.

25 En una realización, la segunda fase estacionaria se somete a un gradiente de temperatura. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

En una realización, la segunda fase estacionaria se somete a un gradiente de disolvente.

30 En una realización, la segunda fase estacionaria se somete tanto a un gradiente de temperatura como a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito anteriormente. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2°C por minuto.

En una realización, tanto la primera como la segunda fases estacionarias se someten a un gradiente de temperatura. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

35 a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

En una realización, tanto la primera como la segunda fases estacionarias se someten a un gradiente de disolvente.

En una realización, tanto la primera como la segunda fases estacionarias se someten tanto a un gradiente de temperatura como a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito anteriormente. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

40 mayor que, o igual a, 0,1°C por minuto, o mayor que, o igual a, 1,0°C por minuto, o mayor que, o igual a, 2,0°C por minuto.

En una realización, la primera y/o la segunda fase(s) estacionaria(s) comprende(n) además al menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, materiales inorgánicos, tales como, pero sin que ello pretenda ser limitante, vidrio, granalla de acero inoxidable y granalla de cobre. Como se usa en la presente memoria, el término "inerte" se refiere a un material que no reacciona químicamente o que adsorbe físicamente polímeros de la disolución o eluyente, usado cada uno en el proceso cromatográfico.

45 presente memoria, el término "inerte" se refiere a un material que no reacciona químicamente o que adsorbe físicamente polímeros de la disolución o eluyente, usado cada uno en el proceso cromatográfico.

En una realización, la primera fase estacionaria comprende además al menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, materiales inorgánicos, tales como, pero sin que ello pretenda ser limitante, vidrio, granalla de acero inoxidable y granalla de cobre.

50 En una realización, la segunda fase estacionaria comprende además al menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, materiales inorgánicos, tales como, pero sin que ello pretenda ser limitante, vidrio, granalla de acero inoxidable y granalla de cobre.

En una realización, la primera y la segunda fases estacionarias, independientemente, comprenden además al menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, materiales inorgánicos, tales como, pero sin que ello pretenda ser limitante vidrio, granalla de acero inoxidable y granalla de cobre.

- 5 En una realización, la primera fase estacionaria comprende menor que, o igual a 50 por ciento en peso de carga inerte, o menor que, o igual a 30 por ciento en peso de carga inerte, basado en la suma del peso de la primera fase estacionaria. En una realización, la carga inerte está en forma de esferas. En una realización más, las esferas tienen un diámetro de 2 a 250 μm (micrómetros), o de 5 a 125 μm (micrómetros), o de 7 a 50 μm (micrómetros).

En una realización, la carga inerte es vidrio.

En una realización, la carga inerte es granalla de acero inoxidable.

- 10 En una realización, la carga inerte es granalla de cobre.

En una realización, la primera fase estacionaria comprende menor que, o igual a 50 por ciento en peso vidrio, o menor que, o igual a 30 por ciento en peso vidrio, basado en el peso de la primera fase estacionaria. En una realización, el vidrio está en forma de esferas. En una realización más, las esferas tienen un diámetro de 2 a 250 μm (micrómetros), o de 5 a 125 μm (micrómetros), o de 7 a 50 μm (micrómetros).

- 15 En una realización, la segunda fase estacionaria comprende mayor que, o igual a 50 por ciento en peso de carga inerte, o mayor que, o igual a 60 por ciento en peso de carga inerte, basado en el peso de la segunda fase estacionaria. En una realización, the al menos una carga es en forma de esferas. En una realización más, las esferas tienen un diámetro de 2 a 150 μm (micrómetros), o de 5 a 125 μm (micrómetros), o de 7 a 50 μm (micrómetros).

- 20 En una realización, la carga inerte es vidrio.

En una realización, la carga inerte es granalla de acero inoxidable.

En una realización, la carga inerte es granalla de cobre.

- 25 En una realización, la segunda fase estacionaria comprende mayor que, o igual a 50 por ciento en peso vidrio, o mayor que, o igual a 60 por ciento en peso vidrio, basado en el peso de la segunda fase estacionaria. En una realización, el vidrio está en forma de esferas. En una realización más, las esferas tienen un diámetro de 2 a 250 μm (micrómetros), o de 5 a 125 μm (micrómetros), o de 7 a 50 μm (micrómetros).

En una realización, el líquido que fluye a través de la primera fase estacionaria es un eluyente fuerte. Algunos ejemplos de eluyentes fuertes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno y tetracloroetileno.

- 30 En una realización, el líquido que fluye a través de la primera fase estacionaria es un eluyente débil. Algunos ejemplos de eluyente débil incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, decanol, difenil éter, decano y monobutil éter de etilenglicol (EGMBE).

En una realización, el polímero tiene una concentración en la disolución mayor que 0,1 miligramos de polímero por mililitro de disolución. En una realización más, el polímero es un polímero basado en olefina.

- 35 Puede acoplarse un método inventivo, en línea o fuera de línea, con otros métodos analíticos. Por ejemplo, puede analizarse el efluente de una columna de SEC que contiene un copolímero de un tamaño molecular seleccionado por Fraccionamiento por Aumento de la Temperatura de Elución (TREF), Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) o Cromatografía Interactiva con Gradiente Térmico (TGIC) para determinar la relación de comonomero de los tamaños moleculares seleccionados. Véase también Roy et al., *Development of Comprehensive Two-Dimensional High Temperature Liquid Chromatography x Gel Permeation Chromatography for Characterization of Polyolefins*, *Macromolecules* (2010), 43, 3710-3720; Gillespie et al., "APPARATUS AND METHOD FOR POLYMER CHARACTERIZATION", documento US2008/0166817A1.

- 45 La técnica de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) depende, principalmente, de la capacidad de los polímeros de cristalizar en un soporte móvil tras reducir la temperatura (Monrabal, et al., "Crystallization elution fractionation. *A New Separation Process for Polyolefin Resins*, *Macromol. Symp.* 2007, 257, 71-79). El sustrato de cristalización normalmente son perlas esféricas de vidrio, o granalla de acero inoxidable, o una mezcla de perlas esféricas de vidrio con granalla de acero inoxidable, y es más o menos inerte con respecto a la interacción física con el polímero en disolución. Una modificación de la técnica sustituye un sustrato más interactivo, por ejemplo, una superficie de carbono en una columna comercial conocida como HYPERCARB, materiales de relleno potencialmente
50 posibles de nanotubos de carbono o nanotubos de silicio para área superficial y propiedad superficial, y no depende de la cristabilidad del polímero en disolución como la fuerza impulsora clave, sino, no obstante, de la adsorción a la superficie de carbono a una cierta temperatura. La nueva técnica se conoce como Cromatografía Interactiva con Gradiente Térmico (TGIC). Tanto CEF como TGIC dependen de un gradiente térmico para eluir el polímero.

El método de esta descripción podría aumentarse de escala para incluir fraccionamientos a mayor escala de muchos gramos o muchas libras de polímero, aumentando de escala el tamaño del aparato y la(s) columna(s).

Un método inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 5 Un aparato inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La primera fase estacionaria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 10 La segunda fase estacionaria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Primera Fase Estacionaria

La primera fase estacionaria comprende al menos un compuesto seleccionado de los siguientes: sulfuro de molibdeno (MoS₂), sulfuro de tungsteno o combinaciones de los mismos.

- 15 En una realización, la primera fase estacionaria comprende una composición cristalina atómicamente plana que comprende al menos dos átomos diferentes.

En una realización, la "primera fase estacionaria" es una estructura cristalina en un intervalo de temperatura de -15°C a 230°C.

En una realización, la "primera fase estacionaria" es térmicamente estable en un intervalo de temperatura de -15°C a 230°C.

- 20 En una realización, la "primera fase estacionaria" es químicamente estable en un intervalo de temperatura de -15°C a 230°C.

En una realización, la "primera fase estacionaria" es térmicamente y químicamente estable en un intervalo de temperatura de -15°C a 230°C.

- 25 Químicamente estable significa que la fase estacionaria no experimenta reacción química con la fase móvil o con la disolución de polímero; y que no experimenta descomposición térmica. Térmicamente estable describe una fase estacionaria que no experimenta expansión o contracción térmica sustancial, expansión o contracción que provoca que el lecho de la columna se mueva o genere huecos, o que provoca el deterioro del rendimiento de la columna en un periodo de tiempo relativamente corto.

