

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 201**

51 Int. Cl.:

**B01D 15/34** (2006.01)

**B01J 20/286** (2006.01)

**B01J 20/32** (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 14192505 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 2859926**

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:

**08.06.2020**

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;  
HAZLITT, LONNIE, G.;  
ZHOU, ZHE;  
DEGROOT, ALEXANDER, W.;  
MILLER, MATTHEW, D. y  
YAU, WALLACE W.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 765 201 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 INVENCION

5 La invención descrita pertenece al campo de la cromatografía de líquidos, en especial al campo de cromatografía de líquidos a alta temperatura (HT-LC). La cromatografía de líquidos se usa para analizar, entre otros materiales, polímeros, con respecto a su tamaño molecular, mediante Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) y, en lo referente a la composición química, por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC). Esta descripción se refiere a HT-LC de polímeros y, en particular, de polímeros basados en olefinas, en lo referente a su composición química.

10 Los polímeros basados en olefinas (tales como polímeros y copolímeros que comprenden monómeros de etileno y/o monómeros de propileno polimerizados) se han analizado desde hace mucho tiempo en lo referente a la distribución de la composición química por medio de Fraccionamiento por Elución mediante Aumento de Temperatura (TREF), Fraccionamiento por Análisis de la Temperatura de Cristalización (CRYSTAF) y Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF). Sin embargo, TREF, CRYSTAF o CEF no pueden usarse para analizar polímeros de poliolefina amorfos. Además, tanto TREF como CRYSTAF requieren un tiempo de análisis relativamente largo. Por tanto, los expertos se centraron en la HPLC, en un intento de 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 por zeolitas en 2005 (Macromolecules, 38(2005) 10341). Heinz and Pasch usaron una fase estacionaria de sílice para analizar mezclas de polietileno - polipropileno por HPLC (Polymer 46 (2005) 12040). Albrecht, *et al.*, usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno-acetato de vinilo por HPLC (Macromolecules 2007, 40, 5545). Albrecht, *et al.*, usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno-propileno por HPLC (Macromol. Symp. 2007, 257, 46).

25 En las siguientes referencias se describen algunas separaciones cromatográficas que usan grafito: 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 Chromatography 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.º 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.º 2, 1980, 346-356. Véase también la Publication US n.º 2010/0093964 (US 8,076,147B2) y la Publication US n.º 2011/0152499, así como el documento WO 2010/042389.

40 En las siguientes referencias se describen otras cromatografías que usan estudios de cristalización de grafito y/o polietileno: Chitta *et al.*, *Elution Behaviour 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.º 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 Analysis (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 Growth Under Normal Pressure*, Polymer, 47, 2006, 7251-7258.

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

## COMPENDIO DE LA INVENCION

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

A) un material que comprende carburo de silicio, o

B) vidrio, o un metal, o combinaciones de los mismos, y un material que comprende carburo de silicio.

#### 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 solución a una temperatura especificada. Como ejemplo se muestra el método isotérmico a 120°C.

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 (sin interacción entre el polímero en solución y las perlas de vidrio).

10 La Figura 4 representa cromatogramas de HT-TGIC de los siguientes: a) polímero EO-1 usando la columna rellena con carburo de silicio (perfil más bajo) (la presencia de interacción entre EO-1 en solución 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 solución y sustrato).

15 La Figura 5 representa una serie de cromatogramas de HT-TGIC de los polímeros EO-1 a EO-6, respectivamente, usando una columna de carburo de silicio de la invención, y usando los parámetros experimentales mostrados en la Tabla 2.

20 La Figura 6 representa dos cromatogramas de HT-TGIC de la Mezcla n.º 1, usando una columna de perlas de vidrio (dimensiones 300 (L) x 7,5 mm (ID)), como se muestra en el perfil de línea sólida, y una columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 (L) x 7,5 mm (ID)), como se muestra en el perfil de línea de trazos. La “L” se refiere a la longitud de la columna (en mm) e “ID” se refiere al diámetro interno de la columna.

La Figura 7 representa cromatogramas de HT-TGIC del polímero EO-1 (línea de trazos) y la Mezcla n.º 1 (línea sólida), obtenidos cada uno usando una columna de sulfuro de molibdeno de la invención (dimensiones 50 (L) x 7,5 mm (ID)).

25 La Figura 8 representa dos cromatogramas de HT-TGIC de la Mezcla n.º 1 usando una columna HYPERCARB comparativa (dimensiones 100 (L) x 4,6 mm (ID); perfil superior) y una columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 100 (L) x 7,5 mm (ID)); perfil más bajo).

La Figura 9 ilustra el método experimental para la determinación de “composición cristalina atómicamente plana”.

La Figura 10 ilustra las estructuras cristalinas con espectro XRD del carburo de silicio.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

30 La invención proporciona un método para cromatografía de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1. Formas de realización preferidas del método están descritas en las reivindicaciones dependientes. También se describe, aunque no se reivindica, un aparato para llevar a cabo el método de la invención.

De acuerdo con la presente invención, la primera fase estacionaria comprende un material que comprende carburo de silicio.

35 En una forma de realización, la fase estacionaria comprende vidrio, o un metal, o combinaciones de los mismos, y un material que comprende carburo de silicio.

En una forma de realización, la fase estacionaria comprende además una carga inerte, por ejemplo, vidrio o un metal, o una combinación de los mismos. En otra forma de realización, el carburo de silicio está químicamente unido a la carga inerte. En otra forma de realización, el carburo de silicio está revestido sobre la carga inerte.

40 En una forma de realización, el polímero es un polímero basado en olefina. En otra una forma de realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en etileno. En otra forma de realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en propileno.

45 En una forma de realización, cuando un homopolímero de polietileno (densidad mayor que 0,950 g/cc) eluye 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, salvo 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 partículas fue de  $125 \mu\text{m} \pm 6\%$ , disponible de MO-SCI Specialty Products). En otra forma de realización, las fracciones poliméricas, eluidas a través de la al menos una columna, eluyen 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 otra forma de realización, las fracciones poliméricas, eluidas a través de al menos una columna, eluyen cada una a una temperatura

50

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 otra forma de realización, las fracciones poliméricas, eluidas a través de la al menos una columna, eluyen 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.

- 5 En una forma de realización, cuando un polímero basado en etileno eluye a través de la “al menos una columna”, la resolución de sus fracciones poliméricas aumenta, al comparar con la resolución de las fracciones poliméricas del mismo polímero basado en etileno, eluido en las mismas condiciones cromatográficas, salvo 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 partículas fue de  $125 \mu\text{m} \pm 6\%$ , disponible de MO-SCI Specialty Products). En otra forma de realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno. En otra forma de realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno, y adicionalmente un copolímero basado en etileno.

10 En una forma de realización, cuando un polímero basado en etileno eluye a través de al menos una columna, la cocrystalización de sus fracciones poliméricas disminuye, al comparar con la cocrystalización de fracciones poliméricas del mismo polímero basado en etileno, eluido en las mismas condiciones cromatográficas, salvo 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 partículas fue de  $125 \mu\text{m} \pm 6\%$ , disponible en MO-SCI Specialty Products). En otra forma de realización, 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.

15 En una forma de realización, un homopolímero de polietileno (densidad mayor que 0,950 g/cc) 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, salvo 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 partículas fue de  $125 \mu\text{m} \pm 6\%$ , disponible en MO-SCI Specialty Products).

20 En una forma de realización, un polímero basado en etileno 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, salvo 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 partículas fue de  $125 \mu\text{m} \pm 6\%$ , disponible en MO-SCI Specialty Products). En otra forma de realización, 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.

25 En una forma de realización, el aparato comprende además un medio para someter la primera fase estacionaria a un gradiente de temperatura. En otra forma de realización, 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.

30 Un dispositivo de 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. Otros ejemplos son hornos GC de Hewlett Packard y hornos ATREF (por ejemplo, véase Gillespie *et al.*, documento US 2008/0166817A1).

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

40 Un dispositivo con gradiente de disolvente (por ejemplo, un sistema de doble bomba con un mezclador (Agilent Technologies) como el disponible de PolymerChar) es un instrumento que se usa para mezclar dos o más disolventes de una manera controlada, y en el que la mezcla de disolventes se usa como eluyente en una columna (por ejemplo, una columna de cromatografía). 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).

45 En una forma de 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 antes. En otra forma de realización, 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 En una forma de realización, el carburo de silicio está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 10 por ciento en peso, basado en el peso de la primera fase estacionaria.

55 En una forma de realización, el carburo de silicio 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 forma de realización, la primera fase estacionaria comprende un diámetro medio del tamaño de partícula, D50 de 3 a 250  $\mu\text{m}$ .

5 En una forma de 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.

10 En una forma de 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 de PolymerChar descrito antes. En otra forma de realización, 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 Un dispositivo de 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. Ejemplos incluyen hornos GC DE Hewlett Packard y hornos ATREF (por ejemplo, véase Gillespie *et al.*, documento US 2008/0166817A1).

