

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 322**

51 Int. Cl.:

G01N 30/88 (2006.01)
G01N 30/30 (2006.01)
G01N 30/54 (2006.01)
B01D 15/16 (2006.01)
B01D 15/34 (2006.01)
B01D 9/00 (2006.01)
G01N 30/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2016 PCT/US2016/049399**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17040473**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2016 E 16760897 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3344984**

54 Título: **Método para aumentar la resolución cromatográfica de polímeros a base de olefina con diferentes microestructuras**

30 Prioridad:

01.09.2015 US 201562212930 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CONG, RONGJUAN;
 PARROT, ALBERT y
 HOLLIS, CHERRY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 784 322 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

Método para aumentar la resolución cromatográfica de polímeros a base de olefina con diferentes microestructuras

Antecedentes de la invención

5 El contenido y la distribución del comonomero (CDC), también conocido como distribución de ramificación de cadena corta (DRCC), es uno de los parámetros clave que controlan las propiedades del polímero a base de olefina. Un análisis del CDC preciso y exacto es fundamental para el desarrollo de nuevos productos. En las técnicas actuales se usan técnicas basadas en cristalización (CEF, por ejemplo, véase Monrabal y Mayo et al., *Macromolecular Symposia*, 2012 y TREF) o basadas en la interacción (cromatografía de interacción de gradiente térmico a alta temperatura, HT-TGIC o una abreviatura corta como TGIC (por ejemplo, véase Cong y deGroot et al., *Macromolecules*, 2011, 44, 10 3062) para medir el CDC. Sin embargo, estas técnicas tienen los siguientes inconvenientes: resolución limitada, separación de una placa y coelución/cocrystalización.

15 El problema más desafiante en la CEF, y en todas las demás técnicas de separación basadas en la cristalización, es la coelución (por ejemplo, véase Alghyamah y Soares, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215, 465 y *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, 216, 38), lo que conduce a un error en los resultados de la DRCC. Por otro lado, la exactitud de la HT-TGIC de polímeros a base de olefinas se reduce debido a problemas de baja resolución y coelución. Estos desafíos hacen que la modelización exacta de la DRCC sea muy difícil de lograr. Por lo tanto, existe la necesidad de nuevas técnicas cromatográficas que mejoren la resolución y, por lo tanto, la exactitud, de un análisis del CDC (o de la DRCC). Esta necesidad ha sido satisfecha por la siguiente invención.

20 En la Patente Europea EP 2 008 701 se describe un método para separar polímeros a base de olefinas. En la Patente Europea EP 2 859 926 se describen fases estacionarias para su uso en métodos de HT-TGIC para separar muestras de polímeros.

Sumario de la invención

Se proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

25 La figura 1 representa un dibujo esquemático de montaje de la HT-TGIC.

La figura 2a representa un perfil esquemático de la temperatura frente al tiempo (después de inyectada la muestra en la columna) para un análisis comparativo.

La figura 2b representa un perfil esquemático de la temperatura frente al tiempo (después de la muestra inyectada en la fase estacionaria) para un análisis inventivo.

30 La figura 3 representa los perfiles de temperatura frente al tiempo (después de inyectada la muestra en la columna) de las etapas de enfriamiento, calentamiento y elución para un análisis inventivo (línea de puntos - varios ciclos) y un análisis comparativo (línea discontinua) para la muestra#1 y la muestra#2.

La figura 4 representa los cromatogramas brutos de HT-TGIC de la muestra#1 (salida directa del canal de medición del detector IR-5 (absorbancia) frente al tiempo de elución (min)).

35 La figura 5 representa los cromatogramas brutos de HT-TGIC de la muestra#2 (salida directa del canal de medición del detector IR-5 (absorbancia) frente al tiempo de elución (min)).

La figura 6 representa el cromatograma bruto de HT-TGIC de la muestra#1 medido usando una fase estacionaria de grafito de alta porosidad, siendo el número de ciclos cero y tres.

40 La figura 7 representa el cromatograma bruto de HT-TGIC de la muestra#2 medido usando una fase estacionaria de grafito de alta porosidad, siendo el número de ciclos cero y tres.

La figura 8a representa los cromatogramas de HT-TGIC de la muestra #1 (EO-A/EO-B = 50/50 peso:peso) con el análisis comparativo, que se superponen con los de los componentes poliméricos individuales.

45 La figura 8b representa los cromatogramas de HT-TGIC de la muestra-1 (EO-A/EO-B = 50/50 peso:peso), cuando el número total de ciclos es igual a 3, que se superponen con los de los componentes poliméricos individuales.

La figura 9a representa los cromatogramas de HT-TGIC de la muestra #2 (EO-A/EO-C = 50/50 peso:peso) con el análisis comparativo, que se superponen con los de los componentes poliméricos individuales.

