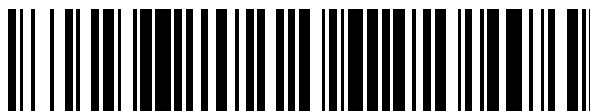


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 565**

51 Int. Cl.:

**G01N 30/46** (2006.01)

**G01N 33/44** (2006.01)

**G01N 25/14** (2006.01)

**B01D 15/34** (2006.01)

**G01N 30/54** (2006.01)

**G01N 30/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2006** **E 11185804 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017** **EP 2410325**

54 Título: **Aparato y métodos para la caracterización de polímeros**

30 Prioridad:

**24.01.2005 US 646331 P**

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

**14.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GILLESPIE, DAVID T.;  
LI PI SHAN, COLIN;  
HAZLITT, LONNIE G.;  
DEGROOT, ALEXANDER W.;  
ARNOUDSE, PETER B. y  
WILLIAMS, CHARLES A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 632 565 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).

**DESCRIPCION**

Aparato y métodos para la caracterización de polímeros

**Antecedentes**

5 El fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF) es un importante procedimiento de separación para caracterizar la distribución de cristalinidad de los polímeros (véase Wild et al., Polym. Prepr. 18, 182 (1977) Y Wild et al., J. Polym. Sci., 20, 441 (1982)). La distribución de cristalinidad es principalmente una función del contenido de ramificación de cadena corta y controla las propiedades del estado sólido tales como densidad. En general, se observa una correlación casi lineal entre la temperatura de elución y la frecuencia de ramificación de cadena corta en un análisis TREF de un polímero semicristalino tal como "polietileno" y "polipropileno".

10 La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un importante procedimiento de separación para caracterizar la distribución del tamaño de los polímeros. La distribución del tamaño es principalmente una función del peso molecular y controla las propiedades de fusión tales como la reología. En general, se observa una correlación logarítmica entre el peso molecular y el volumen de elución en el análisis GPC de un polímero. Nakano y Goto, J. Appl. Polym. Sci., 24, 4217 (1981) describieron un sistema TREF/GPC que proporcionaba una caracterización valiosa por fraccionamiento cruzado de las muestras de polímero. Sin embargo, el sistema de Nakano y Goto no puede realizar más de un análisis por día de trabajo. Por lo tanto, sería un avance en la técnica de caracterización de polímeros si se pudiera desarrollar un sistema TREF/GPC o GPC/TREF que fuera capaz de un aumento del número de análisis por día de trabajo. No hay mención en la técnica previa de un sistema de GPC/TREF. Sin embargo, sería un avance en la técnica si se inventara un sistema para GPC/TREF.

**20 Síntesis de la invención**

La invención es el procedimiento para TREF/GPC, y el aparato para tal procedimiento TREF/GPC, y el procedimiento para GPC/TREF, y el aparato para tal procedimiento GPC/TREF, definido en las reivindicaciones.

25 La presente invención es una solución, al menos en parte para los problemas mencionados anteriormente. La presente invención proporciona un aparato capaz de realizar caracterizaciones por TREF/GPC aumentadas por día de trabajo. El aparato de la presente invención también se puede usar para la caracterización por GPC/TREF de muestras de polímero.

30 Más específicamente, una realización es un procedimiento para la caracterización por TREF/GPC de una o más muestras de polímero, que comprende las etapas de: (a) introducción de una muestra de un primer polímero para caracterizar en una corriente de disolvente que fluye a través de una primera columna de TREF; (b) detención del flujo del disolvente cuando la muestra está en la primera columna de TREF; (c) enfriamiento de la primera columna de TREF para precipitar al menos una porción de la muestra en la columna de TREF; (d) calentamiento de la primera columna de TREF a una primera temperatura para disolver una porción de la muestra precipitada en la etapa (c) para formar una primera solución de la primera muestra disuelta; y (e) análisis de la primera solución de la primera muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel, como se define en las reivindicaciones.

35 En otra realización, una realización es un procedimiento para la caracterización por GPC/TREF de una muestra de polímero, que comprende las etapas de: (a) introducción de una muestra de un polímero para caracterizar en una corriente de eluyente que fluye a través de una columna de cromatografía de permeación en gel para producir sucesivos volúmenes de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en el que la muestra de polímero eluye de allí sustancialmente de acuerdo con la distribución del tamaño molecular de la muestra de polímero; (b) flujo de un primer volumen de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en una primera columna de TREF a una temperatura elevada; (c) flujo de un segundo volumen de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en una segunda columna de TREF a una temperatura elevada; (d) enfriamiento de la primera columna de TREF para precipitar el polímero en el primer volumen de elución en la primera columna de TREF; (e) enfriamiento de la segunda columna de TREF para precipitar el polímero en el segundo volumen de elución en la segunda columna de TREF; (f) flujo de una corriente de disolvente a través de la segunda columna de TREF mientras que se calienta la segunda columna de TREF para disolver el polímero precipitado allí en la corriente de disolvente que fluye; (g) flujo de la corriente de disolvente de la segunda columna de TREF de la etapa (f) hasta un detector de flujo continuo para detectar el polímero en la corriente de disolvente a medida que el polímero se disuelve en el disolvente a medida que la segunda columna de TREF se calienta; (h) flujo de una corriente de solvente a través de la primera columna de TREF mientras que se calienta la primera columna de TREF para disolver el polímero precipitado allí en la corriente de disolvente que fluye; (i) flujo de la corriente de disolvente de la primera columna de TREF de la etapa (h) hasta un detector de flujo continuo para detectar el polímero en la corriente de disolvente a medida que el polímero se disuelve en el disolvente a medida que la primera columna de TREF se calienta, como se define en las reivindicaciones.

55 En aún otra realización, un aparato que se puede usar para la caracterización por GPC/TREF de una muestra de polímero o para la caracterización por TREF/GPC de una muestra de polímero, comprende: (a) un reservorio del eluyente; (b) una bomba en comunicación líquida con el reservorio del eluyente; (c) una válvula de inyección de muestra en comunicación líquida con la bomba; (d) una válvula de seis puertos de dos posiciones en comunicación