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

20 Un dispositivo de gradiente de disolvente (por ejemplo, un sistema de doble bomba con un mezclador (Agilent Technologies) como el disponible de PolymerChar) es un instrumento que se usa para mezclar dos o más disolventes de una manera controlada, y donde la mezcla de disolventes se usa como un eluyente en una columna (por ejemplo, una columna de cromatografía). 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).

25 En una forma de realización, el aparato comprende además un medio para someter la segunda fase estacionaria a un gradiente de temperatura y a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito antes. En otra forma de realización, 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.

30 En una forma de realización, ambas fases estacionarias primera y segunda se someten a un gradiente de temperatura. En otra forma de realización, 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 forma de realización, ambas fases estacionarias primera y segunda se someten a un gradiente de disolvente.

35 En una forma de realización, ambas fases estacionarias primera y segunda 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 antes. En otra forma de realización, 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 forma de realización, la primera fase estacionaria se somete a un gradiente de temperatura. En otra forma de realización, 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.

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

En una forma de realización, la primera fase estacionaria se somete a un gradiente de temperatura y a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito antes. En otra forma de realización, 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.

45 En una forma de realización, la primera fase estacionaria comprende un diámetro medio del tamaño de partícula, D50 de 3 a 250  $\mu\text{m}$ .

50 En una forma de realización, el método comprende además fraccionar la solución 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.

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

5 En una forma de realización, la segunda fase estacionaria se somete a un gradiente de temperatura y a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito antes. En otra forma de realización, 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 forma de realización, ambas fases estacionarias primera y segunda se someten a un gradiente de temperatura. En otra forma de realización, 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 forma de realización, ambas fases estacionarias primera y segunda se someten a un gradiente de disolvente.

En una forma de realización, ambas fases estacionarias primera y segunda se someten a un gradiente de temperatura y a un gradiente de disolvente, por ejemplo, usando una combinación de al menos un horno y al menos una bomba como se ha descrito antes. En otra forma de realización, 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 forma de realización, la primera y/o la segunda fases estacionarias comprenden además al menos una carga inerte. Cargas inertes incluyen, aunque sin estar limitadas a, materiales inorgánicos, tales como, aunque sin estar limitados a, vidrio, granalla de acero inoxidable y granalla de cobre. Tal como se usa en el presente documento, el término "inerte" se refiere a un material que no reacciona químicamente o adsorbe físicamente polímeros de la solución o eluyente, cada uno usado en el proceso cromatográfico.

20 En una forma de realización, la primera fase estacionaria comprende además al menos una carga inerte. Cargas inertes incluyen, aunque sin estar limitadas a, materiales inorgánicos, tales como, aunque sin estar limitados a, vidrio, granalla de acero inoxidable y granalla de cobre.

25 En una forma de realización, la segunda fase estacionaria comprende además al menos una carga inerte. Cargas inertes incluyen, aunque sin estar limitadas a, materiales inorgánicos, tales como, aunque sin estar limitados a, vidrio, granalla de acero inoxidable y granalla de cobre.

En una forma de realización, la primera y la segunda fases estacionarias, independientemente, comprenden además al menos una carga inerte. Cargas inertes incluyen, aunque sin estar limitadas a, materiales inorgánicos, tales como, aunque sin estar limitadas a, vidrio, granalla de acero inoxidable y granalla de cobre.

30 En una forma de realización, la primera fase estacionaria comprende menos de, o igual a 50 por ciento en peso de carga inerte, o menos de, o igual a 30 por ciento en peso de carga inerte, basado en la suma del peso de la primera fase estacionaria. En una forma de realización, la carga inerte está en forma de esferas. En otra forma de realización, 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 forma de realización, la carga inerte es vidrio.

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

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

40 En una forma de realización, la primera fase estacionaria comprende menos de, o igual a 50 por ciento en peso de vidrio, o menos de, o igual a 30 por ciento en peso de vidrio, basado en el peso de la primera fase estacionaria. En una forma de realización, el vidrio está en forma de esferas. En otra forma de realización, 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).

45 En una forma de realización, la segunda fase estacionaria comprende más de, o igual a 50 por ciento en peso de carga inerte, o más de, o igual a 60 por ciento en peso de carga inerte, basado en el peso de la segunda fase estacionaria. En una forma de realización, la al menos una carga está en forma de esferas. En otra forma de realización, 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).

En una forma de realización, la carga inerte es vidrio.

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

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

50 En una forma de realización, la segunda fase estacionaria comprende más de, o igual a 50 por ciento en peso de vidrio, o más de, o igual a 60 por ciento en peso de vidrio, basado en el peso de la segunda fase estacionaria. En una

forma de realización, el vidrio está en forma de esferas. En otra forma de realización, las esferas tienen un diámetro de 2 a 250  $\mu\text{m}$  (micrómetros), o de 5 a 125  $\mu\text{m}$  (micrómetros), o de 7 a 50  $\mu\text{m}$  (micrómetros).

En una forma de realización, el líquido que fluye a través de la primera fase estacionaria es un eluyente fuerte. Ejemplos de eluyentes fuertes incluyen, aunque sin estar limitados a, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno y tetracloroetileno.

En una forma de realización, el líquido que fluye a través de la primera fase estacionaria es un eluyente débil. Ejemplos de eluyente débil incluyen, aunque sin estar limitados a, decanol, difenil éter, decano y monobutil éter de etilenglicol (EGMBE).

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

Puede acoplarse un método de la invención, en línea o fuera de línea, con otros métodos de análisis. Por ejemplo, el efluente de una columna de SEC que contiene un copolímero de un tamaño molecular seleccionado puede analizarse por Fraccionamiento por Elución mediante Aumento de Temperatura (TREF), Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) o Cromatografía de Interacción con Gradiente Térmico (TGIC) para determinar la relación de comonomeros 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.

La técnica de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) se basa principalmente en la capacidad de 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). Normalmente, el sustrato de cristalización son perlas de vidrio esféricas, o granalla de acero inoxidable, o una mezcla de perlas de vidrio esféricas con granalla de acero inoxidable, y más o menos es inerte en lo que se refiere a la interacción física con el polímero en solución. 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 posibles de nanotubos de carbono o nanotubos de silicio para el área de la superficie y propiedades de la superficie, y no depende de la cristalinidad del polímero en solución como la fuerza impulsora clave, sino más bien, de la adsorción a la superficie de carbono a una determinada temperatura. La nueva técnica es conocida como Cromatografía de Interacción con Gradiente Térmico (TGIC). CEF y TGIC dependen ambas de un gradiente térmico para eluir el polímero.

El método de esta descripción podría ampliarse para incluir fraccionamientos a mayor escala de muchos gramos o muchas libras de polímero, aumentando el tamaño del aparato y las columnas.

Un método de la invención puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en la presente memoria.

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

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

### **Primera Fase Estacionaria**

En una forma de realización, la primera fase estacionaria comprende carburo de silicio.

En una forma de realización, la "primera fase estacionaria" es una estructura cristalina en un intervalo de temperatura de  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$ .

En una forma de realización, la "primera fase estacionaria" es térmicamente estable en un intervalo de temperatura de  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$ .

En una forma de realización, la "primera fase estacionaria" es químicamente estable en un intervalo de temperatura de  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$ .

En una forma de realización, la "primera fase estacionaria" es térmica y químicamente estable en un intervalo de temperatura de  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$ .

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

En una forma de realización, la “primera fase estacionaria” tiene una estructura cristalina, como se determina por difracción de rayos X.

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

5 En una forma de realización, la “primera fase estacionaria” tiene una superficie hidrófoba.

En una forma de realización, la “primera fase estacionaria” está revestida o químicamente unida a otro sustrato para formar una estructura de partícula de núcleo-envoltura.

En una forma de realización, la “primera fase estacionaria” tiene una estructura cristalina hexagonal.

En una forma de realización, la “primera fase estacionaria” tiene una estructura de lámina hexagonal.

10 En una forma de realización, la “primera fase estacionaria” aumenta la resolución de las fracciones poliméricas, al comparar con perlas de vidrio.

En una forma de realización, la “primera fase estacionaria” disminuye la cocrystalización de las fracciones poliméricas, al comparar con perlas de vidrio.

15 En una forma de realización, la “primera fase estacionaria” potencia la afinidad de las fracciones poliméricas sobre esta fase, al comparar con la afinidad de las fracciones poliméricas sobre perlas de vidrio.

Los escalones de altura atómica son una característica común de las superficies sólidas y juegan papeles importantes en muchos procesos. Las superficies atómicamente planas son útiles para muchas aplicaciones técnicas, y se definen típicamente como superficies perfectas, sin escalones. La teoría que describe las propiedades y caracterización de tales superficies es conocida. Véase, por ejemplo “Surface Roughening, Melting, and Faceting”, E.H. Conrad, Progress in Surface Science, Vol. 39, Pergamon Press, 1992, páginas 65-116. Los esfuerzos para preparar sintéticamente tales superficies se han convertido recientemente en asunto 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 Gabaly., N C. Bartelt, and A. K. Schmidt, J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009), 314019 (páginas 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, and M. Dudley, Materials Science Forum Vols. 389-393, 2002, páginas 251-254, © 2002 Trans Tech Publications, Suiza. Tales superficies pueden aparecer también de forma natural o después de separar los cristales, como por ejemplo en cristales de carburo de silicio.