50 La figura 9b representa los cromatogramas de HT-TGIC de la muestra #2 (EO-A/EO-C = 50/50 peso: peso), cuando el número total de ciclos es igual a 3, que se superponen con los de los componentes poliméricos individuales.

La figura 10 representa la distribución acumulativa del tamaño de poro en el intervalo de 1 a 0.003 micrómetros para una fase estacionaria de alta porosidad y una fase estacionaria de baja porosidad.

La figura 11 representa las velocidades de calentamiento y enfriamiento no lineales en un perfil esquemático de temperatura frente al tiempo (después de inyectada la muestra en la fase estacionaria) para un análisis inventivo.

5

Descripción detallada

Se ha descubierto que el uso de un perfil de gradiente térmico modulado, como se describe en la presente memoria, que cubre todo el intervalo de temperatura de adsorción, mejora drásticamente la resolución y la exactitud de una resolución cromatográfica de polímeros y/o fracciones poliméricas a base de olefinas y, por lo tanto, proporciona un análisis del CDC y/o de la DRCC más exacto. La mejora conduce a una mejora drástica en la caracterización de la microestructura de polímeros a base de olefinas en comparación con las técnicas actuales de CEF, TREF, HT-TGIC, fraccionamiento cruzado y TGIC-GPC consecutiva (TGIC-h-GPC).

10

Como se discutió anteriormente, se proporciona un método para aumentar el índice de resolución (IR) de un cromatograma y preferiblemente un cromatograma generado por HT-TGIC, generado a partir de una muestra polimérica que comprende al menos dos polímeros a base de olefinas de diferentes microestructuras y/o al menos dos fracciones de polímero a base de olefina de diferentes microestructuras;

15

comprendiendo dicho método al menos las siguientes etapas, y en donde se produce uno de A) o B) (aquí, n' representa el número de veces que se realiza la etapa d), seguido de la etapa e)):

20

A) $n' = 0$, y las etapas d) y e) a continuación se omiten, de modo que la etapa f) sigue a la etapa c) y en donde T_{30} es mayor que T_{10} ;

B) n' es un número entero mayor o igual que 1; las etapas d) y e) no se omiten y las etapas d) y e) se repiten para $n' > 1$ [es decir, para $n' = 1$, las etapas d) y e) no se omiten y para $n' > 1$, las etapas d) y e) no se omiten y las etapas d) y e) se repiten $n'-1$ veces antes de la etapa f)];

a1) disolver la muestra polimérica en al menos un disolvente para formar una disolución de polímero;

25

a2) inyectar al menos una porción de la disolución de polímero en una fase estacionaria a una temperatura T_{10} (en °C) y en donde no hay flujo de eluyente a través de la fase estacionaria;

30

b) establecer un caudal de eluyente constante (C_0) a través de la fase estacionaria, mientras se enfría simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad de enfriamiento VE_0 a una temperatura mínima T_{20} (en °C), donde $T_{20} < T_{10}$ y en donde el flujo del eluyente a través de la fase estacionaria se detiene a la temperatura T_{20} ;

35

c) cuando la temperatura alcanza T_{20} , opcionalmente mantener la temperatura T_{20} durante un tiempo t_{20} ; aumentar la temperatura de la fase estacionaria a T_{30} a una velocidad de calentamiento VC_0 , donde $T_{30} > T_{20}$, sin mantener flujo de eluyente a través de la fase estacionaria; y cuando la temperatura alcanza la temperatura T_{30} no mantener el caudal a través de la fase estacionaria un tiempo t_{30} y mantener la temperatura T_{30} durante el tiempo t_{30} ;

en donde para las etapas d) y e) a continuación, para cada valor n , donde n tiene un valor de 1 a n' , el caudal de eluyente de la etapa d) es C_n y en donde al menos una T_{3n} (para $n \geq 1$) es mayor que T_{10} ;

40

d) establecer un caudal de eluyente constante (C_n) a través de la fase estacionaria, mientras se enfría simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad VE_n , a una temperatura mínima T_{2n} , donde $T_{2n} < T_{3n-1}$ y en donde el flujo del eluyente a través de la fase estacionaria se detiene a la temperatura T_{2n} ;

45

e) cuando la temperatura alcanza T_{2n} , opcionalmente mantener la temperatura T_{2n} durante un tiempo t_{2n} ; aumentar la temperatura de la fase estacionaria a T_{3n} , a una velocidad de calentamiento VC_n , donde $T_{3n} > T_{2n}$, aunque sin mantener flujo de eluyente a través de la fase estacionaria y cuando la temperatura alcanza la temperatura T_{3n} , no mantener el caudal a través de la fase estacionaria durante un tiempo t_{3n} y mantener la temperatura de la fase estacionaria de T_{3n} durante el tiempo t_{3n} ;