líquida con la válvula de inyección de muestra; (e) una columna de cromatografía de permeación en gel que tiene una entrada y una salida, la entrada que está en comunicación líquida con la válvula de seis puertos, la salida que está en comunicación líquida con la válvula de seis puertos; (f) un detector de infrarrojo continuo en comunicación fluida con la válvula de seis puertos; (g) un detector de dispersión de luz continuo en comunicación líquida con el detector infrarrojo; (h) un detector de viscosidad continuo en comunicación líquida con el detector de dispersión de luz; (i) un reservorio de residuos en comunicación líquida con el detector de viscosidad; (j) una primera T en comunicación líquida con la válvula de seis puertos; (k) una primera válvula de encendido/apagado en comunicación líquida con la primera T; (l) la segunda T en comunicación líquida con la válvula de seis puertos y con la primera válvula de encendido/apagado; (m) un primer horno que contiene elementos (a)-(1); (n) una válvula de tres puertos de dos posiciones en comunicación líquida con la primera T; (o) una cruz en comunicación líquida con la válvula de tres puertos; (p) un primer conducto de equilibrio de temperatura en comunicación líquida en un extremo de este con la válvula de tres puertos; (q) un segundo conducto de equilibrio de temperatura en comunicación líquida en un extremo de este con la cruz y en el otro extremo de este con el otro extremo del primer conducto de equilibrio de temperatura; (r) una tercera T en comunicación líquida con la primera cruz; (s) una cuarta T en comunicación líquida con la tercera T; (T) una segunda válvula de encendido/apagado en comunicación líquida con la cuarta T; (u) un segundo horno que contiene los elementos (n), (o), y (q)-(T); (v) una tercera válvula de encendido/apagado en comunicación líquida con la primera cruz; (w) una cuarta válvula de encendido/apagado en comunicación líquida con la segunda T; (x) una quinta válvula de encendido/apagado en comunicación líquida con la cuarta T; (y) una primera columna de TREF que tiene una entrada y una salida, la entrada de la primera columna de TREF que está en comunicación líquida con la tercera válvula de encendido/apagado; (z) una segunda columna de TREF que tiene una entrada y una salida, la entrada de la segunda columna de TREF que está en comunicación líquida con la cuarta válvula de encendido/apagado; (a') una tercera columna de TREF que tiene una entrada y una salida, la entrada de la tercera columna de TREF que está en comunicación líquida con la quinta válvula de encendido/apagado; (b') una quinta T en comunicación líquida con la salida de la primera columna de TREF y con la segunda T; (c') una sexta T en comunicación líquida con la salida de la segunda columna de TREF y con la quinta T; (d') una séptima T en comunicación líquida con la salida de la tercera columna de TREF y la segunda válvula de encendido/apagado; (e') un tercer horno que contiene los elementos (v) y (w); (f) un cuarto horno para contener los elementos (x) y (y); (g') un quinto horno para contener los elementos (z) y (a'); (h') un sexto horno para contener los elementos (b'), (c') y (d').

### 30 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un dibujo esquemático de una realización del aparato preferido de la presente invención;

La Fig. 2 ilustra la realización del procedimiento TREF/GPC de la presente invención;

La Fig. 3 ilustra el ciclo de temperatura del horno sincronizado para la realización del procedimiento TREF/GPC de la presente invención; y

35 La Fig. 4 ilustra la realización del procedimiento TREF/GPC de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

Con referencia a la Fig. 1, se muestra un dibujo esquemático de un aparato preferido de la presente invención que incluye un reservorio del eluyente 11. Una bomba 12 está en comunicación líquida con el reservorio del eluyente 11 por medio de tubería 13. Una válvula de inyección de muestra 14 está en comunicación líquida con la bomba 12 por medio de tubería 10. Una válvula de seis puertos de dos posiciones 15 está en comunicación líquida con la válvula de inyección de muestra 14 por medio de tubería 16. La columna de cromatografía de permeación en gel 17 tiene una entrada y una salida, la entrada que está en comunicación líquida con la válvula de seis puertos 15 por medio de tubería 18, la salida que está en comunicación líquida con la válvula de seis puertos 15 por medio de tubería 19. Un detector de infrarrojo continuo 20 está en comunicación fluida con la válvula de seis puertos 15 por medio de tubería 21. Un detector de dispersión de luz continuo 22 está en comunicación líquida con el detector de infrarrojo 20 por medio de tubería 23. Un detector de viscosidad continuo 24 está en comunicación líquida con el detector de dispersión de luz 22 por medio de tubería 25. Un reservorio de residuos 26 está en comunicación líquida con el detector de viscosidad 24 por medio de tubería 27. Una primera T 28 está en comunicación líquida con la válvula de seis puertos 15 por medio de tubería 29. Una primera válvula de encendido/apagado 30 está en comunicación líquida con la primera T 28 por medio de tubería 31. La segunda T 32 está en comunicación líquida con la válvula de seis puertos 15 por medio de tubería 33 y con la primera válvula de encendido/apagado 30 por medio de tubería 34. Un primer horno controlado por temperatura 35 contiene elementos 14-34.

Aún con referencia a la Fig. 1, una válvula de tres puertos de dos posiciones 36 está en comunicación líquida con la primera T 28 por medio de tubería 37. A cross 38 está en comunicación líquida con la válvula de tres puertos 36 por medio de tubería 39. Un primer conducto de equilibrio de temperatura 40, mostrado como un tubo enrollado, está en comunicación líquida en un extremo de este con la válvula de tres puertos 36. Un segundo conducto de equilibrio de temperatura 41, mostrado como un tubo enrollado, está en comunicación líquida en un extremo de este con la cruz 38 y en el otro extremo de este con el otro extremo de la primera conducto de equilibrio de temperatura 40. Una tercera T 42 está en comunicación líquida con la primera cruz 38 por medio de tubería 43. Una cuarta T 44 está en

comunicación líquida con la tercera T 42 por medio de tubería 45. Una segunda válvula de encendido/apagado 46 está en comunicación líquida con la cuarta T 44 por medio de tubería 47. A segunda horno controlado por temperatura 39a contiene los elementos 36, 38, 39, y 41-47. Una tercera válvula de encendido/apagado 49 está en comunicación líquida con la primera cruz 38 por medio de tubería 50. Una cuarta válvula de encendido/apagado 51 está en comunicación líquida con la segunda T 42 por medio de tubería 52. Una quinta válvula de encendido/apagado 53 está en comunicación líquida con la cuarta T 44 por medio de tubería 54.

Con referencia de nuevo a la Fig. 1, se proporciona una primera columna de TREF 55 que tiene una entrada y una salida donde la entrada de la primera columna de TREF 55 está en comunicación líquida con la tercera válvula de encendido/apagado 49 por medio de tubería 56. Se proporciona una segunda columna de TREF 57 que tiene una entrada y una salida en la que la entrada de la segunda columna de TREF 57 está en comunicación líquida con la cuarta válvula de encendido/apagado 51 por medio de tubería 58. Se proporciona una tercera columna de TREF 59 que tiene una entrada y una salida, la entrada de la tercera columna de TREF 59 que está en comunicación líquida con la quinta válvula de encendido/apagado 53 por medio de tubería 60. Una quinta T 61 está en comunicación líquida con la salida de la primera columna de TREF 55 por medio de tubería 63 y con la segunda T 32 por medio de tubería 62. Una sexta T 64 está en comunicación líquida con la salida de la segunda columna de TREF 57 por medio de tubería 65 y con la quinta T 61 por medio de tubería 66. Una séptima T 67 está en comunicación líquida con la salida de la tercera columna de TREF 59 por medio de tubería 68 y con la sexta T 64 por medio de tubería 75 y asimismo con la segunda válvula de encendido/apagado 46 por medio de tubería 69. Un tercer horno controlado por temperatura 70 contiene la primera columna de TREF 55. Un cuarto horno controlado por temperatura 71 contiene la segunda columna de TREF 57. Un quinto horno controlado por temperatura 72 contiene la tercera columna de TREF 59. Un sexto horno controlado por temperatura 73 contiene las T 61, 64 y 67. Un séptimo horno controlado por temperatura 74 contiene una porción del conducto 69.