20 En la presente invención el término “composición cristalina atómicamente plana” tal como se usa en el presente documento, se refiere a una composición que tiene superficies fácilmente identificables (por ejemplo, las superficies son identificables usando el método de microscopía electrónica de barrido descrito 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”.

35 Se obtuvieron imágenes electrónicas secundarias, usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo FEI NOVA NanoSEM 600. Se distribuyó polvo de SiC sobre una cinta de doble cara sobre un “lingote” de aluminio “1”, y se revistió por deposición catódica 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-Thornley, y las imágenes de mayor aumento se adquirieron usando un detector a través de la lente (TLD). Véase la Figura 9.

### Polímeros

Las siguientes formas de realización pueden aplicarse tanto a los métodos SEC de la invención como al aparato SEC de la invención.

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

45 En una forma de realización, el polímero es un polímero polar, por ejemplo, etileno acetato de vinilo.

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

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

50 En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. En otra forma de realización, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10, y preferiblemente está seleccionada de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina. En otra forma de realización, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10, y preferiblemente está seleccionada de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- 5 En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de etileno y una alfa-olefina. En otra forma de realización, la alfa-olefina es 1-buteno u 1-octeno.
- En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un homopolímero de polietileno.
- En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en propileno.
- 10 En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un interpolímero de propileno/alfa-olefina. En otra forma de realización, la alfa-olefina es etileno, o alfa-olefina C4-C10, y preferiblemente está seleccionada de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de propileno/alfa-olefina. En otra forma de realización, la alfa-olefina es una alfa-olefina C2 o C4-C10, y preferiblemente está seleccionada de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- 15 En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de propileno y una alfa-olefina C4-C10, y preferiblemente está seleccionada de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de propileno y etileno.
- En una forma de realización, el polímero basado en olefina es un homopolímero de polipropileno.
- En una forma de 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 cc = 1 cm<sup>3</sup>).
- 20 En una forma de 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 cc = 1 cm<sup>3</sup>).
- En una forma de 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 cm<sup>3</sup>).
- 25 En una forma de 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 cm<sup>3</sup>).
- En una forma de 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 cm<sup>3</sup>).
- En una forma de realización, el polímero basado en olefina comprende de 1 por ciento en moles a 49 por ciento en moles de una alfa-olefina, determinado por RMN de <sup>13</sup>C. Las alfa-olefinas preferidas se han descrito anteriormente.
- 30 En una forma de realización, el polímero basado en olefina comprende de 2 por ciento en moles a 29 por ciento en moles de una alfa-olefina, determinado por RMN de <sup>13</sup>C. Las alfa-olefinas preferidas se han descrito anteriormente.
- En una forma de realización, el polímero basado en olefina comprende de 5 por ciento en moles a 9 por ciento en moles de una alfa-olefina, determinado por RMN de <sup>13</sup>C. Las alfa-olefinas preferidas se han descrito anteriormente.
- 35 Polímeros basados en olefina incluyen, aunque sin estar limitados a, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polímeros lineales heterogéneamente ramificados (incluidos polímeros polimerizados de Ziegler-Natta, tales como LLDPE, e incluyen productos tales como Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) DOWLEX disponible de The Dow Chemical Company), polímero sustancialmente lineal heterogéneamente ramificado (tales como Plastómeros de Poliolefina AFFINITY y Elastómeros de Poliolefina ENGAGE, ambos disponibles de The Dow Chemical Company), polímeros lineales homogéneamente ramificados (tales como polímeros EXACT, disponibles de ExxonMobil), y copolímeros multibloque de olefina (tales como Copolímeros de Bloques de Olefina INFUSE, disponibles de The Dow Chemical Company).
- 40 Los polímeros basados en olefina también incluyen homopolímeros de polipropileno, copolímeros basados en propileno de impacto, y copolímeros basados en propileno al azar.
- 45 Otros polímeros incluyen, aunque sin estar limitados a, copolímeros de etileno/ácido acrílico, copolímeros de etileno/acetato de vinilo e interpolímeros de etileno/estireno, polímeros halogenados, polímeros que contienen restos de anhídrido maleico.
- Un polímero puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en la presente memoria.
- Un polímero basado en olefina puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se

describe en la presente memoria.

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

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

## DEFINICIONES

A menos que se indique lo contrario, se sobrentienda por el contexto o sea corriente en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de ensayo son los vigentes a la fecha de presentación de esta descripción.

- 10 El término "polímero", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, del mismo tipo o de uno diferente. El término genérico polímero incluye así, el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, entendiéndose que pueden estar incorporadas cantidades minoritarias de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define más adelante en la presente memoria.

- 15 El término "interpolímero", tal como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante 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.

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

La expresión "polímero basado en etileno", tal como se usa en el presente documento, 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.

- 25 La expresión "interpolímero basado en etileno", tal como se usa en el presente documento, 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.

- 30 La expresión "copolímero basado en etileno", tal como se usa en el presente documento, 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/ $\alpha$ -olefina", tal como se usa en el presente documento, 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  $\alpha$ -olefina.

- 35 La expresión "copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero), y una  $\alpha$ -olefina, como los dos únicos tipos de monómero.

La expresión "homopolímero de polietileno", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende únicamente monómero de etileno polimerizado.

- 40 La expresión "polímero basado en propileno", tal como se usa en el presente documento, 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.

La expresión "interpolímero basado en propileno", tal como se usa en el presente documento, 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.

- 45 La expresión "copolímero basado en propileno", tal como se usa en el presente documento, 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.

- 50 La expresión "interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina", tal como se usa en el presente documento, 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  $\alpha$ -olefina.

La expresión "copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un copolímero

que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del copolímero), y una  $\alpha$ -olefina, como los dos únicos tipos de monómero.

5 La expresión "composición", tal como se usa en el presente documento, 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.

La expresión "cromatografía multidimensional", tal como se usa en el presente documento, se refiere al acoplamiento combinado de varios 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. página 1), Nueva York, NY: Marcel Dekker, Inc.).

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

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

15 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, se describa o no específicamente el mismo. Con el fin de evitar duda alguna, todas las composiciones reivindicadas con el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional, sea polimérico o de otro tipo, a no ser que se indique lo contrario. Al contrario, la expresión, "que consiste esencialmente en" excluye del ámbito de cualquier expresión posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, salvo aquellos que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente.

20

## MÉTODOS DE ENSAYO

### Densidad

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

### Índice de fluidez

30 El índice de fluidez, MI o I2, se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se expresa en gramos eluidos durante 10 minutos. El índice de fluidez "I10" se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se expresa en gramos eluidos durante 10 minutos. Para polímeros basados en propileno, la velocidad de flujo del fundido (MFR) se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, condición 230°C/2,16 kg.

### Determinación Convencional del Mw (Peso molecular) por GPC

35 Para obtener los valores de Mw, el sistema cromatográfico consiste bien en un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o en 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  $\mu$ m 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. Las muestras se preparan agitando ligeramente 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 lleva a cabo con 21 patrones de poliestireno con distribución de peso molecular estrecha, adquiridos en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1:

40

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

45 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 construir la calibración logarítmica del peso molecular como una función del volumen de elución. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el software VISCOTEK TriSEC Versión 3.0. La precisión del peso molecular promedio en peso Mw es excelente a <2,6%. Véase Jani *et al.*, documento US 6,469,103.

### D50 (D10, D90)

50 La distribución del tamaño de partículas se mide con el aparato ACCUSIZER 780 OPTICAL PARTICLE SIZER (Particle Size System, Florida, EEUU), y usa el principio de Dimensionado Óptico de Artículo Único (SPOS) para contar y dimensionar partículas, una cada vez, eliminando así las partículas perdidas, y proporcionando información precisa del tamaño y recuento de partículas. El sistema de iluminación/detección, en el sensor, está diseñado para proporcionar un aumento monotónico en la altura del 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

5 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 de tamaño de partículas (PSD) contando una gran cantidad de partículas (al menos 55.000 partículas). La muestra se suspende en metanol (calidad HPLC) (otros disolventes adecuados incluyen aceite mineral o aceite de silicio) a una concentración suficientemente baja, de acuerdo con el procedimiento de operación proporcionado por Particle Size System. El D50, D10 y D90 se calculan mediante el software de ACCUSIZER 780. Otros disolventes adecuados incluyen TCB (calidad HPLC) y ODCB (calidad HPLC). D10 = 0,5 x D50, y D90 = 1,5 x D50. D50 se define 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.

#### 10 Difracción de rayos X

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

15 Las fases cristalinas presentes en las muestras se analizaron por difracción de rayos X de polvo. Los patrones de muestra de XRD se recogieron usando un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE  $\theta$ - $\theta$ , 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). Los espectros XRD se obtuvieron entre 5 y 90° 2 $\theta$ , 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 "International Center for Diffraction Data (ICDD)" y el software de búsqueda/coincidencia de MDI Jade para la identificación de las fases.