- 30 En una realización, la "primera fase estacionaria" tiene una estructura cristalina, como se determina mediante difracción por rayos X.

En una realización, la "primera fase estacionaria" comprende cualquiera de los dos elementos: carbono, boro, azufre o silicio o nitrógeno. Es un ejemplo grafito blanco.

En una realización, la "primera fase estacionaria" tiene una superficie hidrófoba unida a otro sustrato para formar una estructura de partícula de núcleo-carcasa.

- 35 En una realización, la "primera fase estacionaria" tiene una estructura cristalina hexagonal.

En una realización, la "primera fase estacionaria" tiene una estructura de láminas hexagonales.

En una realización, la "primera fase estacionaria" aumenta la resolución de las fracciones poliméricas, en comparación con las perlas de vidrio.

- 40 En una realización, la "primera fase estacionaria" disminuye la co-cristalización de las fracciones poliméricas, en comparación con las perlas de vidrio.

En una realización, la "primera fase estacionaria" potencia la afinidad de las fracciones poliméricas sobre esta fase, en comparación con la afinidad de las fracciones poliméricas sobre las perlas de vidrio.

- 45 Los escalones de altura atómica son una característica común de las superficies sólidas y desempeñan papeles importantes en muchos procesos. Las superficies atómicamente planas son útiles para muchas aplicaciones técnicas, y típicamente se definen como superficies perfectas, sin escalones. Se conoce la teoría que describe las propiedades y caracterización de tales superficies. Véase, por ejemplo "Surface Roughening, Melting, and Faceting", E.H. Conrad, Progress in Surface Science, Vol. 39, Pergamon Press, 1992, pág. 65-116. Los esfuerzos para preparar sintéticamente tales superficies recientemente han resultado de interés, por ejemplo en la industria de la electrónica. Véase, por ejemplo "Preparing arrays of large atomically flat regions on single crystal substrates", F. El

5 Gabaly., N C. Bartelt, y A. K. Schmidt, J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009), 314019 (pág. 1-7) y "Homoepitaxial 'Web Growth' of SiC to Terminate C-Axes Screw Dislocations and Enlarge Step-Free Surfaces", P. G. Neudeck, J. A. Powell, A. Trunek, D. Spry2, G. M. Beheim, E. Benavage, P. Abel, W. M. Vetter, y M. Dudley, Materials Science Forum Vols. 389-393, 2002, pág. 251-254, © 2002 Trans Tech Publications, Suiza. Tales superficies pueden ocurrir también de forma natural o después de escindir los cristales, como por ejemplo en cristales de carburo de silicio.

10 En la presente invención el término "composición cristalina atómicamente plana" como se usa en la presente memoria, se refiere a una composición que tiene superficies fácilmente identificables (por ejemplo, las superficies pueden identificarse usando el método de microscopía electrónica de barrido analizado más adelante) con un área de al menos $10 \mu\text{m}^2$, y en el que la superficie es plana (es decir, está libre de cualquier defecto observable mayor que 10 nm) cuando se examina usando un microscopio electrónico de barrido, de una manera que se describirá a continuación.

Método experimental para la determinación de una "composición cristalina atómicamente plana".

15 Se recogieron imágenes electrónicas secundarias, usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI NOVA NanoSEM 600 de emisión de campo. Se distribuyó polvo de SiC sobre una cinta de doble cara sobre una "mazarota" de aluminio "1", y se revistió por bombardeo usando iridio. La formación de imágenes se realizó a una distancia de trabajo de aproximadamente 6 mm, usando una tensión de aceleración 5 kV y un tamaño de punto de 3. Las imágenes de menor aumento se adquirieron usando un detector electrónico secundario (ETD) Everhart-Thomley, y las imágenes de mayor aumento se adquirieron usando un detector de lente colectora (TLD). Véase la Figura 9.

Polímeros

20 Las siguientes realizaciones pueden aplicarse tanto a los métodos SEC inventivos como al aparato SEC inventivo.

En una realización, el polímero es un polímero no polar, por ejemplo, polietileno, polipropileno y poliestireno.

En una realización, el polímero es un polímero polar, por ejemplo, acetato de etilen vinilo.

En una realización, el polímero es un polímero basado en olefina.

En una realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno.

25 En una realización, el polímero basado en olefina es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10, y preferiblemente se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10, y preferiblemente se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

30 En una realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de etileno y una alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es 1-buteno u 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en olefina es un homopolímero de polietileno.

En una realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en propileno.

35 En una realización, el polímero basado en olefina es un interpolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es etileno, o alfa-olefina C4-C10, y preferiblemente se selecciona de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C2 o C4-C10, y preferiblemente se selecciona de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

40 En una realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de propileno y una alfa-olefina C4-C10, y preferiblemente se selecciona de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de propileno y etileno.

En una realización, el polímero basado en olefina es un homopolímero de polipropileno.

45 En una realización, el polímero basado en olefina tiene una densidad menor que, o igual a, 0,97 g/cc; o menor que, o igual a, 0,96 g/cc; o menor que, o igual a, 0,95 g/cc ($1 \text{ cc} = 1 \text{ cm}^3$).

En una realización, el polímero basado en olefina tiene una densidad menor que, o igual a, 0,92 g/cc; o menor que, o igual a, 0,90 g/cc; o menor que, o igual a, 0,88 g/cc ($1 \text{ cc} = 1 \text{ cm}^3$).

En una realización, el polímero basado en olefina tiene una densidad menor que, o igual a, 0,89 g/cc; o menor que, o

igual a, 0,88 g/cc; o menor que, o igual a, 0,87 g/cc (1 cc = 1 cm³).

En una realización, el polímero basado en olefina tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,83 g/cc; o mayor que, o igual a, 0,84 g/cc; o mayor que, o igual a, 0,85 g/cc (1 cc = 1 cm³).

5 En una realización, el polímero basado en olefina tiene una densidad de 0,83 g/cc a 0,97 g/cc, o de 0,84 g/cc a 0,95 g/cc, o de 0,85 g/cc a 0,93 g/cc (1 cc = 1 cm³).

En una realización, el polímero basado en olefina comprende de 1 por ciento en moles a 49 por ciento en moles de una alfa-olefina, según se determina por RMN ¹³C. Las alfa-olefinas preferidas se han analizado anteriormente.

En una realización, el polímero basado en olefina comprende de 2 por ciento en moles a 29 por ciento en moles de una alfa-olefina, según se determina por RMN ¹³C. Las alfa-olefinas preferidas se han analizado anteriormente.

10 En una realización, el polímero basado en olefina comprende de 5 por ciento en moles a 9 por ciento en moles de una alfa-olefina, según se determina por RMN ¹³C. Las alfa-olefinas preferidas se han analizado anteriormente.

15 Los polímeros basados en olefina incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polímeros lineales ramificados heterogéneamente (incluidos polímeros polimerizados de Ziegler-Natta, tales como LLDPE, e incluyen productos tales como Polietileno de Baja Densidad Lineal (LLDPE) DOWLEX disponible en The Dow Chemical Company), polímero lineal ramificado sustancialmente de forma homogénea (tal como Plastómeros de Poliolefina ALLINITY y Elastómeros de Poliolefina ENGAGE, ambos disponible en The Dow Chemical Company), polímeros lineales ramificados homogéneamente (tales como los polímeros EXACT, disponibles en ExxonMobil), y copolímeros de múltiples bloques de olefina (tales como los Copolímeros de Bloques de Olefina INFUSE, disponibles en The Dow Chemical Company).

20 Los polímeros basados en olefina también incluyen homopolímeros de polipropileno, copolímeros basados en propileno de impacto, y copolímeros basados en propileno aleatorio.

Otros polímeros incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, copolímeros de etileno/ácido acrílico, copolímeros de etileno/acetato de vinilo e interpolímeros de etileno/estireno, polímeros halogenados, polímeros que contienen restos anhídrido maleico.

25 Un polímero puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un polímero basado en olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

30 Un polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un polímero basado en propileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Definiciones

35 A menos que se indique lo contrario, sea implícito del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de ensayo son actuales como de la fecha de presentación de esta descripción.

40 El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, del mismo tipo o de uno diferente. El término genérico polímero abarca, por lo tanto, el término homopolímero (empleado para hacer referencia a los polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero, entendiendo que pueden incorporarse cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define posteriormente en la presente memoria.