50

f) establecer un caudal de eluyente constante (C_f) a través de la fase estacionaria, mientras se enfría simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad VE_f a una temperatura T_{2f} , y cuando la temperatura alcanza la temperatura T_{2f} , opcionalmente mantener la temperatura T_{2f} durante un tiempo t_{2f} ;

g) aumentar el caudal (C_e) del eluyente a través de la fase estacionaria a al menos 0.1 ml/min, aumentando la temperatura de la fase estacionaria a T_f ($T_f > T_{2f}$ y $T_f \geq T_{10}$) y eluir la muestra polimérica

de la fase estacionaria durante este aumento de temperatura y cuando la fase estacionaria alcanza la temperatura T_f , opcionalmente mantener la temperatura T_f durante un tiempo t_f y generar el cromatograma y

5 en donde el índice de resolución (IR) = $((RC - R_0)/R_0) \times 100$ y donde $IR > 0$ y en donde RC es la diferencia en los tiempos de elución de dos máximos de altura de pico en el cromatograma y

en donde R_0 es la diferencia en los tiempos de elución de los mismos dos máximos de altura de pico seleccionados para la determinación de la RC y en donde estos dos máximos de altura de pico están presentes en un cromatograma comparativo, generado en las mismas condiciones que el cromatograma para la RC, excepto que se usaron las siguientes etapas en el análisis:

10 c1) inyectar al menos una porción de la disolución de polímero en una fase estacionaria a una temperatura T_{10} (en °C) y en donde no fluye eluyente a través de la fase estacionaria;

15 c2) establecer un caudal de eluyente constante (C_0) a través de la fase estacionaria, enfriando simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad de enfriamiento VE_0 a una temperatura mínima T_{20} (en °C), donde $T_{20} < T_{10}$ y en donde el flujo del eluyente a través de la fase estacionaria se detiene a la temperatura T_{20} , opcionalmente manteniendo la temperatura T_{20} durante un período t_{20} ;

20 c3) aumentar el caudal (C_e) del eluyente a través de la fase estacionaria a una velocidad de al menos 0.1 ml/min aumentando la temperatura de la fase estacionaria a T_f ($T_f > T_{20}$ y $T_f \geq T_{10}$) y eluir la muestra polimérica de la fase estacionaria durante este aumento de temperatura y cuando la fase estacionaria alcanza la temperatura T_f opcionalmente mantener la temperatura de T_f durante un tiempo t_f y generar el cromatograma comparativo.

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

25 El aumento en el índice de resolución (IR) se indica mediante $RC > R_0$, en donde RC y R_0 se describieron anteriormente.

Cada temperatura, T_{10} , T_{20} , T_{30} , etc., es la temperatura de la fase estacionaria, que típicamente es la temperatura del aire del horno de convección, en el que se encuentra la fase estacionaria.

En la figura 1 se muestra un dibujo esquemático de ejemplo del montaje para un análisis inventivo.

30 En una realización, $n' \geq 1$, y para cada valor de n, donde n tiene un valor de 1 a n' , un VLTFE (calculado) satisface la siguiente ecuación B:

$$VLTFE_{calc.} = \frac{T_{10} - T_{20}}{VE_0} * C_0 + \left\{ \sum_{i=1}^{n'} \left[\frac{T_{3i} - T_{2i}}{VE_i} * C_i \right] \right\} + \frac{T_{3n} - T_{2f}}{VE_f} * C_f \quad (\text{Ec. B})$$

en donde i toma valores de 1 a n' ; VLTFE (calculado) es el volumen total de líquido calculado de la fase estacionaria (en unidades de «ml») y

35 en donde $VLTFE_{(calculado)} \leq VLTFE_{(medido)}$; en donde $VLTFE_{(medido)}$ es el volumen total de líquido medido de la fase estacionaria (en unidades de «ml»).

En una realización, $n' = 0$ y un VLTFE (calculado) satisface la siguiente ecuación A:

$$VLTFE_{calc.} = \frac{T_{10} - T_{20}}{VE_0} * C_0 + \frac{T_{30} - T_{2f}}{VE_f} * C_f \quad (\text{Ec. A}),$$

en donde VLTFE (calculado) es el volumen total de líquido calculado de la fase estacionaria (en unidades de «ml») y

40 en donde $VLTFE_{(calculado)} \leq VLTFE_{(medido)}$; en donde $VLTFE_{(medido)}$ es el volumen de líquido total medido de la fase estacionaria (en unidades de «ml»).