Se ha descrito el aparato de la Fig. 1 que tiene aspectos preferidos. Por ejemplo, si bien se prefiere el uso de los tres detectores 20, 22 y 24, tal uso no es crítico en la presente invención. De modo similar, si bien tres columnas de TREF 55, 57 y 59 se describen anteriormente, solo dos de tales columnas son críticas en la presente invención y también se pueden usar más de tres. Y, como un ejemplo adicional, cualquier válvula de múltiples puertos adecuada puede ser conectada de acuerdo con el amplio alcance de la presente invención en lugar de la válvula 14 de la Fig. 1.

La presente invención también es un procedimiento para la caracterización por GPC/TREF de una muestra de polímero, que comprende las etapas de: (a) introducción de una muestra de un polímero para caracterizar en una corriente de eluyente que fluye a través de a columna de cromatografía de permeación en gel para producir sucesivos volúmenes de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en la que la muestra de polímero eluye de allí sustancialmente de acuerdo con la distribución del peso molecular de la muestra de polímero; (b) flujo de un primer volumen de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en una primera columna de TREF a una temperatura elevada; (c) flujo de un segundo volumen de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en una segunda columna de TREF a una temperatura elevada; (d) enfriamiento de la primera columna de TREF para precipitar el polímero en el primer volumen de elución en la primera columna de TREF; (e) enfriamiento de la segunda columna de TREF para precipitar el polímero en el segundo volumen de elución en la segunda columna de TREF; (f) flujo de un corriente de solvente a través de la segunda columna de TREF mientras que se calienta la segunda columna de TREF para disolver el polímero precipitado allí en la corriente de disolvente que fluye; (g) flujo de la corriente de disolvente de la segunda columna de TREF de la etapa (f) hasta un detector de flujo continuo para detectar el polímero en la corriente de disolvente a medida que el polímero se disuelve en el disolvente a medida se calienta la segunda columna de TREF; (h) flujo de un corriente de solvente a través de la primera columna de TREF mientras que se calienta la primera columna de TREF para disolver el polímero precipitado allí en la corriente de disolvente que fluye; (i) flujo de la corriente de disolvente desde la primera columna de TREF de la etapa (h) hasta un detector de flujo continuo para detectar el polímero en la corriente de disolvente a medida que el polímero se disuelve en el disolvente a medida se calienta la primera columna de TREF, dicho procedimiento que se define como en las reivindicaciones. Se debe entender que el orden de uso de la columna de TREF descrito anteriormente se puede invertir si se desea. El detector de flujo continuo se puede seleccionar del grupo que consiste en un detector de infrarrojo, un detector de dispersión de luz y un detector de viscosidad. Un detector de flujo continuo que es un detector de composición (tal como un detector de FTIR) es muy preferido en la presente invención. El detector de flujo continuo preferentemente es seguido por dos detectores de flujo continuo adicionales seleccionados del grupo que consiste en un detector de infrarrojo, un detector de dispersión de luz y un detector de viscosidad. Se pueden usar una o más columnas de TREF adicionales de la misma manera que la primera y segunda columnas de TREF se emplean en la presente invención.

La presente invención también es un procedimiento para la caracterización de TREF/GPC de una o más muestras de polímero, que comprende las etapas de:

(a) introducción de una muestra de un primer polímero para caracterizar en una corriente de disolvente que fluye a través de una primera columna de TREF; (b) detención del flujo del disolvente cuando la muestra está en la primera columna de TREF; (c) enfriamiento de la primera columna de TREF para precipitar al menos una porción de la muestra en la columna de TREF; (d) calentamiento de la primera columna de TREF a una primera temperatura para disolver una porción de la muestra precipitada en la etapa (c) formar una primera solución de la primera muestra

disuelta; y (e) análisis de la primera solución de la primera muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel, dicho procedimiento es como se define en las reivindicaciones. Preferentemente, la presente invención comprende las etapas adicionales de: (f) introducción de una muestra de un segundo polímero para caracterizar en una corriente de disolvente que fluye a través de una segunda columna de TREF; (g) detención del flujo del disolvente cuando la muestra está en la segunda columna de TREF; (h) enfriamiento de la segunda columna de TREF para precipitar al menos una porción de la muestra en la segunda columna de TREF; (i) calentamiento de la segunda columna de TREF a una primera temperatura para disolver una porción de la muestra precipitada en la etapa (h) para formar una primera solución de la segunda muestra disuelta; y (j) análisis de la primera solución de la segunda muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel. Además, la presente invención Incluso más preferentemente también comprende las etapas de: (k) calentamiento de la primera columna de TREF a una segunda temperatura mayor que la primera temperatura para disolver una porción adicional de la muestra precipitada en la etapa (c) para formar una segunda solución de la primera muestra disuelta; (l) análisis de la segunda solución de la primera muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel; (m) calentamiento de la segunda columna de TREF a una segunda temperatura mayor que la primera temperatura para disolver una porción adicional de la muestra precipitada en la etapa (h) para formar una segunda solución de la segunda muestra disuelta; y (n) análisis de la segunda solución de la segunda muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel. Las etapas (e), (l), (j) y (n) preferentemente se llevan a cabo secuencialmente. Como con la realización GPC/TREF, en el TREF/GPC se puede invertir el orden de columna de TREF descrito anteriormente si se desea.

### EJEMPLO 1

Se construye un aparato similar al mostrado en la Fig. 1 y se puede resumir como la combinación de un cromatógrafo Waters 150C con un horno de TREF usando una línea de transferencia calentada para el flujo del eluyente entre dos módulos.

Varios criterios están involucrados con el diseño del horno de TREF:

- 1) Se adopta un diseño de gas de flujo forzado (nitrógeno) para maximizar la transferencia de calor a la trayectoria de flujo TREF.
- 2) La capacidad de calor dirigida del horno se hace suficientemente alta para mantener la estabilidad a alta temperatura, que incluyen el intercambio de calor.
- 3) Una tasa de rampa de temperatura de 100 °C por hora para calentar y enfriar el horno está dirigido a soportar completamente un diseño de horno múltiple final.
- 4) Extracción adecuada de un gran flujo de un medio inerte tal como nitrógeno.
- 5) El diseño del horno permite que se perforen orificios en la parte superior y inferior (conexiones eléctricas y calentadores en las paredes laterales) para permitir la transferencia en y fuera del horno con una línea externa de transferencia calentada.
- 6) Los hornos deben estar altamente aislados para proteger los alrededores del calor radiante.