45 El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

La expresión "polímero basado en olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una mayor cantidad de monómero de olefina polimerizado, por ejemplo etileno o propileno, (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, al menos un comonómero.

50 La expresión "polímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos un comonómero.

5 La expresión "copolímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y un comonómero, como los dos únicos tipos de monómero.

La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α -olefina.

10 La expresión "copolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero), y una α -olefina, como los dos únicos tipos de monómero.

La expresión "homopolímero de polietileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende solo monómero de etileno polimerizado.

15 La expresión "polímero basado en propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, al menos un comonómero.

20 La expresión "basado en interpolímero de propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos un comonómero.

La expresión "basado en copolímero de propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y un comonómero, como los dos únicos tipos de monómero.

25 La expresión "interpolímero de propileno/ α -olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α -olefina.

La expresión "copolímero de propileno/ α -olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del copolímero), y una α -olefina, como los dos únicos tipos de monómero.

30 La expresión "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir los materiales de la composición.

35 La expresión "cromatografía multidimensional", como se usa en la presente memoria, se refiere al acoplamiento conjunto de múltiples mecanismos de separación (por ejemplo, véase J.C. Giddings (1990), *Use of Multiple Dimensions in Analytical Separations*, en Hernan Cortes Editor, *Multidimensional Chromatography: Techniques and Applications* (1ª ed. pág. 1), Nueva York, NY: Marcel Dekker, Inc.).

La expresión "fase estacionaria", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material que existe en la corriente de fluido en forma de una forma sólida en un proceso cromatográfico.

40 La temperatura del pico de elución se refiere a una temperatura a la máxima altura de pico (por ejemplo, véase la Figura 7).

45 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, se describa el mismo o no específicamente. Para evitar dudas, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional, sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, la expresión, "que consiste esencialmente en" se excluye del alcance de cualquier cita posterior de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente.

MÉTODOS DE ENSAYO

50 Densidad

Se preparan muestras que se miden para densidad de acuerdo con ASTM D 1928. Las mediciones se realizan una hora después del prensado de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión, MI o I2, se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos. El índice de fusión "I10" se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos. Para polímeros basados en propileno, el caudal de fusión (MFR) se mide de acuerdo con ASTM D-1238, condición 230°C/2,16 kg.

Determinación Convencional del Pm por GPC

Para obtener los valores de Pm, el sistema cromatográfico consiste en cualquiera de un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. La columna y los compartimentos del carrusel se operan a 140°C. Se usan tres columnas de Mezcla B de 10 µm de Polymer Laboratories con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de "0,1 g de polímero" en "50 ml de disolvente." El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de BHT. Se preparan las muestras agitando suavemente durante cuatro horas a 160°C. El volumen de inyección usado es de "100 microlitros" y el caudal es de "1,0 ml/min." La calibración del conjunto de columnas de GPC se realiza con veintinueve patrones de poliestireno con distribución estrecha del peso molecular, adquiridos en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares pico del patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1:

$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 1}),$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se determina un polinomio de tercer orden para acumular la calibración logarítmica del peso molecular como una función del volumen de elución. Se realizan los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando el software VISCOTEK TriSEC Versión 3,0. La precisión del peso molecular promedio ponderal Pm es excelente a < 2,6%. Véase Jani et al., documento US 6.469.103.

D50 (D10, D90)

La distribución del tamaño de partícula se mide con el dimensionador óptico de partículas ACCUSIZER 780 (Particle Size System, Florida, EE.UU.), y usa el principio de dimensionado óptico de artículo individual (SPOS) para contar y dimensionar partículas, una cada vez, eliminando así las partículas en mal estado, y proporcionar información precisa sobre el tamaño y recuento de partículas. El sistema de iluminación/detección, en el sensor, está diseñado para proporcionar un aumento monótonico en altura de pulso con el aumento del diámetro de partícula. La curva de calibración patrón se obtiene midiendo una serie de muestras de látex de poliestireno patrón de NIST Traceable Monodisperse Standards (Duke). El procedimiento detallado para la calibración puede encontrarse en el menú de operación proporcionado por Particle Size System. Se construye una distribución del tamaño de partícula (PSD) contando una gran cantidad de partículas (al menos 55.000 partículas). La muestra se suspende en metanol (calidad para HPLC) (otros disolventes adecuados incluyen aceite mineral o aceite de silicona) a una concentración suficientemente baja, de acuerdo con el procedimiento de operación proporcionado por el sistema de tamaño de partícula. Se calculan D50, D10 y D90 mediante el software de ACCUSIZER 780. Otros disolventes adecuados incluyen TCB (calidad para HPLC) y ODCB (calidad para HPLC). El D10 = 0,5 x D50, y el D90 = 1,5 x D50. El D50, se definen como el tamaño medio de partícula, en diámetro, donde la mitad de la población de partículas (distribución en número) reside por encima, o es igual a este valor D50, y la mitad de la población de partículas (distribución en número) reside por debajo de este valor D50.

Difracción de rayos X

Las estructuras cristalinas pueden examinarse con difractómetro de rayos X, tal como un difractómetro de rayos X BRUKER D-8 ADVANCE θ - θ , equipado con una fuente de tubo sellado de cobalto (longitud de onda = 0,178897 nm (1,78897 Å) para radiación de cobalto K-alfa 1) y un detector sensible a la posición lineal VANTEC-1. Puede usarse un software de rayos X JADE para el análisis de los datos, y confirmar que la estructura cristalina es la misma que la presentada en la bibliografía para el material.

Las fases cristalinas presentes en las muestras se analizaron por difracción de rayos X en polvo. Los patrones de muestra de XRD se recogieron usando un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE θ - θ , equipado con un detector sensible a la posición (PSD: detector VANTEC-1; intervalo electrónico PSD ajustado a 8°) y una fuente de radiación de cobalto/tubo de rayos X (1,7899 Å). Se recogieron los espectros XRD entre 5 y 90° 2 θ , a un tamaño de etapa de 0,017°, y 2 segundos/etapa con exploraciones acopladas bloqueadas. Se usaron los archivos de la base de datos de difracción de polvo del "Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD)" y el software de búsqueda/coincidencia MDI Jade para la identificación de las fases.

PARTE EXPERIMENTAL

Disolventes y productos químicos para el relleno de la columna y Experimentos TGIC

Se adquirieron orto-diclorobenceno (ODCB, calidad anhidra al 99%) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT, número de catálogo B1378-500G, número de lote 098K0686) en Sigma-Aldrich. Se adquirió Gel de Sílice 40 (tamaño de

partícula 0,2-0,5 mm, número de catálogo 10181-3) en EMD. El gel de sílice se secó en un horno de vacío a 160°C durante aproximadamente dos horas antes de su uso. Se añadieron ochocientos miligramos de BHT y 5,0 gramos de gel de sílice a dos litros de ODCB para cromatografía de interacción por gradiente térmico a alta temperatura (TGIC). Este "ODCB que contiene BHT y gel de sílice" se denomina ahora como "ODCB". Este ODCB se roció con nitrógeno seco (N₂) durante una hora antes de su uso. Se adquirieron metanol (calidad para HPLC, número de catálogo A454-4) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB) en Fisher Scientific.

Material de relleno

Las perlas de vidrio comparativas fueron el vidrio sódico-cálcico con "índice de refracción 1,5", con un porcentaje esférico > 90%. Este vidrio se adquirió en MO-SCI Specialty Products (4040 HyPoint North, Rolla, MO 65401 EE.UU.) con el número de pieza de GL0191B6/125AW. El tamaño de partícula era de 125 µm ± 6% de acuerdo con MO-SCI Specialty Products. Las perlas de vidrio fueron lavadas con ácido por MO-SCI Specialty Products bajo petición.

Se adquirió el sulfuro de molibdeno (MoS₂) en Rose Mill Co. (W, Hartford, CT, EE.UU.), y se comercializa como una calidad técnica con un tamaño de partícula de 10-30 µm.

Se adquirió el sulfuro de tungsteno (WS₂) en M K Impex Corp (6382 Lesgar Drive, Messessauga, Ontario, L5N 6X1, Canadá; número de catálogo es MK-WS2-50), y tenía un tamaño de partícula promedio de 5,0 µm (número de lote 126/11).