#### 20 EXPERIMENTAL

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

25 Se adquirieron orto-diclorobenceno (ODCB, calidad anhidra 99%) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT, número de catálogo B1378-500G, número de lote 098K0686) de Sigma-Aldrich. Se adquirió Gel de Sílice 40 (tamaño de partículas 0,2~0,5 mm, número de catálogo 10181-3) de EMD. El gel de sílice se secó en un horno de vacío a 160°C durante aproximadamente dos horas antes de usar. Se añadieron 800 miligramos de BHT y 5,0 gramos de gel de sílice a dos litros de ODCB para la cromatografía de interacción con 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 (N<sub>2</sub>) durante una hora antes de usar. Se adquirieron metanol (calidad HPLC, número de catálogo A454-4) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de Fisher Scientific.

##### Material de relleno

35 Las perlas de vidrio comparativas fueron de vidrio sódico-cálcico con "índice de refracción 1,5", con un porcentaje esférico  $\geq$  90%. Este vidrio se adquirió de MO-SCI Specialty Products (4040 HyPoint North, Rolla, MO 65401 EEUU) con el número de pieza de GL0191B6/125AW. El tamaño de partículas fue 125  $\mu$ m  $\pm$  6% según MO-SCI Specialty Products. Las perlas de vidrio se lavaron con ácido por MO-SCI Specialty Products bajo petición.

El sulfuro de silicio se adquirió de Beta Diamond Products Inc. (P.O. Box 2069 Yorba Linda CA 92885, EEUU) con un tamaño de partículas de granulometría 600.

40 El nitruro de boro se adquirió de MK Impex Corp (6382 Lisgar Drive, Mississauga, Ontario, L5N 6X1, Canadá). El número de catálogo fue MH-hBN-500 con un número de lote 09/243. El tamaño promedio de partículas fue 5,0  $\mu$ m según el proveedor.

El sulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) se adquirió de Rose Mill Co. (W, Hartford, CT, EEUU), y se comercializa como una calidad técnica con un tamaño de partículas de 10-30  $\mu$ m.

45 El sulfuro de tungsteno (WS<sub>2</sub>) se adquirió de M K Impex Corp (6382 Lesgar Drive, Mississauga, Ontario, L5N 6X1, Canadá; el número de catálogo es MK-WS2-50), y tenía un tamaño de partícula promedio de 5,0  $\mu$ m (número de lote 126/11).

50 La granalla de acero inoxidable colada se suministró 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 una limpieza y fraccionamiento extensivos antes de usar 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 ODCB, a una temperatura elevada durante el análisis HT-TGIC.

El procedimiento de lavado detallado fue como sigue.

- 1) Se colocaron 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).
- 5 2) La granalla de acero inoxidable se lavó con detergente (Thermo Scientific, n.º de catálogo 2503-12-001) y agua exhaustivamente para eliminar la suciedad y partículas magnéticas (la barra de agitación magnética atraía las partículas magnéticas). Las partículas magnéticas atraídas se retiraron de la barra de agitación magnética limpiando con una toallita de papel.
- 3) La etapa (3) se repitió varias veces hasta que el agua aparecía transparente e incolora, y no aparecían más partículas magnéticas pegadas a la barra de agitación magnética.
- 10 4) La granalla de acero inoxidable se lavó seguidamente con acetona para eliminar los contaminantes orgánicos. Esta etapa se repitió varias veces, hasta que la acetona apareció transparente e incolora.
- 5) La granalla se aclaró con agua desionizada para eliminar de la acetona residual.
- 15 6) Se añadió una "solución 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 solución de ácido nítrico se decantó cuidadosamente. La granalla se aclaró varias veces con agua desionizada, hasta que el agua apareció transparente e incolora.
- 7) La etapa (7) se repitió varias veces, o hasta que la solución de ácido nítrico se mostraba transparente y casi incolora. Es imposible conseguir una solución nítrica incolora. La granalla contiene algunos elementos metálicos que son suficientemente químicamente activos para disolverse en ácido nítrico al 1%.
- 20 Secar la granalla en un horno de vacío a 60°C, en atmósfera de N<sub>2</sub>, para minimizar la posible oxidación de la superficie renovada 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. Para rellenar la columna se recogieron las partículas con tamaños de 125 µm a 250 µm.

#### 25 Equipo para rellenar las columnas

La columna inoxidable, la frita, el accesorio terminal de la columna y los distribuidores de solución se obtuvieron de Agilent Technologies (anteriormente PolymerLab Inc.) como columna de Cromatografía de Exclusión Molecular (GPC) (o Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC)) (dimensiones 300 x 7,5 mm) y una precolumna (dimensiones 50 X 7,5 mm). El material de relleno original en el interior de la columna de GPC y la precolumna se vaciaron. Las columnas se limpiaron con acetona, y se secaron con nitrógeno (N<sub>2</sub>) antes de rellenarlas con los sustratos especificados anteriormente.

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

#### Metodologías para rellenar columnas

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

Columnas rellenas que presentan buenas propiedades de transferencia de masa incluyendo una baja contrapresión en las condiciones normales de operación de flujo y temperatura, una baja sensibilidad al choque por condiciones rápidamente cambiantes, y ausencia de canales y espacios huecos.

45 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 más la separación HT-TGIC (Cong *et al.*, *Macromolecules*, 2011, 44(8), 3062-3072).

50 Se usan dos metodologías de preparación de columnas: (1) relleno en seco usando el método de golpear y llenar, en el que el material añadido sedimenta dando pequeños golpes a la columna o usando una herramienta vibratoria eléctrica; y (2) método de relleno con suspensión, que usa una suspensión o pasta de 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).

## ES 2 765 201 T3

5 Para el sencillo método de golpear y llenar, la columna está verticalmente suspendida. 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 está a nivel con el extremo de la columna, se añade el accesorio terminal, y la columna se ajusta firmemente. Es una práctica común acondicionar las columnas antes de su uso, e inspeccionar el lecho para la sedimentación o huecos. Si se encuentran huecos, se añade más relleno para nivelar el extremo de la columna.

10 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 diversos tipos de sustratos puede variar considerablemente, la masa de sustrato usada es generalmente 20 a 50 gramos. El sustrato sólido se dispone 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 que queda del sustrato en ODCB se vierte entonces en el depósito de relleno. Se ensamblan entonces el depósito y la columna con el accesorio terminal y se conectan a la bomba Waters. El TCB se bombea hacia arriba, a un caudal de 3 ml/min, a través del depósito hasta que se desplaza aire de la columna. El flujo se interrumpe 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 el 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 ajusta fuertemente en su sitio, y la columna está lista para el acondicionamiento.

25 La columna recién rellena se instala en la cromatografía TGIC, y se establece un flujo a 0,1 ml/min a temperatura ambiente. Dependiendo del material y del grado de eficiencia del relleno, la contrapresión en este punto normalmente es de 0,2-1 MPa (2-10 bar). El flujo aumenta en etapas de 0,1 ml/min, dejando estabilizar la presión 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), fundamentalmente 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 hasta 60°C, y después se usa un aumento de temperatura en rampa lineal para calentar la columna, bajo un flujo, hasta 175°C a 10°/min. Esta temperatura final se mantiene durante 20 minutos, y seguidamente se enfría la columna a 10°C/min hasta 100°C, y se considera lista para el ensayo.

30 En resumen, la Tabla 1 muestra la información de la columna con diversos tipos de sustrato y las dimensiones de la columna. Las dimensiones se describen como la longitud en milímetros seguido del diámetro interno en milímetros.

Tabla 1: Información de la columna

Descripción de la columna	Sustrato	Método de relleno
Columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 x 7,5 mm)	Carburo de silicio	Relleno con suspensión
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 300 x 7,5 mm)	Perlas de vidrio de 125 µm	Relleno en seco
Columna de granalla de acero inoxidable comparativa (dimensiones 300 x 7,5 mm)	Columna de granalla de acero inoxidable (125 µm hasta 250 µm)	Relleno en seco
Columna de sulfuro de molibdeno (dimensiones 50 x 7,5 mm)	Sulfuro de molibdeno	Relleno con suspensión
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 50 x 7,5 mm)	Perlas de vidrio de 125 µm	Relleno en seco
Columna mixta de sulfuro de tungsteno/vidrio (dimensiones 50 x 7,5 mm)	Sulfuro de tungsteno/vidrio mezclados a 1:2 (peso:peso)	Relleno con suspensión
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 50 x 7,5 mm)	Perlas de vidrio de 125 µm	Relleno en seco
Columna de nitruro de boro (dimensiones 50 x 7,5 mm)	Nitruro de boro	Relleno con suspensión
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 50 x 7,5 mm)	Perlas de vidrio de 125 µm	Relleno en seco
Columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 x 7,5 mm)	Carburo de silicio	Relleno con suspensión
Columna HYPERCARB comparativa (100 x 4,6 mm)	Grafito	Adquirida de Fisher Scientific. N.º producto 35005-104646, lote PCC416)

## Instrumento para la HT-TGIC

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

5 El experimento HT-TGIC consistió en cuatro etapas, como se describe en la siguiente referencia (véase también Cong *et al.*, *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 3062-3072): (1) disolución de la muestra, (2) carga de la solución de muestra en una columna, (3) proceso de enfriamiento donde las fracciones poliméricas se anclan sobre el sustrato de la 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 la 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. En la Figura 1 se muestra 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 solución de polímero, se ancla y luego eluye en la columna), o perfil de "temperatura de la columna frente al tiempo". Los parámetros experimentales se muestran en la Tabla 2. Por 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)" (véase también Cong *et al.*, *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 3062-3072)).