Las columnas de TREF están construidas de 316 SS 3,2 mm (0,125 pulgadas) de OD por 2 mm (0,08 pulgadas) de ID del tubo de precisión. La tubería se corta y se llena con una mezcla de 60/40 (v/v) de granalla de alambre de acero inoxidable y vidrio esférico de calidad técnica. El volumen intersticial fue de aproximadamente 1,00 ml. Un dispositivo de temperatura resistiva de platino montado en la superficie (rtd) está unido a la columna.

Cuando se combina el procedimiento TREF con el procedimiento GPC, es beneficioso que el eluyente se mantenga por encima de la temperatura de cristalización en el disolvente elegido para cada fracción polimérica durante el procedimiento de carga y elución. La línea de transferencia calentada de TREF está construida de tubería de acero inoxidable de 9,5 mm (3/8 pulgadas) de diámetro. Esta línea prestó servicio tanto al eluyente dentro como el eluyente fuera (en este caso 1,2,4 triclorobenceno (TCB)) desde el GPC a la unidad TREF. Las líneas de eluyente interior son de 0,25 mm (0,01 pulgadas) id x 1,6 mm (1/16 pulgadas), od de tubería. La línea de transferencia calentada se envuelve con cinta térmica y aislada con una capa gruesa de envoltura de cristal. La línea de transferencia calentada se monta directamente en la pared del 150C en el compartimiento de la columna con la tubería interna de 9,5 mm (3/8 pulgadas) SS que penetra a través del "ladrillo refractario" en el compartimiento de la columna. El otro extremo de la línea de transferencia calentada está acoplado con la parte superior del horno TREF (con la línea de 9,5 mm y la tubería asociada de 1,6 mm que penetra a través de la tapa aislada). La tubería de 1,6 mm luego se fija en el interior del horno de TREF y el interior del horno GPC. La línea de transferencia calentada tiene éxito en evitar la precipitación del polímero.

El eluyente debe estar idealmente a la misma temperatura que la columna de TREF durante la elución, por lo que un medio de equilibrar el disolvente a la columna de temperatura TREF es beneficioso. El horno de TREF está provisto de una bobina de pre-equilibrio de temperatura de manera que la corriente de elución entrante esté a aproximadamente la misma temperatura que la columna de TREF (durante el ciclo de elución TREF). La bobina de pre-equilibrio se construye a partir de una longitud de 50 pies de tubería de id de 1 mm (0,04 pulgadas). La bobina

## ES 2 632 565 T3

se coloca en la parte inferior del horno de TREF con una bobina continua envuelta aproximadamente de diámetro de 15 cm (6 pulgadas) para maximizar la transferencia de calor y minimizar el área de superficie de contacto con la pared.

5 Debido a que TCB tiene una capacidad térmica muy alta, a un caudal de flujo estándar de 1,0 ml/min, la columna de TREF (que tiene un volumen intersticial de alrededor de 1 ml) se puede calentar o enfriar significativamente sin la bobina de pre-equilibrio. Cabe mencionar que la bobina de pre-equilibrio tiene un gran volumen (> 12 mililitros) y por lo tanto, es preferiblemente solo en línea durante el ciclo de elución de TREF (y no el ciclo de carga de TREF). La bobina de pre-equilibrio con un volumen de 12 ml en una geometría de id de 1 mm (0,04 pulgadas) demostró ser exitosa en el equilibrio del disolvente, ya que el pico de TREF se eluyó a temperaturas correctas y de ancho y resolución comparables con un sistema TREF de referencia.

10 Un enfriador de nitrógeno controlado por termostato es usado con una alimentación de nitrógeno y es capaz de descargar nitrógeno 5-8 °C, que es canalizado a cada horno TREF para fines de control de temperatura.

15 Se utiliza un detector IR de 2 canales como detector de concentración primaria. El detector IR utiliza un par de filtros de longitud de onda fijos sintonizados en la región de estiramiento de metileno (aproximadamente 2900 cm<sup>-1</sup>) y una región no absorbente.

20 La relación de estas dos señales permite la compensación de temperatura dentro de la medición IR. El procesamiento digital interno convierte la transmisión a absorbancia. A concentraciones GPC, este detector demuestra ser altamente lineal en su respuesta. Alternativamente, el detector IR puede ser un detector FTIR continuo. Mientras que un detector FTIR continuo es más costoso que un detector IR de filtro, el detector FTIR proporciona la capacidad adicional de medición de la composición (por ejemplo, contenido de comonomero o incluso otros grupos tales como medición de sililo o carbonilo).

25 Las señales de los termopares, transductores de presión, y detector de IR se obtienen mediante una tarjeta de adquisición de datos de alta resolución conectada a un ordenador digital de propósito general programado para controlar el sistema. La recolección de datos se realizó a 1,5 segundos/escaneado para las 3 sondas de temperatura de RTD (horno principal, horno GPC y línea de transferencia) junto con el detector de IR y transductor de presión.

Se utilizan válvulas de conmutación de tres puertos de dos posiciones para desviar el flujo de la bomba en la dirección deseada. Los controladores de válvulas se activan mediante un protocolo de comunicación digital. La conmutación digital se controla mediante una tarjeta de entrada/salida. La configuración y conmutación de la válvula se controla mediante la programación de una secuencia de salida digital.

30 Dos controladores de temperatura equipados con las comunicaciones en serie y módulos de relé de salida se utilizan para controlar el horno TREF principal y la línea de transferencia calentada. Un tercer controlador de temperatura también se utiliza como una alarma para el apagado de emergencia por alta temperatura del instrumento. Los controladores de temperatura están conectados en serie a la PC.

35 Los perfiles de rampa de temperatura se programan inicialmente y se inician manualmente. Sin embargo, el programa de ordenador también se puede utilizar para permitir el control en línea adaptable de los controladores de temperatura usando una interfaz dirigida por menú flexible.

40 El programa de ordenador se escribe para proporcionar una interfaz para controlar el funcionamiento del instrumento. El programa maneja la secuencia de tiempo y flujo como una serie de etapas de comando introducidas por el usuario. Una vez introducidas, las etapas de comando se procesan secuencialmente. El tiempo para cada etapa se calcula a priori con el fin de hacer coincidir la secuencia de inyección de la Waters 150C. No existe ningún enlace de comunicación de software entre el Waters 150C y el software de fraccionamiento cruzado. El único tiempo usado es el disparador de inyección para cada inyección de muestra. En el momento de la inyección, una señal de 5 V se retransmite a través de GPC y es controlada por el software por medio de una tarjeta de entrada/salida digital. En el punto de disparo se inyecta una muestra desde dentro del módulo inyector GPC y se puede cargar en la columna de TREF o en las columnas GPC.