La granalla de acero inoxidable colada fue proporcionada por VULKAN BLAST SHOT con Chronital 10, a un diámetro de 0,05-0,2 mm, a un tamaño de malla de 170-100. Se realizaron limpieza y fraccionamiento extensivos antes de su uso como se describe a continuación.

La granalla de acero inoxidable colada tiene diversos contaminantes, tales como polvo, partículas paramagnéticas, contaminantes orgánicos y óxidos metálicos. La existencia de materiales magnéticos puede conducir a una corrosión lenta cuando entra en contacto con el ODCB, a una temperatura elevada durante el análisis HT-TGIC.

El procedimiento de lavado detallado fue el siguiente.

1) Se pusieron 0,23 kg (media libra) de granalla de acero inoxidable en un frasco de vidrio de 0,227 kg (ocho onzas (8 oz)) con una barra de agitación magnética de TEFLON de 3,81 cm (1,5 pulgadas) (Fisher Scientific).

2) La granalla de acero inoxidable se lavó exhaustivamente con detergente (Thermo Scientific, n° de catálogo 2503-12-001) y agua para deshacerse de la suciedad y de las partículas magnéticas (la barra de agitación magnética atraía las partículas magnéticas). Las partículas magnéticas atraídas se retiraron de la barra de agitación magnética limpiándola con una toallita de papel.

3) La etapa (3) se repitió varias veces hasta que el agua parecía transparente e incolora, y parecía que no se pegaban más partículas magnéticas en la barra de agitación magnética.

4) La granalla de acero inoxidable se lavó adicionalmente con acetona para deshacerse de los contaminantes orgánicos. Esta etapa se repitió varias veces, hasta que la acetona pareció transparente e incolora.

5) La granalla se aclaró con agua desionizada para deshacerse de la acetona residual.

6) Se añadió una "disolución de ácido nítrico al 1%" para cubrir la granalla de acero inoxidable. La mezcla se agitó con una varilla de vidrio durante cinco minutos, y se mantuvo bajo la campana extractora durante 30 minutos con agitación ocasional. La disolución de ácido nítrico se decantó cuidadosamente. La granalla se aclaró varias veces con agua desionizada, hasta que el agua pareció transparente e incolora.

7) La etapa (7) se repitió varias veces, o hasta que la disolución de ácido nítrico parecía transparente y casi incolora. Es imposible conseguir una disolución nítrica incolora. La granalla contiene algunos elementos metálicos que son los suficientemente químicamente activos para disolverse en ácido nítrico al 1%.

Secar la granalla en un horno de vacío a 60°C, en atmósfera de N₂, para minimizar la posible oxidación de la superficie nueva de las granallas.

Después de este procedimiento de limpieza, las granallas mostraron el lustre típico del metal. Las granallas de acero inoxidable se fraccionaron usando tamices metálicos con un tamaño de malla deseado. Se recogieron las partículas con tamaños de 125 µm a 250 µm para rellenar la columna.

Soporte físico para rellenar las columnas

La columna inoxidable, la frita, el accesorio terminal de la columna y los distribuidores de disolución se obtuvieron de Agilent Technologies (anteriormente PolymerLab Inc.) como la columna de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) (o Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC)) (dimensión 300 x 7,5 mm) y una precolumna (dimensión

50 X 7,5 mm). El material de relleno original dentro de la columna de GPC y la precolumna se vaciaron. Las columnas se limpiaron con acetona, y se secaron con nitrógeno (N₂) antes de rellenarlas con los sustratos especificados anteriormente.

5 Se usó una bomba de cromatografía líquida Waters 1500 para el método de relleno con suspensión. TCB (1,2,4-triclorobenceno) era el medio de suspensión. Se construyó un depósito de relleno con suspensión de un tubo de acero inoxidable de "25,4 mm de diámetro" con accesorios terminales de Valeo. El depósito era de "100 mm" de longitud. Un adaptador para conectar el depósito de relleno a la columna analítica vacía fue realizado a medida en Superior Fabrication & Maintenance, Inc (Freeport, Texas, EE.UU.) soldando y perforando accesorios terminales y tuberías para dar un sistema convenientemente roscado.

10 Metodologías para rellenar columnas

Las columnas para su uso en cromatografía de interacción por gradiente térmico a alta temperatura (HT-TGIC, o simplemente TGIC) incluyen las siguientes.

15 Las columnas rellenas que presentan buenas propiedades de transferencia de masa que incluyen una baja contrapresión a las condiciones operativas normales de flujo y temperatura, una baja sensibilidad al choque por unas condiciones bruscamente cambiantes, y ausencia de canales y espacios huecos.

Las columnas rellenas que son suficientemente largas para permitir estudios sobre el efecto del enfriamiento dinámico sobre la resolución de componentes. El enfriamiento dinámico es un proceso en el que se usa un flujo lento durante el proceso de enfriamiento para potenciar adicionalmente la separación HT-TGIC (Cong et al., *Macromolecules*, 2011, 44(8), 3062-3072).

20 Se usan dos metodologías de preparación de columnas: (1) relleno en seco usando el método de golpeteo y llenado, en el que el material añadido sedimenta dando golpecitos a la columna o usando una herramienta vibratoria eléctrica; y (2) método de relleno con suspensión, que usa una suspensión o suspende el sustrato donde la suspensión se bombea a la columna en las condiciones de flujo (Striegel, Yau, et al., *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley, 2ª edición, Capítulo 6),

25 Para el método sencillo de golpeteo y llenado, la columna se suspende verticalmente. El sustrato se añade en pequeños incrementos a través de un embudo, mientras la columna se golpea o se hace vibrar para sedimentar el sustrato. Cuando el sustrato se nivela con el extremo de la columna, se añade el accesorio terminal, y la columna se aprieta. Es una práctica común acondicionar las columnas antes de su uso, e inspeccionar el lecho para sedimentación o huecos. Si se encuentran huecos, se añade más relleno hasta el nivel del extremo de la columna.

30 Para el método de relleno con suspensión, con el fin de retirar las partículas pequeñas y producir la pasta de suspensión, se usa un proceso de sedimentación. Debido a que la densidad volumétrica de diversas clases de sustratos puede variar considerablemente, la masa de sustrato usada generalmente es de 20 a 50 gramos. El sustrato sólido se pone en un cilindro graduado de vidrio de 100 o 250 ml, se añade ODCB hasta la marca superior del cilindro. La mezcla se agita con una varilla de vidrio, y se deja reposar durante cinco minutos. La capa líquida superior con partículas finas suspendidas, normalmente 20-30 ml, se decanta y desecha. Este proceso se repite varias veces hasta que la presencia de finos en el decantado disminuye visiblemente. La suspensión restante del sustrato en el ODCB se vierte entonces en el depósito de relleno. El depósito y la columna con accesorio terminal se ensamblan entonces y se conectan a la bomba Waters. El TCB se bombea hacia arriba, a un flujo de 3 ml/min, a través del depósito hasta que se desplaza el aire de la columna. El flujo se detiene momentáneamente, la columna y el depósito se invierten entonces hasta una posición de flujo descendente. El TCB se bombea a 3-5 ml/min a través de la columna durante al menos veinte minutos, o hasta que la presión del sistema alcanza 17,5 MPa manométricos (2500 PSIG). La columna se desconecta del depósito de relleno, y se retira cualquier relleno en exceso en el extremo de la columna con un raspador de hoja plana, para proporcionar un nivel uniforme con el extremo de la tubería. El accesorio terminal se aprieta en su sitio, y la columna está lista para acondicionarla.

45 Acondicionamiento de la columna

La columna que se acaba de rellenar se instala en la cromatografía TGIC, y se establece un flujo a 0,1 ml/min a temperatura ambiente. Dependiendo del material y de cómo de eficazmente se rellena, la contrapresión en este punto normalmente es de 0,2-1 MPa (2-10 bar). El flujo se aumenta etapas de 0,1 ml/min, dejando que la presión se estabilice entre cada aumento, hasta 0,7 o 1,0 ml/min. El objetivo es tener la contrapresión por debajo de 12,0 MPa (120 bar), principalmente para adaptarse a las limitaciones del equipo en la cromatografía de polímeros. Si la presión es aceptable en este punto, la temperatura de la columna aumenta a 60°C, y después se usa una rampa de temperatura lineal para calentar la columna, bajo un flujo de 10°C/min a 175°C. Esta temperatura final se mantiene durante 20 minutos, y después la columna se enfría a 10°C/min hasta 100°C, y se declara lista para el ensayo.