En una realización, $IR \geq 2\% \text{ o } \geq 3\% \text{ o } \geq 4\% \text{ o } \geq 5\% \text{ o } \geq 6\% \text{ o } \geq 7\% \text{ o } \geq 8\% \text{ o } \geq 9\% \text{ o } \geq 10\%$.

En una realización, $IR \geq 12\% \text{ o } \geq 13\% \text{ o } \geq 14\% \text{ o } \geq 15\% \text{ o } \geq 16\% \text{ o } \geq 17\% \text{ o } \geq 18\% \text{ o } \geq 19\% \text{ o } \geq 20\% \text{ o } \geq 21\% \text{ o } \geq 22\% \text{ o } \geq 23\% \text{ o } \geq 24\% \text{ o } \geq 25\% \text{ o } \geq 26\% \text{ o } \geq 27\% \text{ o } \geq 28\% \text{ o } \geq 29\%$.

45 En una realización, $IR \geq 30\% \text{ o } \geq 35\% \text{ o } \geq 40\% \text{ o } \geq 45\% \text{ o } \geq 50\% \text{ o } \geq 55\% \text{ o } \geq 60\% \text{ o } \geq 65\% \text{ o } \geq 70\% \text{ o } \geq 75\% \text{ o } \geq 80\% \text{ o } \geq 85\% \text{ o } \geq 90\% \text{ o } \geq 95\% \text{ o } \geq 100\%$.

ES 2 784 322 T3

En una realización, la fase estacionaria tiene una porosidad $\leq 25\%$ o $\leq 20\%$ o $\leq 19\%$ o $\leq 18\%$ o $\leq 17\%$ o $\leq 16\%$ o $\leq 15\%$ o $\leq 14\%$ o $\leq 13\%$ o $\leq 12\%$.

En una realización, la fase estacionaria tiene un área de poro total $\leq 10.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 9.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 8.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 7.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 6.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 5.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 4.0\text{ m}^2/\text{g}$.

- 5 En una realización, la fase estacionaria tiene una superficie específica BET $\leq 20.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 19.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 18.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 17.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 16.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 15.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 14.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 13.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 12.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 11.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 10.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 9.0\text{ m}^2/\text{g}$ o $\leq 8\text{ m}^2/\text{g}$.

En una realización, la fase estacionaria tiene un valor $D_{50} \leq 200\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 100\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 90\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 80\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 70\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 60\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 40\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 30\text{ }\mu\text{m}$ o $\leq 20\text{ }\mu\text{m}$.

- 10 En una realización, el material de soporte tiene $D_{50} \geq 2$ micrómetros o ≥ 5 micrómetros.

En una realización, el material de soporte tiene un $D_{50} < 28\text{ }\mu\text{m}$ o $< 25\text{ }\mu\text{m}$.

En una realización, el material de soporte tiene un D_{50} de 2 a 30 micrómetros, adicionalmente de 5 a 30 micrómetros, adicionalmente de 5 a 25 micrómetros.

En una realización, la fase estacionaria comprende carbono grafitico, sulfuro de molibdeno o carburo de silicio.

- 15 En una realización, n' es mayor que 0, adicionalmente mayor que 1, adicionalmente mayor que 2, adicionalmente mayor que 3.

En una realización, n' tiene un valor de 1 a 10 o de 1 a 8 o de 1 a 6.

En una realización, n' tiene un valor de 1 a 5 o de 1 a 4 o de 1 a 3 o de 1 a 2.

En una realización, el valor del IR aumenta a medida que aumenta n' .

- 20 En una realización, para la etapa b) y la etapa c2), VE_0 se selecciona entre los intervalos: de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $15.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $12.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $10.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $8.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En una realización, para la etapa b) y la etapa c2), VE_0 se selecciona entre los intervalos: de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $15.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $12.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $10.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $8.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

- 25 En una realización, para la etapa c), VC_0 se selecciona entre los intervalos: de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En una realización, para la etapa c), $t_{30} \geq 1.0$ minuto, adicionalmente ≥ 2.0 minutos, adicionalmente ≥ 3.0 minutos, adicionalmente ≥ 4.0 minutos, adicionalmente ≥ 5.0 minutos, adicionalmente ≥ 6.0 minutos, adicionalmente ≥ 7.0 minutos, adicionalmente ≥ 8.0 minutos, adicionalmente ≥ 9.0 minutos, adicionalmente ≥ 10 minutos.

- 30 En una realización, para la etapa d), VE_n se selecciona entre los valores de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $15.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $10.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En una realización, para la etapa d), VE_n se selecciona entre los valores de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $15.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $10.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ o de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

- 35 En una realización, para la etapa e), VC_n tiene un valor de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En una realización, para la etapa e), $t_{3n} \geq 1.0$ minuto, adicionalmente ≥ 2.0 minutos, adicionalmente ≥ 3.0 minutos, adicionalmente ≥ 4.0 minutos, adicionalmente ≥ 5.0 minutos, adicionalmente ≥ 6.0 minutos, adicionalmente ≥ 7.0 minutos, adicionalmente ≥ 8.0 minutos, adicionalmente ≥ 9.0 minutos, adicionalmente ≥ 10 minutos.