45 Estos módulos realizarán acciones discretas tales como la carga de la columna de TREF o que corre una GPC desde el compartimiento del inyector GPC. Por ejemplo, una vez que se ha cargado una muestra en las columnas de TREF, la temperatura de horno se puede cambiar para calentar o enfriar a una velocidad programada. Después de completar el perfil de la temperatura, se puede eluir una muestra enfriada como una distribución continua de TREF o se pueden cargar fracciones de TREF "preparativas" predeterminadas sucesivas en la columna GPC mediante la selección de la etapa de programación apropiada. El software controla todos los canales de datos del detector IR, el transductor de presión del sistema, y las temperaturas del horno y la línea de transferencia calentada. Los datos se guardan en formato ASCII cuando se requiere procesamiento de datos (es decir, GPC, TREF o datos TREF preparativos).

55 Las muestras de polietileno se preparan entre 2-4 mg/mL de TCB de acuerdo con la distribución del peso molecular, densidad, y el número deseado de fracciones para recolectar. Las muestras se solubilizan usando procedimientos estándar de poliolefina para GPC convencional de acuerdo con el tipo de muestra, densidad e índice de fusión.

También se puede emplear un procedimiento que filtra muestras que contienen colorantes y aditivos. Las muestras de polietileno se disuelven a 160 °C con agitación suave durante 2 horas y luego se colocan en el carrusel GPC a 140 °C.

5 El caudal de flujo del sistema se controla a 1 mililitro por minuto tanto para la elución de GPC como para la elución de TREF. La separación de GPC se lleva a cabo a través de una serie de columnas GPC de lecho mixto lineal (típicamente 3-4) suministradas por Polymer Laboratories (UK). El compartimiento de la columna GPC se hace funcionar a 145°C para evitar la precipitación cuando eluye de la columna de TREF. La inyección de muestra se establece a 500 µl. Las tasas de rampa de temperatura se eligen sobre la base del número deseado de fracciones y están limitadas por el tiempo requerido para la elución de GPC. Sobre la base de una corrida de GPC de 45 minutos, se eligen las siguientes tasas de rampa e intervalo de temperatura.

Intervalo de temperatura: 30 °C-110 °C

Tasa de cristalización: 0,124 °C/min (10,75 horas)

Tasa de elución: 0,124 °C/min (10,75 horas)

Número de fracciones TREF "preparativas": 14 (45 min x 14 = 10,5 horas)

15 Los archivos de datos maestros sin procesar de la colección de fraccionamiento cruzado se leen directamente en Visual Basic for Applications™ que residen en un marco Microsoft Excel™. El programa clasifica automáticamente el archivo maestro en archivos GPC separados (cada uno representa una temperatura de elución distinta). Los archivos de datos individuales de GPC se integran usando selecciones basales y de límite de integración separadas. Se utiliza una curva de calibración de poliestireno para hacer referencia de los datos de distribución del peso molecular. Los pesos moleculares pico estándares de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (tal como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let. 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$$

Donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

25 Durante un análisis típico, 14 fracciones de TREF individuales se miden por GPC. Cada fracción de TREF representa aproximadamente un intervalo de temperatura de 7 °C. La MWD de cada intervalo se calcula a partir de los cromatogramas GPC integrados. Un gráfico de la MWD de GPC en función de la temperatura (que da como resultado un gráfico de superficie 3D) representa la distribución general de peso molecular y cristalinidad. Con el fin de crear una superficie 3D más suave, las 14 fracciones se interpolan para expandir el gráfico de superficie mediante el aumento del número de cromatogramas GPC individuales como parte del proceso de cálculo.

30 El área de los cromatogramas GPC individuales corresponde a la cantidad eluida de la fracción TREF (a través del intervalo de temperatura de 7 °C). Las alturas individuales de los cromatogramas de GPC (eje Z en un gráfico 3D) corresponden a la fracción de peso del polímero, de este modo se proporciona una representación de la proporción de polímero presente a ese nivel de peso molecular y cristalinidad. Estos gráficos en 3D pueden rotar en cada eje para proporcionar un punto de vista único de la distribución estructural molecular.

35 La Fig. 2 muestra los datos recogidos durante un experimento TREF/GPC típico. En la parte inferior se muestran los 14 cromatogramas GPC secuenciales recogidos en el intervalo de temperaturas de elución en incrementos de 7 °C. Se puede observar que la altura de los cromatogramas de GPC representa la cantidad de elución de polímero en un intervalo de temperatura dado. Sin embargo, en una distribución más compleja, se pueden usar las áreas de los picos para determinar los pesos relativos de los intervalos de TREF. Está claro para este copolímero de polipropileno que hay una cantidad sustancial de polímero soluble presente a 30 °C y una distribución ancha de ramificaciones de cadena corta centrada entre 58 °C y 114 °C. El uso de múltiples columnas/hornos de TREF en el sistema descrito anteriormente como se muestra en la Fig. 1 sincronizada como se muestra en la Fig. 3 aumenta significativamente el número de muestras de polímero que se pueden caracterizar por día.

## 45 EJEMPLO 2

El aparato mostrado en la Fig. 1 se ensambla. El programa de ordenador se escribe para proporcionar una interfaz para controlar el funcionamiento del instrumento. El programa permite la secuenciación adaptada para el control de temperatura de los hornos, las posiciones de válvula y controlan la secuencia de tiempo y flujo como una serie de etapas de comando introducidos por el usuario. La carga e inyección de la muestra se controlan mediante la interfaz de programación Waters 150C. El tiempo para cada etapa se calcula de antemano con el fin de coincidir con la secuencia de inyección de la Waters 150C. No existe ningún enlace de comunicación entre el Waters 150C y el software de fraccionamiento cruzado. El único momento disponible es el disparo de inyección para cada inyección de muestra. En el momento de la inyección, una señal de 5 V se retransmite a través del GPC y se controla por el software a través de una tarjeta de entrada/salida digital. En el punto de disparo, se inyecta una muestra desde el inyector de GPC en las columnas de GPC.

En la operación GPC-TREF, el eluyente del GPC se puede desviar a cualquiera de los tres hornos TREF como se representa en la Fig. 4. En este sistema, los volúmenes de columna de TREF son de 1,5 ml, lo que permite recoger 1 ml de fracciones de GPC en cada columna (esto corresponde a 1 min de tiempo de retención de GPC a un caudal de flujo de 1 ml/min). El mayor volumen de la columna asegura que la muestra entera sea capturada en el centro de la columna de TREF. También se lleva a cabo una etapa de lavado adicional después de que ha terminado la elución de GPC mediante la purga de las líneas con 0,1 ml extra de disolvente fresco en la abertura de cada columna de TREF. Este volumen adicional impide que cualquier material residual se cristalice en las líneas durante el enfriamiento.