55 En resumen, la Tabla 1 muestra la información sobre la columna con diversos tipos de sustrato y la dimensión de la columna. La dimensión se describe como la longitud en milímetros seguido del diámetro interno en milímetros.

Tabla 1: Información sobre la columna

Descripción de la columna	Sustrato	Método de relleno
Columna de sulfuro de molibdeno inventiva (dimensión 50 X 7,5 mm)	Sulfuro de molibdeno	Relleno con suspensión
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensión 50 X 7,5 mm)	Perlas de vidrio de 125 µm	Relleno en seco
Columna mixta de sulfuro de tungsteno/vidrio inventiva (dimensión 50 X 7,5 mm)	Sulfuro de tungsteno / vidrio mixto a 1:2 (peso:peso)	Relleno con suspensión
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensión 50 X 7,5 mm)	Perlas de vidrio de 125 µm	Relleno en seco

Instrumentación para HT-TGIC

La "TGIC" se realizó con una CEF comercial equipado con un detector de infrarrojos IR-4 (PolymerChAR, España).

- 5 El experimento HT-TGIC consistió en cuatro etapas, como se analiza en la siguiente referencia (véase también Cong et al., *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 3062-3072): (1) disolver la muestra, (2) cargar la disolución de muestra en una columna, (3) proceso de enfriamiento donde las fracciones poliméricas se anclan sobre el sustrato de columna y (4) proceso de elución donde se mide la concentración de las fracciones poliméricas.

- 10 Puesto que los experimentos HT-TGIC se realizaron en un instrumento de CEF, que separaba los polímeros basándose en cristalización en CEF, la "cristalización" usada en el método con el instrumento CEF en el análisis CEF, correspondía al "proceso de enfriamiento" en la metodología HT-TGIC. La temperatura del horno principal (donde está/n localizada/s la columna/columnas) frente al tiempo (que es el tiempo transcurrido desde que se carga la disolución de polímero, se ancla y después se eluye en la columna), o el perfil de la "temperatura de la columna frente al tiempo", se muestra en Figura 1. Los parámetros experimentales se muestran en la Tabla 2. Por
- 15 simplicidad, "TGIC 140°C _30°C _150°C _3°C/min _3°C/min _0,15 ml/min _1,0 ml/min" representa las siguientes condiciones experimentales para el ensayo TGIC "Temperatura de Estabilización (°C) _Temperatura Final durante el Proceso de Enfriamiento (°C) _Temperatura Final durante el Proceso de Elución (°C)_Velocidad de Enfriamiento durante el Proceso de Enfriamiento (°C/min)_ Velocidad de Calentamiento durante el Proceso de Elución (°C/min)_Caudal durante el Proceso de Enfriamiento (ml/min)_Caudal durante el Proceso de Elución (ml/min)"
- 20 (véase también Cong et al., *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 3062-3072)).

Tabla 2: Parámetros experimentales para HT-TGIC usando un instrumento de CEF comercial

Perfil de temperatura		Carga de la columna y llenado de vial	
Temperatura de estabilización	140°C	Volumen de carga de la columna	0,2 ml
Velocidad de estabilización	10°C / min	Caudal de recogida de disolvente	25 ml / min
Tiempo de estabilización (pre)	5 min	Caudal de llenado del vial	5 ml / min
Tiempo de estabilización (post)	2 min		
Temperatura de cristalización	30°C	Carga del bucle y limpieza del filtro	
Velocidad de cristalización	3°C / min	Caudal de recogida de muestra	2 ml / min
Tiempo de cristalización	2 min	Volumen de recogida de muestra	2 ml

Perfil de temperatura		Carga de la columna y llenado de vial	
Tiempo SF	2 min	Caudal del bucle de carga	1,25 ml / min
Temperatura de elución	150°C	Volumen del bucle de carga	1,2 ml
Velocidad de elución	3°C / min	Caudal de la línea de limpieza	1,25 ml / min
Temperatura de limpieza	178°C	Volumen de la línea de limpieza	4 ml
Velocidad de limpieza	15°C / min	Caudal del filtro de limpieza	4 ml / min
Tiempo de limpieza	3 min	Volumen del filtro de limpieza	5 ml
		Caudal de la línea de transferencia de limpieza	5 ml / min
Zonas de temperatura		Volumen de la línea de transferencia de limpieza	2,00 ml
Temperatura horno superior	150°C		
Temp. línea transferencia	150°C	Flujo de la bomba	
Temp. aguja	150°C	Tiempo de Estabilización de la bomba	15 s
		Flujo de la bomba de la columna de limpieza	1 ml / min
Disolución		Flujo de la bomba de cristalización	0,15 ml / min
Temperatura de la disolución	160°C	Flujo de la bomba de elución	1 ml / min
Agitación de la disolución	2	Flujo de la bomba de la columna de carga	0,3 ml / min
Tiempo de disolución	2 horas		

En la Figura 1 se muestra el perfil de temperatura del horno principal (donde está(n) localizada(s) la(s) columna(s)). Se usan estos parámetros experimentales para generar cromatogramas de EO-1 y EO-6 para la columna de perlas de vidrio comparativa (dimensión 300 x 7,5 mm).

5 Muestras de polímero para HT-TGIC

En la Tabla 3 se muestran un homopolímero de polietileno (EO-1) (densidad de 0,956 g/cm³, índice de fusión (I₂) de 1,0, una relación de índice de fusión (I₁₀/I₂) de 6,7, un peso molecular promedio ponderal (Pm) de 115.000 Daltons y una polidispersidad (Pm/Mn) de 2,6), y copolímeros de etileno-octeno.

Tabla 3: Datos de caracterización para EO-1 a EO-7

ID Muestra	Catalizador / Objetivos *	Densidad	Índice de fusión I ₂	I10/I2	Pm medido por GPC convencional	Contenido de octeno, % en moles
EO-1	Catalizador de geometría restringida	0,957	1,0	6,7	115000	0,00
EO-2	Catalizador de geometría restringida	0,952	63,0	N/A	37500	0,49
EO-3	Catalizador de geometría restringida	0,924	1,0	6,4	104500	1,33
EO-4	Catalizador de geometría restringida	0,914	0,9	6,3	103800	2,54

ID Muestra	Catalizador / Objetivos *	Densidad	Índice de fusión I ₂	I10/I2	Pm medido por GPC convencional	Contenido de octeno, % en moles
EO-5	Catalizador de geometría restringida	0,904	1,0	6,4	102900	3,99
EO-6	Catalizador de geometría restringida	0,865	1,0	6,9	123400	13,88
EO-7	Catalizador de geometría restringida	0,957	0,95	6,7	104200	0,00

* Véase a) *Metallocene-based polyolefins* Volúmenes Uno y Dos, editado por John Scheirs y Walter Kaminsky, Wiley series in Polymer Science, John Wiley & Sons, Ltd., (2000); y b) *Innovations in Industrial and Engineering Chemistry - A Century of Achievements and Prospects for the New Millennium*, ACS Symposium Series 1000, editado por William H. Flank, Martin A. Abraham, y Michael A. Matthews, American Chemical Society Copyright 2009; y c) *History of Polyolefins*, editado por Raymond B. Seymour y Tai Cheng, D. Reidel Publishing Company, 1986.

Preparación de muestras para HT-TGIC

Para las muestras de polímero individuales, la preparación de muestras se realizó mediante un tomamuestras automático CEF, a 1 mg/ml en ODCB, y se disolvió a 160°C, durante dos horas, a menos que se indique otra cosa.

Para las combinaciones de polímero, con el fin de garantizar una relación de mezcla precisa, como se indica en la presente memoria, se añadió una cantidad requerida de dos muestras de polímero a un frasco de vidrio de 0,057 kg (dos onzas). La muestra de polímero se disolvió en ODCB, a 160°C, con agitación moderada durante dos horas, con un módulo de calentamiento/agitación Pierce Reacti-Therm III (PO Box 114, Rockford, IL 61105, EE.UU.). La disolución de muestra se vertió con rapidez directamente en un vial de vidrio de 10 ml a 150°C. El vial después se cerró con una tapa corrugada. Se usó un tiempo de disolución de "90 minutos" a 160°C para disolver la disolución de combinación para el análisis HT-TGIC.