20 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
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		
Temperatura línea transferencia	150°C	Flujo de la bomba	
Temperatura aguja	150°C	Tiempo de Estabilización de la bomba	15 s
		Flujo de la bomba de la columna de limpieza	1 ml/min
Solución		Flujo de la bomba de cristalización	0,15 ml/min
Temperatura de la solución	160°C	Flujo de la bomba de elución	1 ml/min
Agitación de la solución	2	Flujo de la bomba de la columna de carga	0,3 ml/min
Tiempo en solución	2 horas		

El perfil de temperatura del horno principal (donde están localizadas las columnas) se muestra en la Figura 1. Estos parámetros experimentales se usan para generar cromatogramas de EO-1 y EO-6 para la columna de perlas de vidrio

comparativa (dimensiones 300 x 7,5 mm) y la columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 x 7,5 mm).

#### Muestras de polímero para HT-TGIC

- 5 En la Tabla 3 se muestra un homopolímero de polietileno (EO-1) (densidad de 0,956 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 1,0, una relación de índice de fluidez (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) de 6,7, un peso molecular promedio en peso (Mw) de 115000 Daltons y una polidispersidad (Mw/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 fluidez I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Mw medido por GPC convencional	Contenido de octeno, % 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
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

- 10 \* Véase a) *Metallocene-based polyolefins*, Volúmenes Uno y Dos, publicado por John Scheirs and Walter Kaminsky, Wiley series en 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, publicado por William H. Flank, Martin A. Abraham, and Michael A. Matthews, American Chemical Society Copyright 2009; y c) *History of Polyolefins*, publicado por Raymond B. Seymour and Tai Cheng, D. Reidel Publishing Company, 1986.

#### Preparación de muestras para HT-TGIC

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

- 20 Para las mezclas de polímero, con el fin de garantizar una relación de mezcla exacta, como se indica en este documento, 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 suave durante dos horas, con un módulo de calentamiento/agitación Pierce Reacti-Therm III (PO Box 114, Rockford, IL 61105, EEUU). La solución de muestra se vertió rápida y directamente en un vial de vidrio de 10 ml a 150°C. A continuación, se tapó el vial con una tapa engastada. Para disolver la solución de mezcla para el análisis HT-TGIC se usó un tiempo de disolución de "90 minutos" a 160°C.

Método para probar la existencia de interacción entre los sustratos de la invención y polímeros

#### 25 Resumen

Para esta prueba se usó un homopolímero de polietileno (muestra EO-1). En lugar de un método típico de HT-TGIC, se usó un proceso isotérmico durante el proceso de enfriamiento típico en HT-TGIC. La prueba consistía en las siguientes etapas.

- 30 La muestra EO-1, a 1 mg/ml, se cargó en la columna a una temperatura especificada. Para empujar había abajo la solución de muestra por la columna se usó un flujo lento de ODCB, a 0,15 ml/min, mientras se mantenía sin cambios la temperatura de la columna durante 20 minutos. Si no había interacción entre EO-1 en solución 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.

- 35 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 en la Tabla 4 se muestran los parámetros experimentales a la temperatura isotérmica de 120°C. Las columnas están contenidas en un horno, y se registra la temperatura del horno.

- 5 Para detectar la interacción de la fase estacionaria con el homopolímero de polietileno (EO-1) de la solución a una temperatura especificada se usó el perfil de “temperatura frente a tiempo” para el proceso isotérmico a 120°C (véase la Figura 2).

- 10 La Tabla 4 muestra otros parámetros experimentales (además de la descripción de la Figura 2) para probar la interacción entre la fase estacionaria y el homopolímero de polietileno EO-1, en solución, 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		
Temperatura línea transferencia	150°C	Flujo de la bomba	
Temperatura aguja	150°C	Tiempo de estabilización de la bomba	15 s
		Flujo de la bomba de la columna de limpieza	1 ml/min
Solución		Flujo de la bomba de cristalización	0,15 ml/min
Temperatura de la solución	160°C	Flujo de la bomba de elución	1 ml/min
Agitación de la solución	2	Flujo de la bomba de la columna de carga	0,3 ml/min
Tiempo en solución	2 horas		

### Resultados

- 15 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 solución de EO-1 y las perlas de vidrio, cuando la temperatura de la solución es  $\geq 100^\circ\text{C}$ . Cuando EO-1, un homopolímero de polietileno, se mantiene a una temperatura de 90°C, cristaliza en la solución que eluye a un volumen de retención mayor que 13 ml una pequeña cantidad de material. Es conocido que la columna de granalla de acero inoxidable comparativa no tiene interacciones con EO-1 en ODCB, cuando la temperatura de la solución es  $\geq 100^\circ\text{C}$ . Los resultados son significativamente similares a los resultados obtenidos con la columna de perlas de vidrio comparativa en las mismas condiciones experimentales. 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). La columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 x 7,5 mm) y la columna de perlas de vidrio comparativa se prueban a una temperatura isotérmica de 120°C, 110°C, 100°C y 90°C con EO-1.
- 20
- 25 La Figura 4 también muestra el cromatograma de EO-1 obtenido con una columna de carburo de silicio (dimensiones

300 x 7,5 mm), junto con la columna de granalla 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 de la invención, el pico no es ni simétrico ni único. El pico aparece a un volumen de elución mucho mayor al comparar con los "cromatogramas de EO-1" respectivos obtenidos con la columna de perlas de vidrio comparativa y la columna de acero inoxidable comparativa, cada una en las mismas condiciones experimentales. Esta diferencia muestra claramente que hay interacción de EO-1, en solución, con el material de relleno de la invención. La existencia de la interacción puede inducir cristalización de EO-1 en solución sobre la fase estacionaria. La existencia de la interacción también puede potenciar el anclaje de EO-1 de la solución a la fase estacionaria.

Cromatogramas HT-TGIC obtenidos con la columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 x 7,5 mm)

- 10 Se analizaron diversos materiales de EO con la columna rellena con el material de relleno de la invención, usando el perfil de temperatura de la columna mostrado en la Figura 1, y los parámetros experimentales mostrados en la Tabla 2. En la Figura 5 se muestran los cromatogramas de EO-1 a EO-6. La temperatura de elución aumentó con la disminución en el contenido de octeno. Esto indica que la columna de carburo de silicio de la invención es capaz de separar polímeros basados en olefina en base al contenido de monómero.
- 15 Se analizaron EO-1 y EO-6 usando la columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 300 x 7,5 mm) con las mismas condiciones experimentales. La temperatura del pico de elución se define como la temperatura del horno (donde está localizada la columna) a la mayor altura de pico del cromatograma HT-TGIC. La temperatura del pico de elución de la columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 x 7,5 mm) está a 117,8°C (EO-1). La temperatura del pico de elución de la columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 300 x 7,5 mm) está a 107,4°C (EO-1). La temperatura del pico de EO-1 con la columna de la invención cambia 10,4°C hasta una temperatura mayor (véase la Tabla 5). La Tabla 5 muestra el desplazamiento en las temperaturas del pico de elución de varios aparatos de la invención (respecto a una columna comparativa).

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

	Tp de EO-1 (°C)	Desplazamiento de la temperatura del pico de EO-1 a una temperatura de elución mayor (°C)	Condiciones experimentales
Columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 x 7,5 mm)	117,8	11,4	Mostrado en la Tabla 2
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 300 x 7,5 mm)	107,4	0,00	Mismo que anterior
Columna de granalla de acero inoxidable comparativa (dimensiones 300 x 7,5 mm)	107,4	0,00	Mismo que anterior
Columna de sulfuro de molibdeno (dimensiones 50 x 7,5 mm)	132,4	32,4	Mostrado en la Tabla 2 salvo 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 (dimensiones 50 x 7,5 mm)	100,0	0,00	Mismo que anterior
Columna mixta de sulfuro de tungsteno/vidrio (dimensiones 50 x 7,5 mm)	143,1	33,5	Mostrado en la Tabla 2 salvo 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 (dimensiones 50 x 7,5 mm)	109,6	0,00	Mismo que anterior
Columna de nitruro de boro (dimensiones 50 x 7,5 mm)	139,1	31,7	Mostrado en la Tabla 2 salvo TGIC150°C_30°C_178°C_3°C/min_3°C/min_0,02 ml/min_0,5 ml/min

	Tp de EO-1 (°C)	Desplazamiento de la temperatura del pico de EO-1 a una temperatura de elución mayor (°C)	Condiciones experimentales
Columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 50 x 7,5 mm)	109,6	0,00	Mostrado en la Tabla 2 salvo TGIC140°C_30°C_178°C_3°C/min_3°C/min_0,01 ml/min_0,5 ml/min