- 40 En una realización, para la etapa f), VE_f se selecciona del intervalo de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $4.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $3.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En una realización, para la etapa f), VE_f se selecciona del intervalo de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $5.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $4.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, adicionalmente de $1.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $3.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En una realización, para la etapa f), $t_{2f} \geq 1.0$ minuto, adicionalmente ≥ 2.0 minutos.

- 45 En una realización, para la etapa f), $t_{2f} \leq 100$ minutos, adicionalmente ≤ 50 minutos, adicionalmente ≤ 20 minutos, adicionalmente ≤ 10 minutos.

En una realización, al menos dos polímeros a base de olefinas tienen diferentes distribuciones de ramificación de cadena corta y/o al menos dos fracciones de polímeros a base de olefinas tienen diferentes distribuciones de ramificación de cadena corta.

5 En una realización, la muestra polimérica comprende al menos dos polímeros a base de olefinas que tienen diferentes distribuciones de ramificación de cadena corta.

En una realización, la muestra polimérica comprende al menos dos fracciones de polímero a base de olefina que tienen diferentes distribuciones de ramificación de cadena corta.

10 En una realización, la muestra polimérica comprende al menos dos polímeros a base de olefinas y en donde cada polímero a base de olefinas se selecciona independientemente de lo siguiente: un polímero a base de etileno o un polímero a base de propileno. Los dos polímeros se preparan usando diferentes sistemas catalíticos y/o diferentes condiciones de polimerización (por ejemplo, temperatura, presión, niveles de monómero y/o nivel de hidrógeno). Por ejemplo, mezclas de polímeros *in situ* y mezclas de polímeros posteriores al reactor.

15 En una realización, la muestra polimérica comprende al menos dos polímeros a base de olefinas y en donde cada polímero a base de olefinas se selecciona independientemente de lo siguiente: un interpolímero de etileno/ α -olefina, un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno.

En una realización, la muestra polimérica comprende al menos dos polímeros a base de olefinas y en donde cada polímero a base de olefinas se selecciona independientemente de lo siguiente: un copolímero de etileno/ α -olefina, un copolímero de propileno/ α -olefina o un copolímero de propileno/etileno.

20 En una realización, la muestra polimérica comprende al menos dos fracciones de polímero a base de olefina y en donde cada fracción de polímero a base de olefina se selecciona independientemente de lo siguiente: una fracción de polímero a base de etileno o una fracción de polímero a base de propileno. Una fracción de polímero se refiere a una porción de un polímero polimerizado que tiene una microestructura diferente, por ejemplo, diferente densidad, diferente cantidad de comonómero y/o una diferencia no continua en el peso molecular, en comparación con otra porción del polímero, y donde el polímero se prepara usando un sistema de catalizador y un conjunto de condiciones de polimerización. Por ejemplo, un polímero polimerizado usando un sistema de catalizador Ziegler-Natta, que tiene una fracción de alta densidad y una fracción de baja densidad, según lo determinado por TREF (fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura).

25 En una realización, la muestra polimérica comprende al menos dos fracciones de polímero a base de olefina y en donde cada fracción de polímero a base de olefina se selecciona independientemente entre lo siguiente: una fracción de interpolímero de etileno/ α -olefina, una fracción de interpolímero de propileno/ α -olefina o una fracción de interpolímero de propileno/etileno.

30 En una realización, la muestra polimérica comprende al menos dos fracciones de polímero a base de olefina y en donde cada fracción de polímero a base de olefina se selecciona independientemente entre lo siguiente: una fracción de copolímero de etileno/ α -olefina, una fracción de copolímero de propileno/ α -olefina o una fracción de copolímero de propileno/etileno.

35 En una realización, el cromatograma se genera usando un análisis de cromatografía a base de interactividad, por ejemplo, una cromatografía interactiva de temperatura.

En una realización, el cromatograma se genera usando HT-TGIC.

40 En una realización, cada polímero a base de olefina, independientemente, tiene una densidad de 0.850 g/cm³ a 0.980 g/cm³ o de 0.860 g/cm³ a 0.960 g/cm³ o de 0.870 g/cm³ a 0.940 g/cm³.

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

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

50 En una realización, el líquido que fluye a través del material de soporte es un eluyente fuerte. Los ejemplos de eluyentes fuertes incluyen, entre otros, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno y tetracloroetileno.