Un análisis típico consiste en el fraccionamiento de GPC (usando un sistema de 3 columnas) de una fracción de peso molecular alto (24-25 minutos en horno 3 equivalente a un intervalo de 200.000-460.000 gramos por mol), peso molecular medio (26-27 min en horno 2 equivalente a un intervalo de 55.000-115.000 gramos por mol) y peso molecular bajo (28-29 minutos en horno 1 equivalente a un intervalo de 15.000-30.000 gramos por mol) (sin embargo, cada fraccionamiento se puede adaptar). Después de que las tres fracciones de GPC se han cargado en sus respectivas columnas, el polímero se cristaliza lentamente a una velocidad de 0,3 °C/min a medida que se enfrían los hornos. Una vez completado el ciclo de cristalización, los análisis de TREF individuales se realizan secuencialmente. A partir de nuestra experiencia, la fracción de LMW algunas veces produjo el material cristalino más alto que necesitaba eluir más cerca del horno principal de GPC caliente para evitar la obstrucción.

El análisis de TREF se realiza mediante el calentamiento del horno TREF a 1°C/min y elución del polímero con un disolvente fresco. Una vez alcanzada la temperatura de elución del polímero, el polímero se disuelve y luego fluye hacia el detector IR. Para evitar cualquier elución prematura del polímero cristalizado, la temperatura del disolvente entrante se ajusta preferiblemente a la temperatura de la columna de TREF durante la elución. El disolvente fresco se dirige a través del bucle de equilibrio de temperatura y luego a través del horno deseado. Cabe destacar que el bucle de equilibrio mismo está contenido en un cuarto horno y su temperatura sigue el perfil de los hornos TREF durante la elución.

Los hornos de TREF permanecen a 130 °C durante la carga y hasta que comienza el ciclo de cristalización. Con el fin de ahorrar tiempo en el ciclo de enfriamiento, los hornos se enfrían rápidamente de 130 a 110°C a 2°C/min y después se enfrían más lentamente a 0,3°C/min hasta 70 °C. Una vez enfriado, la elución de TREF comienza secuencialmente del horno 1 al horno 3 (LMW a HMW) de 70 a 110 °C/min. Una característica adicional es que el horno de equilibrio está programado para que coincida con la temperatura de elución del horno TREF para minimizar cualquier diferencia de temperatura del disolvente.

Las condiciones de GPC utilizadas son: Concentración: 2 mg/ml; Volumen de inyección: 500 µl; Caudal de flujo: 1 ml/min; Columnas: al menos una columna mixta B (Polymer Laboratories).

Se observa que la fracción HMW se eluye a la temperatura más alta seguido por la fracción MMW (-4,7 °C de HMW) y luego la fracción LMW (-5,9 °C de HMW) a la temperatura más baja. Para estos cortes de MW estrechos, la temperatura de elución disminuye con el peso molecular decreciente del corte. Para la interpretación de los resultados de TREF de acuerdo con las diferencias en la capacidad de cristalización (debido a ramificación) de cada fracción de MW, la temperatura de elución de cada fracción se calibra con referencia a las fracciones de MW del homopolímero lineal de polietileno. Se aplica un desplazamiento de calibración a cada temperatura de elución para tener en cuenta la depresión observada de la temperatura de elución con un peso molecular decreciente. Después de la calibración, las temperaturas de elución de las fracciones del homopolímero lineal se ajustan a 101 °C. Este procedimiento de calibración se aplica luego a una muestra para realizar una comparación directa de las temperaturas de elución con el homopolímero lineal para mediciones directas de ramificación. Después de la calibración con estándares conocidos con un nivel conocido de comonomero (medido por <sup>13</sup>C RMN), se puede estimar una frecuencia de ramificación (ramificaciones/1000C) a partir de las temperaturas de elución de TREF.

Un procedimiento de calibración más riguroso también se puede emplear mediante el análisis de copolímeros de polietileno sintetizados con un catalizador homogéneo en el intervalo de 0-3% en peso de comonomero con el procedimiento anterior. Se puede desarrollar una curva de calibración amplia para correlacionar los contenidos de comonomero conocidos o la frecuencia de ramificación (medida por <sup>13</sup>C RMN) con las temperaturas de elución observadas en un intervalo amplio de pesos moleculares. Tal curva de calibración se puede aplicar para estimar el contenido de comonomero o la frecuencia de ramificación de los cortes de peso molecular a partir de las temperaturas de elución de TREF observadas.

A partir de los perfiles de TREF de las diversas fracciones de peso molecular, se observa que el comonomero se distribuye de manera diferente para cada mezcla. Examinando las fracciones de HMW, la mezcla convencional tiene la temperatura de elución promedio más alta (98,9 °C) seguida por la mezcla plana (98,0 °C) y luego la mezcla inversa con la temperatura media de elución más baja (97,1 °C). Examinando las fracciones de MMW, las diferencias en las temperaturas de elución promedio entre las mezclas son menos pronunciadas (HMW (98,0 °C), MMW (97,9 °C), y LMW (97,6 °C).) Examinando las fracciones LMW, la mezcla convencional tiene la temperatura promedio de elución más baja (97,1 °C), seguida de la mezcla plana (97,6 °C) y luego la mezcla inversa con la temperatura de elución promedio más alta (98,3 °C.) Los perfiles observados para las temperaturas de elución promedio de las diferentes fracciones MW se corresponden bien con las tendencias esperadas de distribuciones



convencionales, planas e inversas de comonomero. También se puede representar el nivel de comonomero como la cantidad de ramificación de cadena corta. Las temperaturas de elución de TREF también se pueden calibrar (a partir de los resultados de RMN de un estándar conocido) hasta el nivel particular de ramificación de cadena corta presente. También se determina el nivel de ramificación de cadena corta (SCB) medido en ramas de cadena corta/1000C para estas mezclas de copolímero de 1-hexeno. Para estas mezclas, el nivel de SCB varía de 1,4 a 3 SCB/1000C que es equivalente a un intervalo de 0,8 a 1,8 por ciento en peso de hexeno. Los valores obtenidos usando la presente invención difieren poco de los valores medidos por RMN. En general, el fraccionamiento cruzado inverso es altamente sensible a las resinas con cantidades muy bajas de comonomero. La técnica es suficientemente sensible para detectar cambios sutiles con menos del 3% en peso de comonomero 1-hexeno y puede diferenciar la colocación convencional, plana e inversa del comonomero.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la caracterización por Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura/Cromatografía de permeación en gel (TREF/GPC) de una o más muestras de polímero,

5 que comprende las etapas de: (a) introducción de una muestra de un primer polímero para caracterizar en una corriente de disolvente que fluye a través de una primera columna de TREF; (b) detención del flujo del disolvente cuando la muestra está en la primera columna de TREF; (c) enfriamiento de la primera columna de TREF para precipitar al menos una porción de la muestra en la columna de TREF; (d) calentamiento de la primera columna de TREF a una primera temperatura para disolver una porción de la muestra precipitada en la etapa (c) para formar una primera solución de la primera muestra disuelta; y (e) análisis de la primera solución de la primera muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel en línea;

10 en el que el disolvente se introduce en la columna de TREF después de dirigirse a través de un bucle de equilibrio de temperatura, y posteriormente a través de un segundo bucle de equilibrio de temperatura contenido en un horno de modo que la temperatura del disolvente introducido en la columna de TREF coincide con la temperatura de la columna de TREF durante la elución.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende las etapas de: (f) introducción de una muestra de un segundo polímero para caracterizar en una corriente de disolvente que fluye a través de una segunda columna de TREF; (g) detención del flujo del disolvente cuando la muestra está en la segunda columna de TREF; (h) enfriamiento de la segunda columna de TREF para precipitar al menos una porción de la muestra en la segunda columna de TREF; (i) calentamiento de la segunda columna de TREF a una primera temperatura para disolver una porción de la muestra precipitada en la etapa (h) para formar una primera solución de segunda muestra disuelta; y (j) análisis de la primera solución de segunda muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel.