Método para ensayar la existencia de interacción entre los sustratos inventivos y los polímeros

Recapitulación

Se usó un homopolímero de polietileno (muestra EO-1) en este ensayo. En lugar de un método HT-TGIC típico, se usó un proceso isotérmico durante el proceso de enfriamiento típico en HT-TGIC. El ensayo consistió en las siguientes etapas.

La muestra EO-1, a 1 mg/ml, se cargó en la columna a una temperatura especificada. Se usó un flujo lento de ODCB, a 0,15 ml/min, para empujar la disolución de muestra hacia abajo por la columna, mientras se mantenía sin cambios la temperatura de la columna durante 20 minutos. Si no había interacción entre EO-1 en disolución y la fase estacionaria, como se indica por el cromatograma generado (por ejemplo, véase la Figura 3), a esta temperatura especificada, las fracciones poliméricas se eluyeron de la columna.

La muestra se eluyó de la columna elevando la temperatura desde la temperatura isotérmica especificada a 3°C/min, hasta 178°C, con un caudal de disolvente de 1,0 ml/min.

El cromatograma se registró durante la elución. El volumen de retención, en mililitros, se define como la cantidad de eluyente usado durante el periodo de elución. En la Figura 2 se muestra el perfil de "temperatura frente a tiempo", y los parámetros experimentales a la temperatura isotérmica de 120°C se muestran en la Tabla 4. La(s) columna(s) está(n) contenida(s) en un horno, y se registra la temperatura del horno.

El perfil de "temperatura frente al tiempo" para el proceso isotérmico a 120°C (véase la Figura 2) se usó para detectar la interacción de la fase estacionaria con el homopolímero de polietileno (EO-1) de la disolución a una temperatura especificada.

La Tabla 4 muestra otros parámetros experimentales (además de la descripción de la Figura 2) para ensayar la interacción entre la fase estacionaria y el homopolímero de polietileno EO-1, en disolución, usando una temperatura isotérmica de 120°C, en lugar de un proceso de enfriamiento.

Tabla 4: Parámetros experimentales

Perfil de temperatura		Carga de la columna y llenado de vial	
Temperatura de estabilización	120°C	Volumen de carga de la columna	0,4 ml
Velocidad de estabilización	10°C / min	Caudal de recogida de disolvente	25 ml / min
Tiempo de estabilización (pre)	5 min	Caudal de llenado del vial	5 ml / min
Tiempo de estabilización (post)	2 min		
Temperatura de cristalización	120°C	Carga del bucle y limpieza del filtro	
Velocidad de cristalización	10°C / min	Caudal de recogida de muestra	2 ml / min
Tiempo de cristalización	20 min	Volumen de recogida de muestra	2,2 ml
Tiempo SF	5 min	Caudal del bucle de carga	1,25 ml / min
Temperatura de elución	170°C	Volumen del bucle de carga	1,2 ml
Velocidad de elución	3°C / min	Caudal de la línea de limpieza	1,25 ml / min
Temperatura de limpieza	178°C	Volumen de la línea de limpieza	4 ml
Velocidad de limpieza	15°C / min	Caudal del filtro de limpieza	4 ml / min
Tiempo de limpieza	3 min	Volumen del filtro de limpieza	5 ml
		Caudal de la línea de transferencia de limpieza	5 ml / min
Zonas de temperatura		Volumen de la línea de transferencia de limpieza	2,00 ml
Temperatura horno superior	150°C		
Temp. línea transferencia	150°C	Flujo de la bomba	
Temp. aguja	150°C	Tiempo de Estabilización de la bomba	15 s
		Flujo de la bomba de la columna de limpieza	1 ml / min
Disolución		Flujo de la bomba de cristalización	0,15 ml / min
Temperatura de la disolución	160°C	Flujo de la bomba de elución	1 ml / min
Agitación de la disolución	2	Flujo de la bomba de la columna de carga	0,3 ml / min
Tiempo de disolución	2 horas		

Resultados

- 5 La Figura 3 muestra los cromatogramas de EO-1 obtenidos con la columna comparativa (perlas de vidrio) a 120°C, 110°C, 100°C y 90°C. Solo hay un único pico simétrico, que indica la ausencia de la interacción entre la disolución de EO-1 y las perlas de vidrio, cuando la temperatura de la disolución es $\geq 100^\circ\text{C}$. Cuando EO-1, un homopolímero de polietileno, se mantiene a una temperatura de 90°C, una pequeña cantidad de material cristaliza en la disolución que eluye a un volumen de retención mayor que 13 ml. Se sabe que la columna de granalla de acero inoxidable comparativa no tiene interacciones con EO-1 en ODCB, cuando la temperatura de la disolución es $\geq 100^\circ\text{C}$. Los
- 10 resultados son significativamente similares a los resultados obtenidos con la columna de perlas de vidrio comparativa en la misma condición experimental. Como un ejemplo, en la Figura 4 se muestra el cromatograma de EO-1 con la columna de acero inoxidable comparativa (300 x 7,5 mm). Una columna de carburo de silicio (dimensión 300 x 7,5 mm) y la columna de perlas de vidrio comparativa se ensayan a una temperatura isotérmica de 120°C, 110°C, 100°C y 90°C con EO-1.
- 15 La Figura 4 muestra también el cromatograma de EO-1 obtenido con una columna de carburo de silicio (dimensión 300 X 7,5 mm), junto con la granalla de columna de acero inoxidable comparativa (300 X 7,5 mm) y la columna de perlas de vidrio comparativa (300 X 7,5 mm), todas a 120°C. Con la columna de carburo de silicio, el pico no es ni simétrico ni único. El pico aparece a un volumen de elución mucho mayor en comparación con los "cromatogramas

5 EO-1" respectivos obtenidos con la columna de perlas de vidrio comparativa y la columna de acero inoxidable comparativa, cada una en la misma condición experimental. Esta diferencia muestra claramente que hay interacción de EO-1, en disolución, con el material de relleno. La existencia de la interacción puede inducir la cristalización de EO-1 en disolución sobre la fase estacionaria. La existencia de la interacción puede potenciar también el anclaje de EO-1 de la disolución a la fase estacionaria.

La Tabla 5 muestra el desplazamiento en las temperaturas del pico de elución de varios aparatos inventivos (respecto a una columna comparativa).

Tabla 5: Temperatura de elución pico de EO-1 por HT-TGIC

	Tp de EO-1 (°C)	El desplazamiento de la temperatura pico de EO-1 a una temperatura de elución más alta (°C)	Condición experimental
Columna de sulfuro de molibdeno inventiva (dimensión 50 mm X 7,5 mm)	132,4	32,4	Mostrado en la Tabla 2 excepto 140°C _100°C _178°C _3°C /min_0,67°C /min_0,04 ml/min_0,3 ml/min
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensión 50 mm X 7,5 mm)	100,0	0,00	Igual que en el caso anterior
Columna mixta de sulfuro de tungsteno/vidrio inventiva (dimensión 50 X 7,5 mm)	143,1	33,5	Mostrado en la Tabla 2 excepto TGIC140°C _30°C _178°C _3°C/min _3°C/min _0,01 ml/min_0,5 ml/min
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensión 50 X 7,5 mm)	109,6	0,00	Igual que en el caso anterior

10 **Cromatogramas de HT-TGIC obtenidos con la columna de sulfuro de molibdeno inventiva (dimensión 50 X 7,5mm)**

15 El EO-1 y la Combinación nº1 se analizaron por HT-TGIC con la columna de sulfuro de molibdeno inventiva (dimensión 50 mm X 7,5 mm) y la columna de perlas de vidrio comparativa (dimensión 50X7,5 mm). Los parámetros experimentales eran los mismos, como se muestra en la Tabla 2, excepto por lo siguiente: la temperatura de carga 140°C, la temperatura de enfriamiento 100°C, la temperatura de elución 178°C, la velocidad de enfriamiento 3°C/min, la velocidad de calentamiento 0,67°C/min, el caudal durante el enfriamiento 0,04 ml/min, y el caudal de disolvente durante la elución 0,3 ml/min. La Figura 7 muestra cromatogramas superpuestos de EO-1 y la Combinación nº1, cada uno eluido de la columna de sulfuro de molibdeno. La temperatura pico de EO-1 es 132,4°C. A 100°C, se sabe que EO-1 no interactúa con las perlas de vidrio (véase la Figura 3) y, por lo tanto, EO-1 eluye a 100°C. En la Figura 7, el pico a la temperatura más alta de la Combinación nº1 se superpone bastante con EO-1, puesto que la Combinación nº1 es una combinación en disolución 50:50 (peso:peso) de EO-3 y EO-7. La muestra EO-7 tiene 0 % en moles de octeno, que es lo mismo que EO-1. Este resultado indica que la columna de sulfuro de molibdeno inventiva también es capaz de separar la poliolefina basándose en el contenido de comonomero.