En una realización, el líquido que fluye a través del material de soporte es un eluyente débil. Los ejemplos de eluyente débil incluyen, entre otros, decanol, difenil éter y decano.

5 En una realización, el líquido que fluye a través del material de soporte es una mezcla de un eluyente fuerte y un eluyente débil. Los ejemplos de eluyente débil incluyen, entre otros, decanol/1,2,4-triclorobenceno, difenil éter/1,2-diclorobenceno, decano/1,2-diclorobenceno.

En una realización, la muestra polimérica tiene una concentración en la disolución mayor que 0.1 miligramos de polímero por mililitro de disolución. En una realización adicional, el polímero es un polímero a base de olefina.

Se puede usar un método inventivo en una escala preparativa, donde se fracciona una gran cantidad de polímero (en términos de gramos, kilogramos) de acuerdo con su CDC.

10 En una realización, también se proporciona una producción de polímero a escala preparativa que comprende un método inventivo descrito en la presente memoria.

15 Un método inventivo se puede acoplar, dentro o fuera de línea, con otros métodos analíticos. Por ejemplo, el efluente de una columna SEC que contiene un copolímero de un tamaño molecular seleccionado se puede analizar mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF, en inglés), fraccionamiento por elución y cristalización (CEF, en inglés), gradiente de disolvente de HTLC (Patente Estadounidense US 8,076,147) o cromatografía interactiva de gradiente térmico (TGIC, en inglés) para determinar la relación de comonomero de los tamaños moleculares seleccionados. Véase también Roy et al., «Development of Comprehensive Two-Dimensional High Temperature Liquid Chromatography x Gel Permeation Chromatography for Characterization of Polyolefins», *Macromolecules*, (2010), 43, 3710-3720; Gillespie et al., Apparatus and Method for Polymer Characterization, Patente Estadounidense US2008/0166817A1.

20 Los expertos en la materia pueden usar velocidades de calentamiento y enfriamiento no lineales en los métodos descritos en la presente memoria. Los expertos en la materia pueden usar un caudal no lineal en cualquiera de las etapas de calentamiento y enfriamiento en los métodos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, véase la figura 11.

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

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

Polímeros a base de olefinas y fracciones de polímeros a base de olefinas

30 En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina es, independientemente, un polímero o fracción de polímero a base de etileno.

En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina es, independientemente, un interpolímero o fracción de interpolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10 y se selecciona preferiblemente de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

35 En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina es, independientemente, un copolímero o fracción de copolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10 y se selecciona preferiblemente de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina es, independientemente, un polímero o fracción de polímero a base de propileno.

40 En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina es, independientemente, un interpolímero o una fracción de interpolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina C4-C10 y se selecciona preferiblemente de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

45 En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina es, independientemente, un copolímero o fracción de copolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina C4-C10 y se selecciona preferiblemente de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina es, independientemente, un interpolímero o fracción de interpolímero de propileno/etileno.

En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina es, independientemente, un copolímero o fracción de copolímero de propileno/etileno.

50 En una realización, cada polímero, o fracción de polímero, a base de olefina, independientemente, tiene una densidad menor o igual que 0.980 g/cm³ o menor o igual que 0.970 g/cm³ o menor o igual que 0.960 g/cm³.

En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina, independientemente, tiene una densidad menor o igual que 0.940 g/cm³ o menor o igual que 0.930 g/cm³ o menor o igual que 0.920 g/cm³.

En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina, independientemente, tiene una densidad menor o igual que 0.910 g/cm³ o menor o igual que 0.900 g/cm³ o menor o igual que 0.890 g/cm³.

- 5 En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina, independientemente, tiene una densidad mayor o igual que 0.850 g/cm³ o mayor o igual que 0.860 g/cm³ o mayor o igual que 0.870 g/cm³.

En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina, independientemente, tiene una densidad de 0.850 g/cm³ a 0.980 g/cm³ o de 0.860 g/cm³ a 0.960 g/cm³ o de 0.870 g/cm³ a 0.940 g/cm³.

- 10 En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina, independientemente, comprende de 2 % en moles a 29 % en moles de una alfa-olefina, según lo determinado por RMN de ¹³C. Las alfa-olefinas preferidas se analizaron anteriormente.

En una realización, cada polímero o fracción de polímero a base de olefina, independientemente, comprende de 5 % en moles a 9 % en moles de una alfa-olefina, según lo determinado por RMN de ¹³C. Las alfa-olefinas preferidas se analizaron anteriormente.