Se demuestra adicionalmente un aumento en la resolución de la columna de carburo de silicio de la invención, al comparar con la columna de perlas de vidrio comparativa, en las mismas condiciones de cromatografía, usando una mezcla n.º 1. La Mezcla n.º 1 es una mezcla en solución de EO-3 y EO-7 a una relación de mezcla de 50:50 (peso:peso). La Figura 6 muestra los cromatogramas de HT-TGIC respectivos de la Mezcla n.º 1, usando la columna de carburo de silicio de la invención y la columna de perlas de vidrio comparativa. La columna de acero inoxidable comparativa (300 x 7,5 mm) tiene resultados sustancialmente similares que la columna de perlas de vidrio comparativa (300 x 7,5 mm), así el resultado no se muestra en la Figura 6. Se muestra claramente que con la columna de carburo de silicio de la invención se obtiene una separación mucho mejor de la Mezcla n.º 1 con dos picos de separación "más cercanos a la línea base". Con la columna de perlas de vidrio comparativa, la diferencia en la temperatura de pico entre los dos picos de la Mezcla n.º 1 es 6,7°C. Con la columna de carburo de silicio de la invención, la diferencia en la temperatura de pico de la Mezcla n.º 1 es 10,9°C, que representa un aumento del 62,7%, comparado con la columna de perlas de vidrio comparativa. La resolución aquí está definida como la diferencia en la temperatura del pico de elución de dos picos de la Mezcla n.º 1 dividida por la suma de las anchuras a la mitad de los dos picos, donde la anchura a la mitad de cada pico está definida como la anchura de pico en la mitad de altura del pico de elución respectivo. Igual definición puede encontrarse en la siguiente referencia (Striegel, Yau, *et al.*, *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley, la 2ª Edición, página 42). Para la columna comparativa, las anchuras a la mitad de los dos picos en la Mezcla n.º 1 son 3,891°C y 2,503°C, respectivamente, y así, la resolución se calcula como "6,7/(3,891+2,503)=1,05." Para la columna de la invención, las anchuras a la mitad en la Mezcla n.º 1 son 4,089°C y 3,340°C, respectivamente, y la resolución se calcula como "10,9/(4,089+3,34)=1,47." Por tanto, la columna de la invención tiene una resolución mejorada en un 40% ((1,47-1,05/1,05)X100%=40%).

Adicionalmente, debido a la existencia de cocrystalización, cuando se usa la columna de perlas de vidrio comparativa, en técnicas basadas en cristalización, existe un hombro no deseado adicional en el área del pico de temperatura (Figura 6). Cuando se describe el análisis de distribución de comonomero, cocrystalización hace referencia al fenómeno de que diferentes cadenas con composición de comonomero similar forman cristales juntos. La cocrystalización es uno de los factores principales que limita la resolución de las técnicas basadas en cristalización. También resulta muy complejo cuantificar el grado de cristalización. Debido a este problema de cocrystalización, se ha encontrado que es muy difícil el modelado o deconvolución de cromatogramas CRYSTAF, TREF y CEF, para sistema multicomponentes. Sin embargo, debido a la interacción entre poliolefina y sustrato de carburo de silicio, no hay un hombro adicional no deseado a alta temperatura, indicando que la cocrystalización está minimizada en HT-TGIC.

Como se ha descrito antes, la Figura 6 es un cromatograma HT-TGIC de la Mezcla n.º 1 obtenida usando la columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 300 x 7,5 mm) y la columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 300 x 7,5 mm). En la Tabla 2 se muestran los parámetros experimentales con los siguientes cambios: temperatura de estabilización de 130°C, temperatura de elución 140°C, velocidad de enfriamiento 1,00°C /min, velocidad de elución 1,00°C /min; y caudal de la bomba durante el enfriamiento 0,05 ml/min.

Cromatogramas de HT-TGIC obtenidos con la columna de sulfuro de molibdeno (dimensiones 50 X 7,5 mm) (Ejemplo de referencia)

Se analizaron EO-1 y la Mezcla n.º1 por HT-TGIC con la columna de sulfuro de molibdeno (dimensiones 50 mm x 7,5 mm) y la columna de perlas de vidrio comparativa (dimensiones 50 x 7,5 mm). Los parámetros experimentales fueron los mismos, como se muestra en la Tabla 2, excepto por lo siguiente: temperatura de carga 140°C, temperatura de enfriamiento 100°C, temperatura de elución 178°C, velocidad de enfriamiento 3°C/min, velocidad de calentamiento 0,67°C/min, caudal durante el enfriamiento 0,04 ml/min, y caudal de disolvente durante la elución 0,3 ml/min. La Figura 7 muestra cromatogramas superpuestos de EO-1 y la Mezcla n.º1, cada uno eluido de la columna de sulfuro de molibdeno. La temperatura del pico de EO-1 es 132,4°C. A 100°C, se sabe que EO-1 no interactúa con perlas de vidrio (véase la Figura 3) y, por tanto, EO-1 eluye a 100°C. En la Figura 7, el pico a la temperatura más alta de la Mezcla n.º1 se superpone bastante con EO-1, puesto que la Mezcla n.º1 es una mezcla en solución 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 también es capaz de separar la poliolefina basándose en el contenido de comonomero.

HT-TGIC con el material de relleno de sulfuro de tungsteno y perlas de vidrio (1:2 peso:peso) (Ejemplo de referencia)

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 unas dimensiones de columna 50 mm x 7,5 mm. Los parámetros experimentales fueron los mismos que los mostrados en la Tabla 2, excepto por lo siguiente: temperatura de elución final 178°C, caudal durante el enfriamiento 0,01 ml/min, caudal de disolvente durante el proceso de elución 0,5 ml/min, y concentración de la muestra 0,15 mg/ml. Se analizaron las muestras de EO-1 a EO-6. La temperatura del 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 del pico de EO-1 se debe a la existencia de la interacción entre el sulfuro de tungsteno y EO-1.

HT-TGIC con material de relleno de nitruro de boro

- 10 Se relleno nitruro de boro con el método de relleno con suspensión, usando unas dimensiones de columna de 50 mm x 7,5 mm. Los parámetros experimentales fueron los mismos que los mostrados en la Tabla 2, excepto por lo siguiente: temperatura de estabilización 150°C, temperatura de elución 178°C, caudal durante el enfriamiento 0,02 ml/min, caudal durante el proceso de elución 0,5 ml/min, y concentración de la muestra 0,5 mg/ml. Se analizó la muestra EO-1. La temperatura del pico fue 139,1°C. La temperatura del pico de elución de las perlas de vidrio comparativas, en las mismas condiciones experimentales (excepto para la columna comparativa, la temperatura de estabilización se fijó en 140°C, y el caudal durante el enfriamiento fue 0,01 ml/min). Sin embargo, estas diferencias menores en los dos parámetros experimentales dan básicamente la misma temperatura del pico para EO-1 como 109,4°C (para la columna comparativa). Hay aproximadamente un "desplazamiento en la temperatura de 31,4°C" en la temperatura del pico hacia una temperatura mayor. El desplazamiento en la temperatura del pico de EO-1 se debe a la interacción entre nitruro de boro y EO-1.

Mejora en la resolución usando carburo de silicio de la invención comparado con grafito

- 25 El grafito se ha descrito como un sustrato efectivo para HT-LC (tanto con gradiente de disolvente como con gradiente térmico) (véase Van Damme, *et al.* Documento US 2010093964 A1, y Cong *et al.*, *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 3062-3072). La columna comparativa es HYPERCARB (dimensiones 100 mm x 4,6 mm, Número de Producto 35005-104646, lote PGC416). La Figura 8 muestra los respectivos cromatogramas de HT-TGIC de la Mezcla n.º 1, obtenida usando la columna HYPERCARB comparativa (dimensiones 100 x 4,6 mm) y la columna de carburo de silicio de la invención (dimensiones 100 x 7,5 mm). En la Tabla 2 se muestran los parámetros experimentales con los siguientes cambios: temperatura de estabilización de 150°C, temperatura de elución 178°C, caudal de la bomba durante el enfriamiento 0,02 ml/min, y caudal durante la elución 0,5 ml/min. Los dos picos obtenidos con el carburo de silicio están próximos a la separación de la línea base, mientras que los picos obtenidos con la columna HYPERCARB comparativa se superponen significativamente. Esto indica que el carburo de silicio conduce a una mayor resolución, al comparar con el grafito. Además, como se aprecia en la Figura 8, se añadió una línea de trazos a cada cromatografía para una mejor visualización de la desviación de la línea base. Esta indicación de desviación de la línea base muestra claramente que los dos componentes de la Mezcla n.º 1 se separan mejor, con una línea base más plana, cuando se usa el carburo de silicio de la invención como fase estacionaria, comparado con el uso del grafito como fase estacionaria.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para cromatografía de polímeros, que comprende introducir una solución, que comprende un polímero, en un líquido que fluye a través de una primera fase estacionaria, y donde la primera fase estacionaria comprende uno de los siguientes:
    - 5       A) un material que comprende carburo de silicio, o
    - B) vidrio, o un metal, o combinaciones de los mismos, y un material que comprende carburo de silicio.
  2. El método de la reivindicación 1, donde el carburo de silicio está químicamente unido al vidrio, o a un metal, o a combinaciones de los mismos.
  3. El método de la reivindicación 1 o 2, donde el carburo de silicio está revestido sobre el vidrio, o un metal, o combinaciones de los mismos.
- 10