20 **HT-TGIC con el material de relleno inventivo de sulfuro de tungsteno y perlas de vidrio (1:2 peso:peso)**

25 Se rellenó una mezcla de sulfuro de tungsteno con perlas de vidrio, a una relación de mezcla de 1:2 (peso:peso), con el método de relleno con suspensión a una dimensión de columna 50 mm x 7,5 mm. Los parámetros experimentales eran los mismos que aquellos mostrados en la Tabla 2, excepto por lo siguiente: la temperatura de elución final 178°C, el caudal durante el enfriamiento 0,01 ml/min, el caudal de disolvente durante el proceso de elución 0,5 ml/min, y la concentración de la muestra 0,15 mg/ml. Se analizaron las muestras de EO-1 a EO-6. La

temperatura pico aumenta con la disminución del contenido de octeno, y EO-1, con un contenido de octeno del 0 % en moles, eluye a la temperatura más alta de 143,1°C. La temperatura del pico de elución de las perlas de vidrio comparativas en las mismas condiciones experimentales eluye a 109,6°C. El desplazamiento en la temperatura pico de EO-1 se debe a la existencia de la interacción entre el sulfuro de tungsteno y EO-1,

5

REIVINDICACIONES

1. Un método para cromatografía de polímeros, que comprende introducir una disolución, que comprende un polímero, en un líquido que fluye a través de una primera fase estacionaria, y en donde la primera fase estacionaria comprende uno de los siguientes:
 - 5 A) un material que comprende sulfuro de molibdeno y/o sulfuro de tungsteno, o combinaciones de los mismos, o
 - B) vidrio, o un metal, o combinaciones de los mismos, y un material que comprende sulfuro de molibdeno y/o sulfuro de tungsteno.
- 10 2. Un método de la reivindicación 1, en donde la primera fase estacionaria comprende una composición cristalina atómicamente plana que comprende al menos dos átomos diferentes.
3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la primera fase estacionaria comprende además una carga inerte.
4. El método de la reivindicación 3, en donde la composición cristalina atómicamente plana está unida químicamente a la carga inerte.
- 15 5. El método de las reivindicaciones 3 o 4, en donde la composición cristalina atómicamente plana está revestida sobre la carga inerte.