- 15 Los polímeros a base de olefina incluyen, entre otros, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polímeros lineales heterogéneamente ramificados (incluyen polímeros polimerizados Ziegler-Natta, como LLDPE, e incluyen productos como polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) DOWLEX disponible de The Dow Chemical Company), polímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado (como plastómeros de poliolefina AFFINITY y elastómeros de poliolefina ENGAGE, ambos disponibles en The Dow Chemical Company), polímeros
20 lineales homogéneamente ramificados (como polímeros EXACT disponibles de ExxonMobil) y copolímeros multibloque de olefinas (como los copolímeros de bloque de olefinas INFUSE disponibles en The Dow Chemical Company).

Los polímeros a base de olefinas también incluyen homopolímeros de polipropileno, copolímeros a base de propileno de impacto y copolímeros aleatorios a base de propileno.

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

Una fracción de polímero a base de olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Definiciones

- 30 A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y los porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta descripción.

- 35 El término «ramificación de cadena corta», como se usa en la presente memoria, se refiere a los grupos laterales unidos químicamente a la cadena principal del polímero, creado por copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, propileno, buteno, hexeno, octeno y dodeceno. Cada ramificación de cadena corta resulta de la incorporación de uno de tales monómeros en la cadena principal del polímero.

El término «distribución de ramificación de cadena corta» y términos similares, como se usan en la presente memoria, se refieren a la distribución de ramificaciones de cadena corta dentro de las moléculas de polímero de un polímero.

- 40 El término «microestructura polimérica» y términos similares a «microestructura», como se usan en la presente memoria, se refieren a las estructuras monoméricas de las moléculas poliméricas que constituyen un polímero. Típicamente, microestructura se refiere a la cantidad y a la distribución de ramificaciones de cadena corta debido a la incorporación de comonómero (por ejemplo, monómero etilénicamente insaturado) en las cadenas de polímero en crecimiento del polímero. La cantidad de comonómero incorporado típicamente influye en la densidad del polímero final. Así, típicamente, los polímeros que contienen los mismos tipos de monómero y comonómero, pero de diferentes
45 densidades, tienen diferentes microestructuras de polímero. También, los polímeros preparados con diferentes catalizadores típicamente tienen diferentes microestructuras de polímeros.

- 50 El término «altura máxima de pico» y términos similares, como se usan en la presente memoria en referencia a un cromatograma, se refieren al tiempo de elución o al volumen de retención en el que se observa un máximo local en la señal de concentración (intensidad). Cada máximo local típicamente designa un «pico» separado o un hombro de pico.

El término «fracción de polímero a base de olefina» y términos similares, como se usan en la presente memoria, se refieren a una porción de un polímero que tiene una microestructura polimérica diferente y que típicamente se ha preparado usando un catalizador diferente y/o en diferentes condiciones de polimerización o una porción de un

polímero que se ha aislado de la masa del polímero.

Los términos «HT-TGIC» y «TGIC», como se usan en la presente memoria, se refieren al cromatograma de interacción con gradiente térmico y alta temperatura (por ejemplo, véase Cong, et al., *Macromolecules*, 11, 44 (8), 3062).

5 El término «CEF», como se usa en la presente memoria, se refiere al fraccionamiento por elución y cristalización (por ejemplo, véase Monrabal, et al., *Macromol. Symp.* 2007, 257, 71).

El término «TREF», como se usa en la presente memoria, se refiere al fraccionamiento por elución por aumento de temperatura (por ejemplo, véase Wild et al., *Journal of Polymer Science*, Ed., Poly. Phys., vol. 20, p. 441 (1982)).

10 El término «cromatograma» y términos similares, como se usan en la presente memoria, se refieren a un perfil generado durante la separación de una muestra polimérica en fracciones de polímero y que muestra una intensidad (típicamente, una absorbancia infrarroja correspondiente a la concentración de la fracción de polímero) como una función del tiempo de elución o del volumen de elución o de la temperatura de elución.

El término «fraccionamiento y fraccionar», como se usa en la presente memoria, se refiere a separar componentes en una muestra polimérica de acuerdo con sus propiedades moleculares, tales como tamaño y/o contenido de monómero o composición química.

15 El término «tiempo de retención» o «tiempo de elución», como se usa en la presente memoria, se refiere al tiempo al que una fracción de polímero eluye de una columna o columnas de separación.

El término «volumen de retención o volumen de elución», como se usa en la presente memoria, se refiere al volumen de eluyente eluido de la(s) columna(s) de separación. El volumen = caudal × tiempo de elución.

20 El término «fase estacionaria», como se usa en la presente memoria, se refiere a un material que existe en la corriente de fluido como forma sólida en un procedimiento cromatográfico.

El término «disolvente», como se usa en la presente memoria, se refiere a una sustancia capaz de disolver a otra sustancia (soluto).