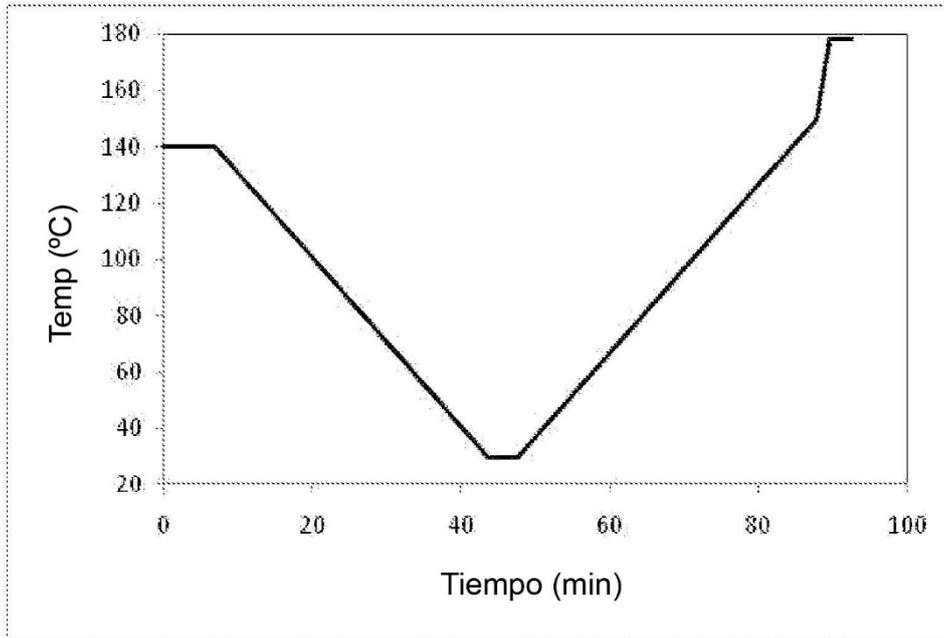


FIGURA 1

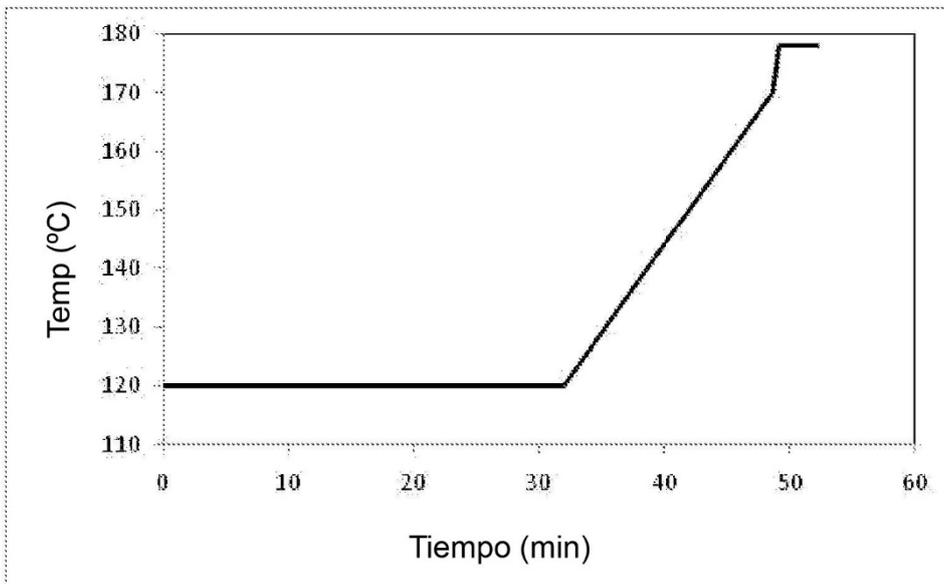


FIGURA 2

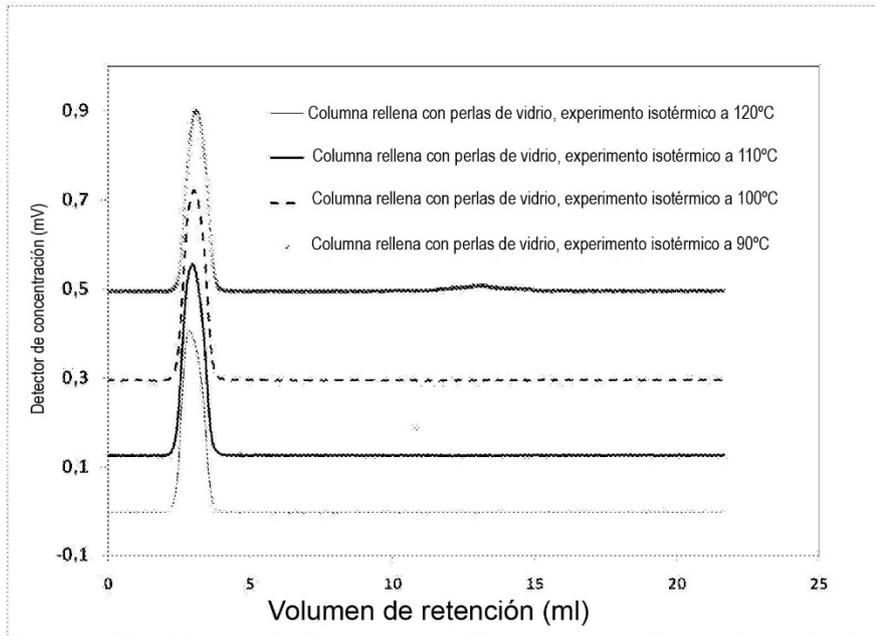


FIGURA 3

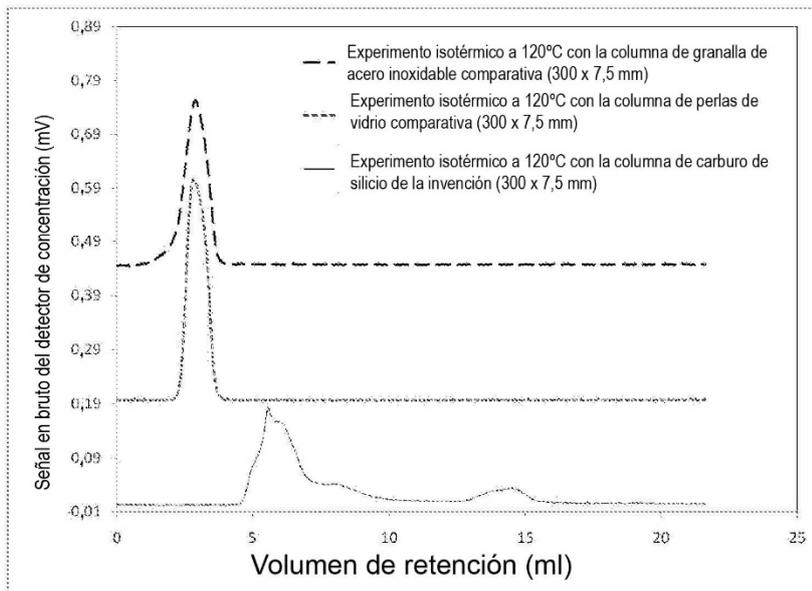


FIGURA 4

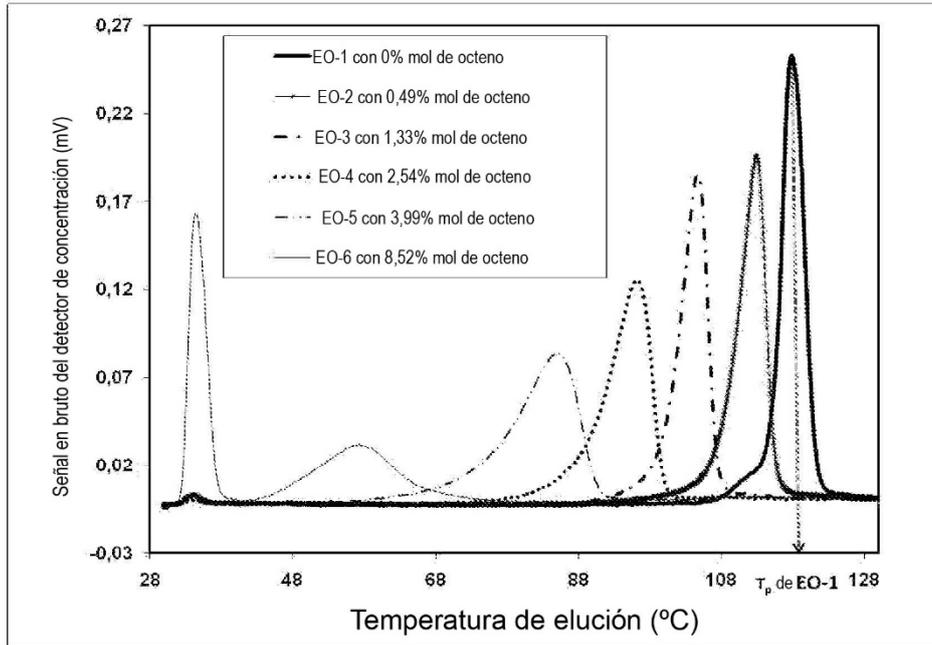


FIGURA 5

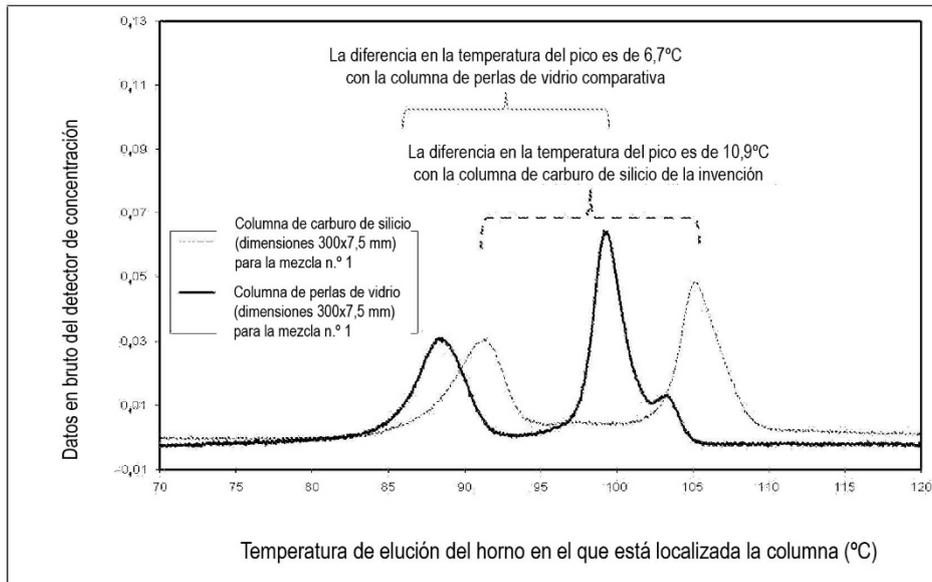


FIGURA 6