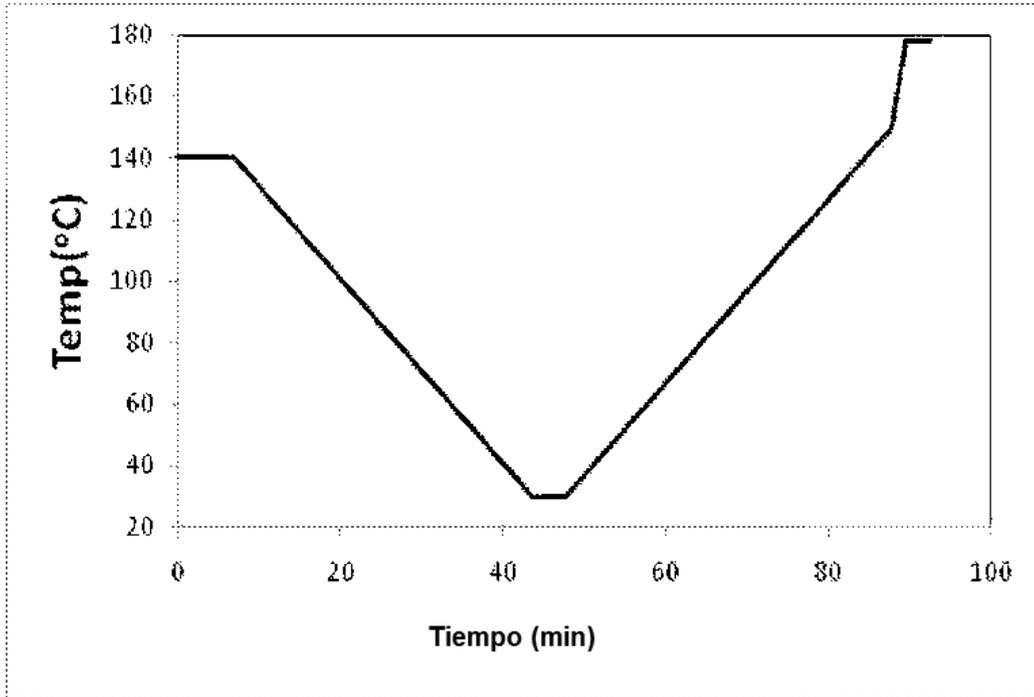


FIGURA 1

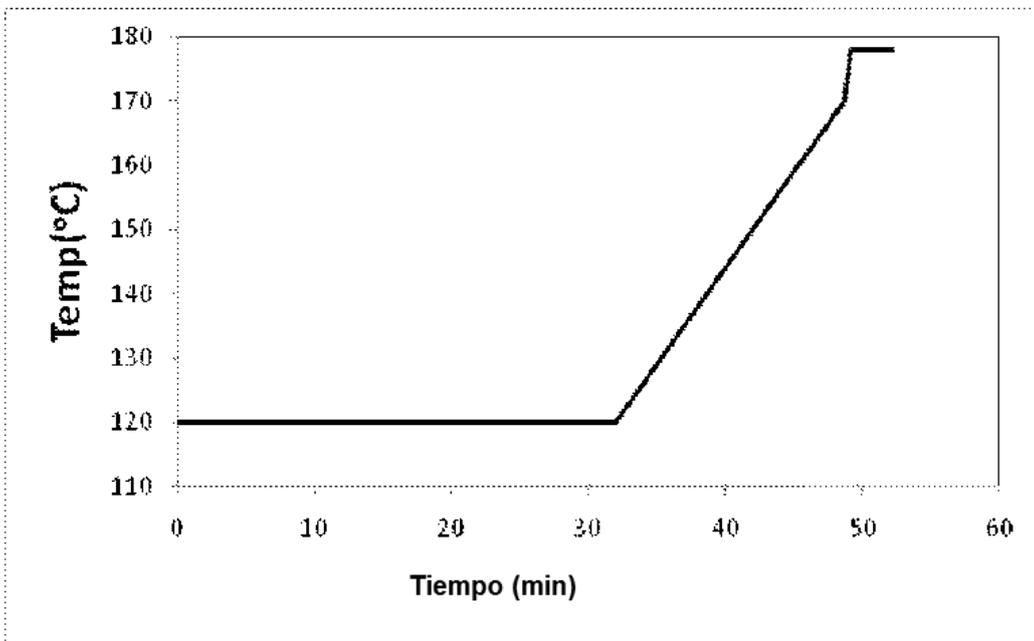


FIGURA 2

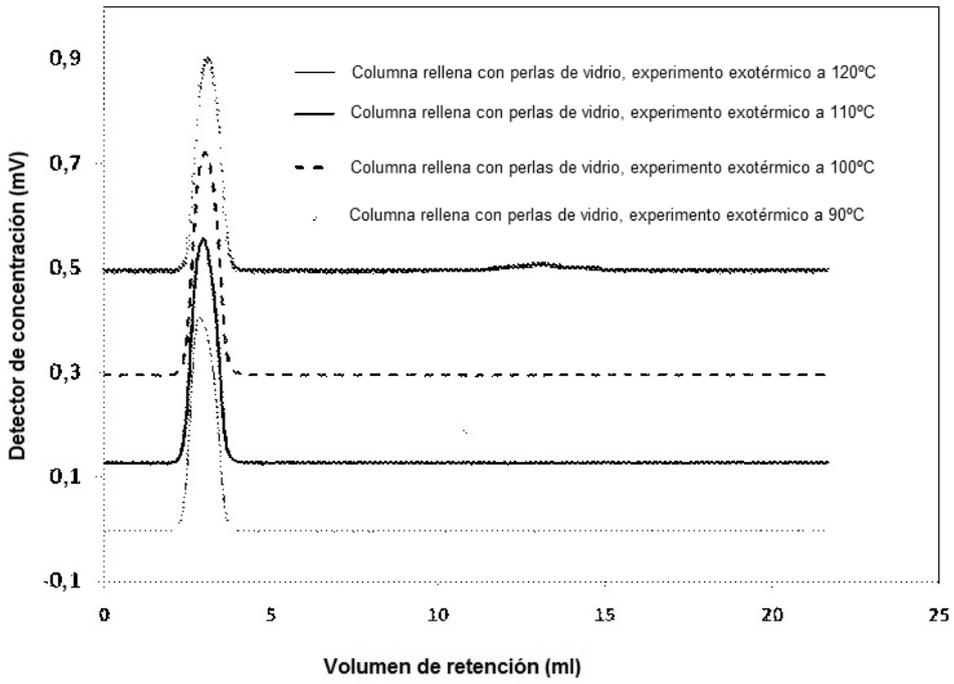


FIGURA 3

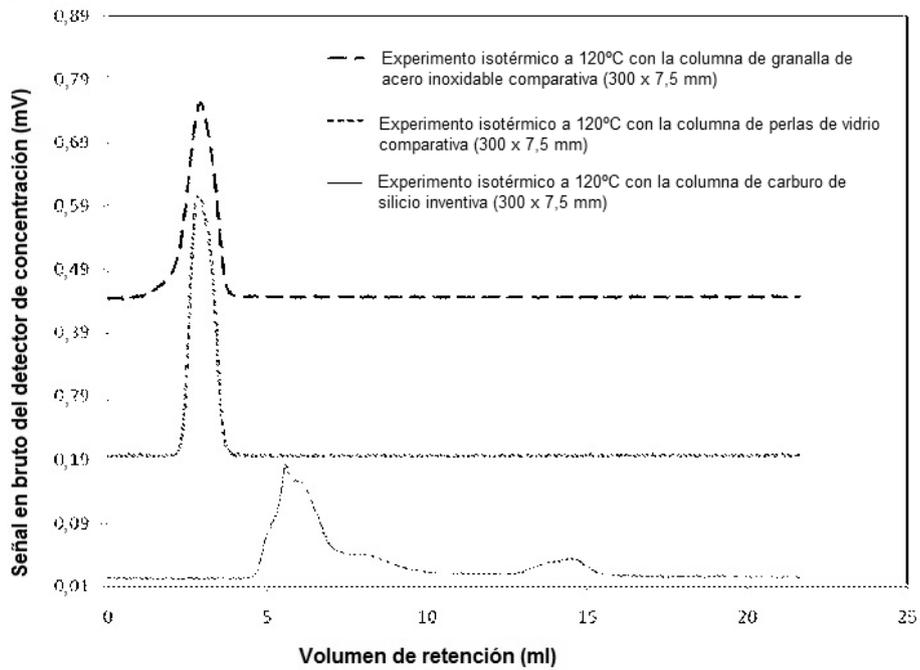


FIGURA 4

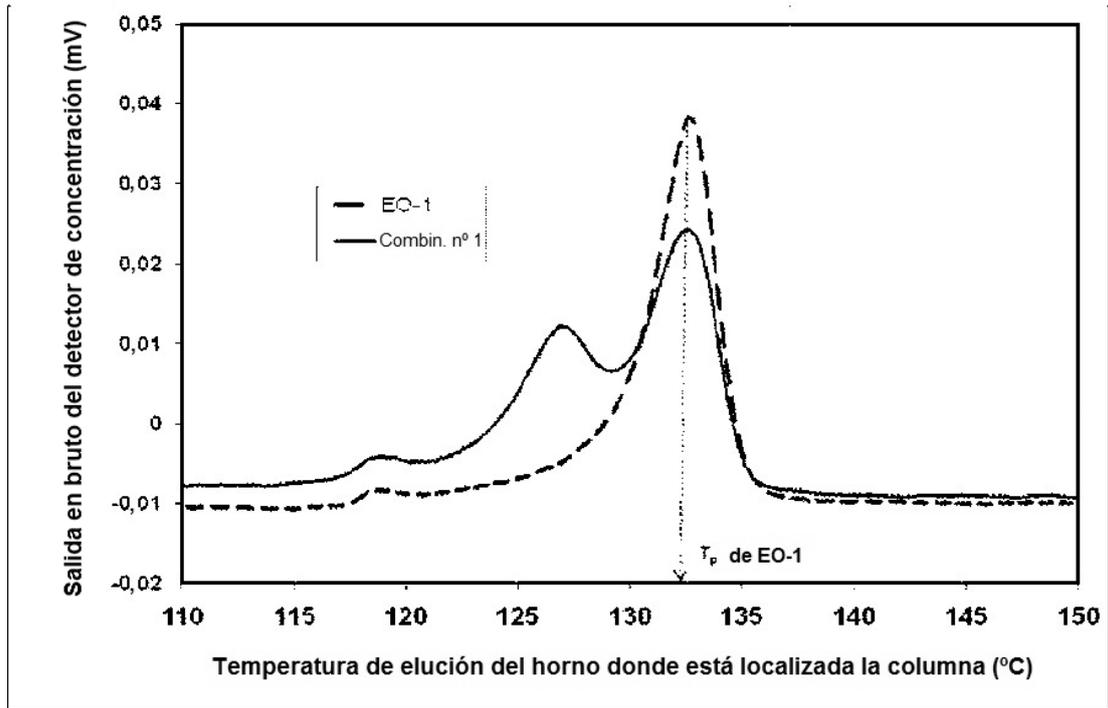


FIGURA 5

Micrografías electrónicas secundarias de polvo de SiC

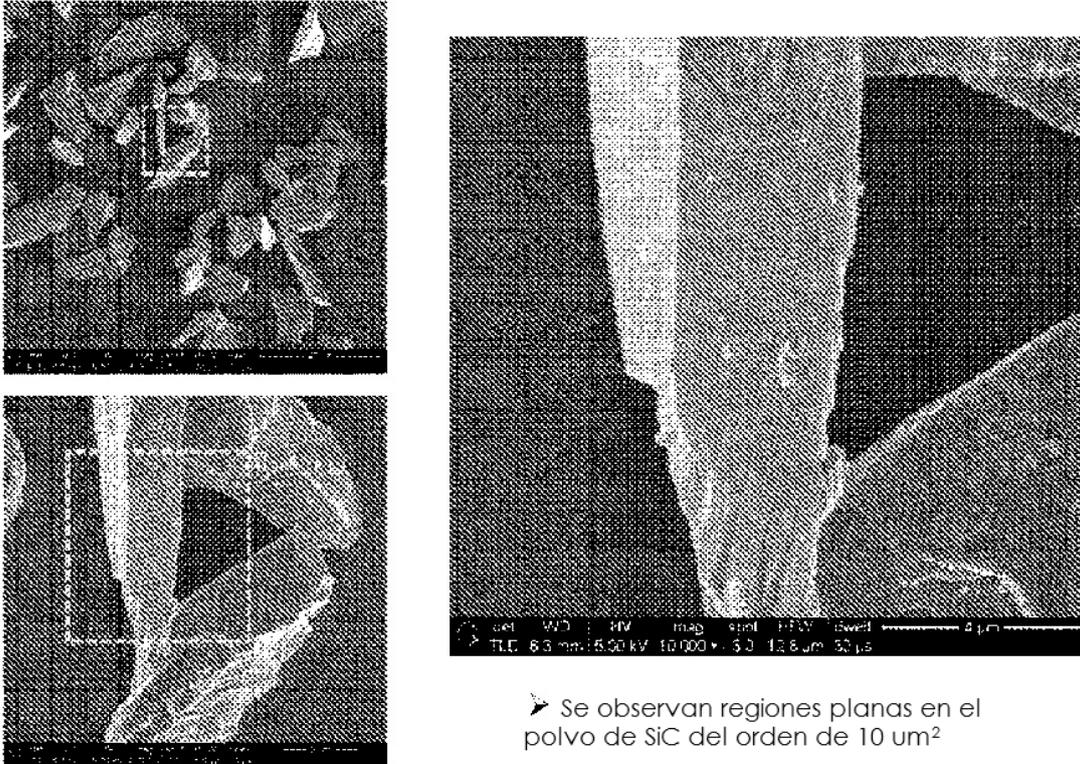


FIGURA 6