25 3. El procedimiento de la reivindicación 2, que además comprende las etapas de: (k) calentamiento de la primera columna de TREF a una segunda temperatura mayor que la primera temperatura para disolver una porción adicional de la muestra precipitada en la etapa (c) para formar una segunda solución de la primera muestra disuelta; (1) análisis de la segunda solución de la primera muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel; (m) calentamiento de la segunda columna de TREF a una segunda temperatura mayor que la primera temperatura para disolver una porción adicional de la muestra precipitada en la etapa (h) para formar una segunda solución de la segunda muestra disuelta; y (n) análisis de la segunda solución de la segunda muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel.

30 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que las etapas (e), (1), (j) y (n) se llevan a cabo secuencialmente.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que una línea de transferencia calentada se usa para hacer fluir el eluyente entre la columna de TREF y un módulo para dicha cromatografía de permeación en gel.

35 6. Un procedimiento para la caracterización por GPC/TREF de una muestra de polímero, que comprende las etapas de: (a) introducción de una muestra de un polímero para caracterizar en una corriente de eluyente que fluye a través de una columna de cromatografía de permeación en gel para producir sucesivos volúmenes de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en la que la muestra de polímero eluye desde allí sustancialmente de acuerdo con la distribución del peso molecular de la muestra de polímero; (b) flujo de un primer volumen de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en una primera columna de TREF en línea a una temperatura elevada; (c) flujo de un segundo volumen de elución de la columna de cromatografía de permeación en gel en una segunda columna de TREF en línea a una temperatura elevada; (d) enfriamiento de la primera columna de TREF para precipitar el polímero en el primer volumen de elución en la primera columna de TREF; (e) enfriamiento de la segunda columna de TREF para precipitar el polímero en el segundo volumen de elución en la segunda columna de TREF; (f) flujo de una corriente de disolvente a través de la segunda columna de TREF mientras que se calienta la segunda columna de TREF para disolver el polímero precipitado allí en la corriente de disolvente que fluye; (g) flujo de la corriente de disolvente desde la segunda columna de TREF de la etapa (f) hasta un detector de flujo continuo para detectar el polímero en la corriente de disolvente a medida que el polímero se disuelve en el disolvente a medida que la segunda columna de TREF se calienta; (h) flujo de una corriente de disolvente a través de la primera columna de TREF mientras que se calienta la primera columna de TREF para disolver el polímero precipitado allí en la corriente de disolvente que fluye; (i) flujo de la corriente de disolvente desde la primera columna de TREF de la etapa (h) hasta dicho detector de flujo continuo para detectar el polímero en la corriente de disolvente a medida que el polímero se disuelve en el disolvente a medida que la primera columna de TREF se calienta;

55 en el que el disolvente se introduce en la columna de TREF después de dirigirse a través de un bucle de equilibrio de temperatura, y posteriormente a través de un segundo bucle de equilibrio de temperatura contenido en un horno, de modo que la temperatura del disolvente introducido en la columna de TREF coincide con la temperatura de la columna de TREF durante la elución.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el detector de flujo continuo se selecciona del grupo que consiste en un detector de infrarrojo, un detector de dispersión de luz y un detector de viscosidad.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el detector de flujo continuo es un detector FTIR.

9. El procedimiento de la reivindicación 6 o 7, en el que el detector de flujo continuo es seguido por dos detectores de flujo continuo adicionales seleccionados del grupo que consiste en un detector de infrarrojo, un detector de dispersión de luz y un detector de viscosidad.

5 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, que además comprende las etapas de empleo de una o más columnas de TREF adicionales de la misma manera que se emplean la primera y segunda columnas de TREF.

10 11. Un aparato para el procedimiento de caracterización por TREF/GPC de la reivindicación 1, tal aparato está provisto de al menos una columna de TREF que está en comunicación líquida con una columna de cromatografía de permeación en gel, en el que al menos una columna de TREF está provista de un medio para la introducción de una muestra de un polímero para caracterizar en una corriente de disolvente que fluye a través de una columna de TREF, un medio para la detención del flujo del disolvente cuando la muestra está en la columna de TREF, un medio para el enfriamiento de la columna de TREF para precipitar al menos una porción de la muestra en la columna de TREF, un medio para calentar la columna de TREF para disolver una porción de la muestra precipitada para formar una solución de la primera muestra disuelta, medio para analizar la primera solución de la primera muestra disuelta por cromatografía de permeación en gel,

15 en el que el aparato comprende un bucle de equilibrio de temperatura para recibir el disolvente, y corriente abajo de este un segundo bucle de equilibrio de temperatura contenido en un horno, en el que el segundo bucle de equilibrio de temperatura tiene una salida para introducir el disolvente en la columna de TREF, de modo que la temperatura del disolvente introducido dentro de la columna de TREF se puede equilibrar a la temperatura de la columna de TREF durante la elución.

20

12. Un aparato para el procedimiento de caracterización por GPC/TREF de la reivindicación 6, tal aparato está provisto de una columna de cromatografía de permeación en gel que está en comunicación líquida con al menos dos columnas de TREF, y un detector de flujo continuo, en el que cada columna de TREF está provista de un medio para la introducción de una muestra de un polímero para caracterizar en una corriente de eluyente que fluye a través de a columna de cromatografía de permeación en gel, un medio para el enfriamiento de cada columna de TREF para precipitar el polímero en el volumen de elución, un medio para el calentamiento de cada columna de TREF para disolver el polímero precipitado allí en la corriente de disolvente que fluye; un medio para hacer fluir la corriente de disolvente desde cada columna de TREF hasta el detector de flujo continuo para detectar el polímero en la corriente de disolvente, en el que el aparato comprende un bucle de equilibrio de temperatura para recibir solvente, y corriente debajo de este un segundo bucle de equilibrio de temperatura contenido en un horno, en el que el segundo bucle de equilibrio de temperatura tiene una salida para introducir el disolvente en la columna de TREF, de modo que la temperatura del disolvente introducido en la columna de TREF se puede equilibrar con la temperatura de la columna de TREF durante la elución.