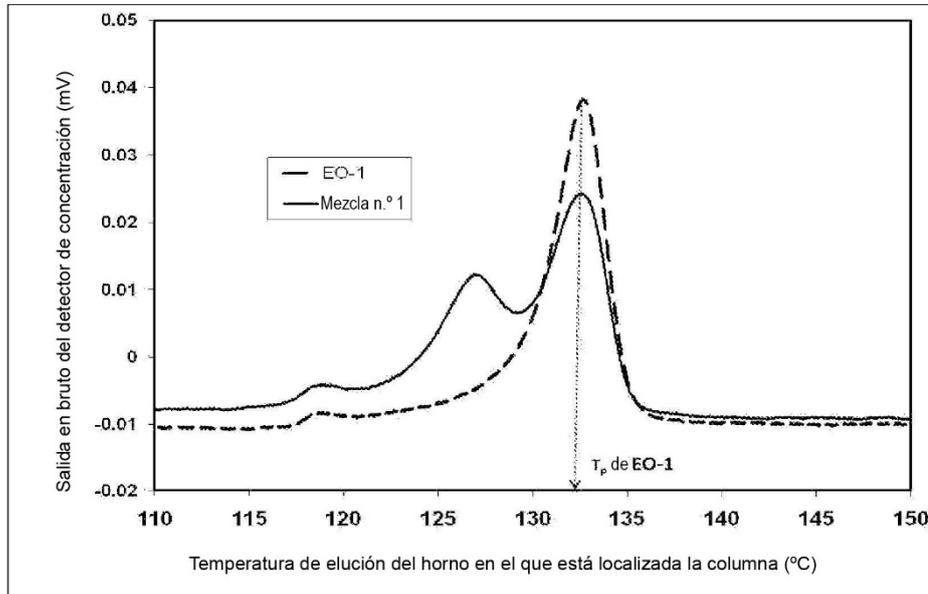


FIGURA 7

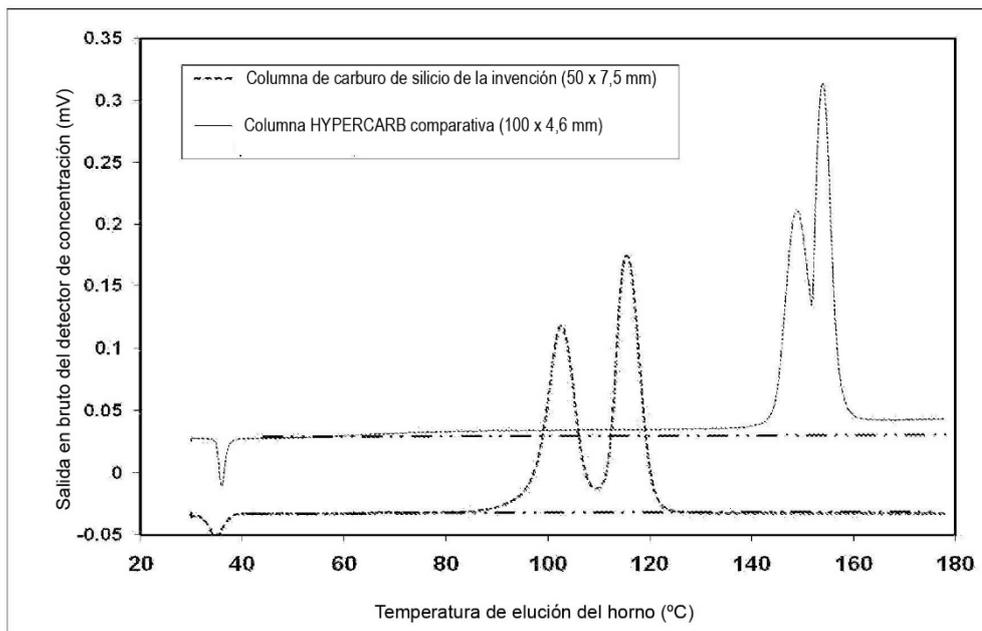
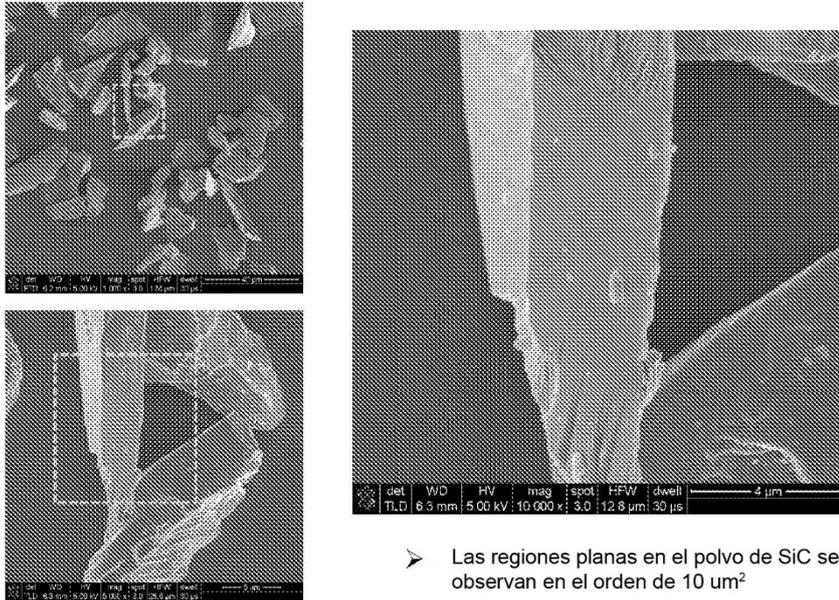


FIGURA 8

Microfotografías electrónicas secundarias de polvo de SiC



- Las regiones planas en el polvo de SiC se observan en el orden de  $10 \mu\text{m}^2$

FIGURA 9

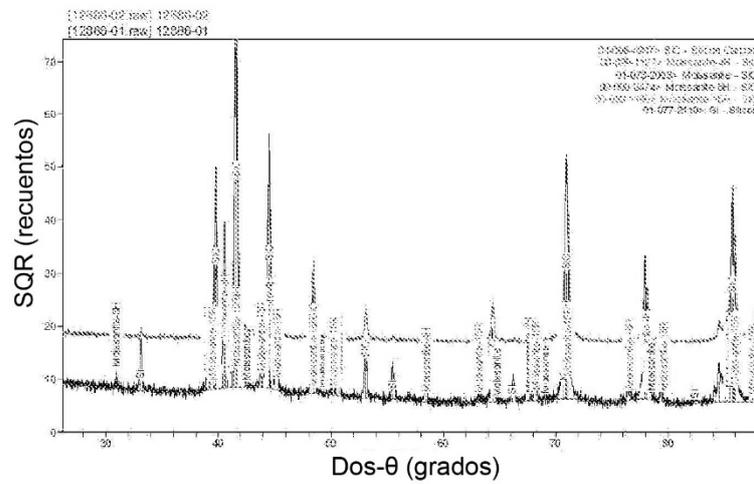


FIGURA 10