25

30

35

FIG. 1

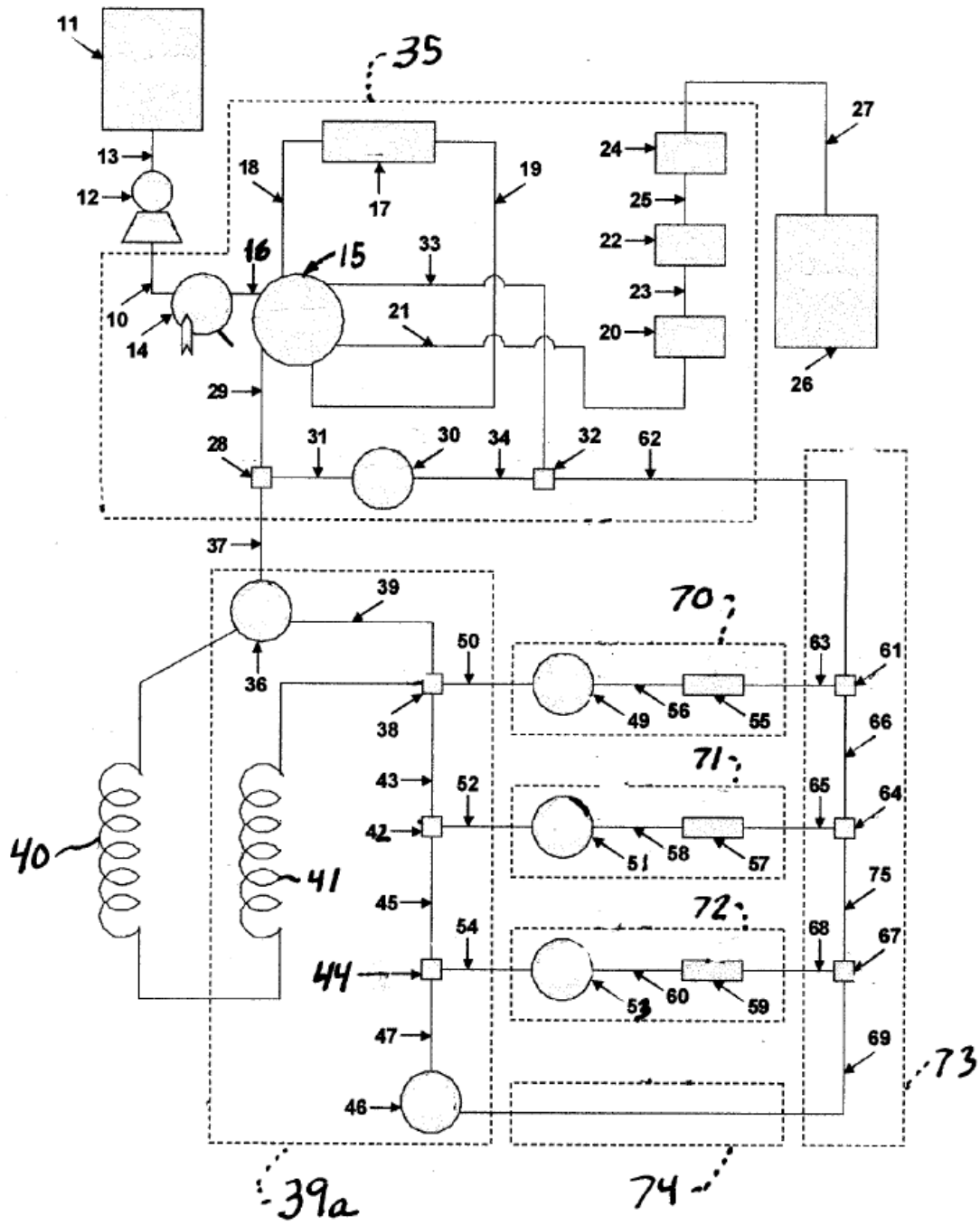


FIG. 2

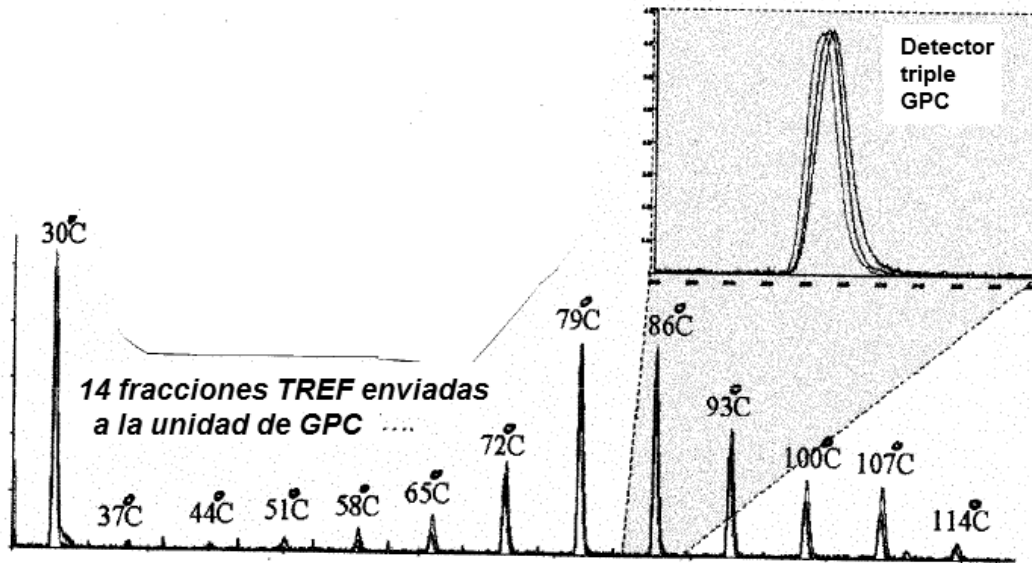


FIG. 3

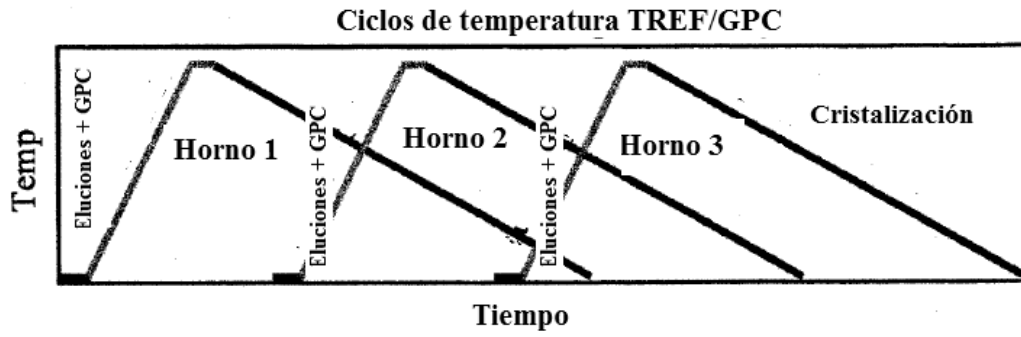


FIG. 4