25 El término «eluyente», como se usa en la presente memoria, se refiere a un disolvente o una mezcla de dos o más disolventes usados en un procedimiento cromatográfico para mover, o eluir, una o más sustancias de un material de soporte estacionario.

30 El término «polímero», como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca, por lo tanto, el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero) y el término interpolímero como se define de ahora en adelante. Pueden incorporarse cantidades traza de impurezas, por ejemplo, residuos de catalizador, al polímero y/o dentro del polímero.

35 El término «interpolímero», como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término «polímero a base de olefina», como se usa en la presente memoria, 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.

40 El término «polímero a base de etileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, al menos un comonómero.

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

45 El término «copolímero a base de etileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y un comonómero, como los únicos dos tipos de monómero.

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

El término «copolímero de etileno/ α -olefina», como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que

comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y una α -olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.

El término «homopolímero de polietileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende solo monómero de etileno polimerizado.

- 5 El término «polímero a base de propileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, al menos un comonómero.

10 El término «interpolímero a base de propileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos un comonómero.

El término «copolímero a base de propileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y un comonómero, como los únicos dos tipos de monómeros.

15 El término «interpolímero de propileno/ α -olefina», como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α -olefina.

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

20 El término «interpolímero de propileno/etileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y al menos etileno.

25 El término «copolímero de propileno/etileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y etileno como los dos únicos tipos de monómero.

El término «composición», como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

30 El término «cromatografía multidimensional», como se usa en la presente memoria, se refiere al acoplamiento de múltiples mecanismos de separación (por ejemplo, véase J. C. Giddings (1990), «Use of multiple dimensions in analytical separations», en Ed., Hernan Cortes, *Multidimensional chromatography: techniques and applications* (1ª ed. pp. 1), Nueva York, NY: Marcel Dekker, Inc.).

35 El término «ciclo», como se usa en la presente memoria, en referencia al perfil de temperatura frente al tiempo, para un método cromatográfico descrito en la presente memoria, se refiere a un aumento en la temperatura de la fase estacionaria, seguido de una disminución en la temperatura de la fase estacionaria; en la presente memoria ciclo = $n' + 1$. No hay ciclo para el análisis comparativo (ciclo = 0).

40 Los términos «que comprende», «que incluye», «que tiene» y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicionales, independientemente de si el mismo se describe específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término «que comprende» pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicionales, ya sean poliméricos o no, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término «que consiste esencialmente en» excluye del alcance de cualquier citación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para la operabilidad. El término «que consiste en» excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delineado o listado.

45 **Métodos de ensayo**

Distribución del tamaño de partícula (D_{50} , D_{10} , D_{90})

50 La distribución del tamaño de partícula se mide con un dimensionador de partículas ópticas ACCUSIZER 780 (Particle Size System, Florida, EE. UU.) y usa el principio de tamaño de partícula óptica único (SPOS, en inglés) para contar y dimensionar partículas, una cada vez, eliminando, así, las partículas perdidas y proporcionando la información exacta sobre el tamaño de partícula y el recuento. El sistema de iluminación/detección, en el sensor, está diseñado para proporcionar un aumento monotónico en la altura del pulso al aumentar el diámetro de las partículas. La curva de calibración estándar se obtiene midiendo una serie de muestras de látex de poliestireno estándar a partir de estándares monodispersos trazables NIST (Duke). El procedimiento detallado para la calibración se puede encontrar en el manual

de operación proporcionado por el sistema dimensionador de partículas. Una distribución de tamaño de partícula (PSD, por sus siglas en inglés) se construye contando una gran cantidad de partículas (al menos 55 000 partículas). La muestra (partículas) se suspende en metanol (grado HPLC; otros disolventes adecuados incluyen aceite mineral o aceite de silicona), en una concentración suficientemente baja, para evitar el recuento de coincidencias (dos partículas en la zona de detección) de acuerdo con el procedimiento de operación proporcionado por el sistema dimensionador de partículas.

D_{50} , D_{10} y D_{90} , cada uno en una base en volumen, se calculan mediante el *software* de ACCUSIZER 780. Otros disolventes adecuados incluyen TCB (grado HPLC) y ODCB (grado HPLC). La mediana del diámetro (D_{50} , típicamente en micrómetros) se define como el diámetro de partícula donde la mitad de la distribución de masa (distribución de volumen) reside por encima de este punto y la mitad reside por debajo de este punto. D_{10} se define como el diámetro de partícula donde el 10 % de la masa se encuentra por debajo de este punto (D_{10}). D_{90} se define como el diámetro de partícula tal que el 90 por ciento de la masa se encuentra por debajo de este punto (D_{90}).

Densidad

Las muestras se preparan de acuerdo con ASTM D 1928. Las mediciones se realizan en el espacio de una hora desde el prensado de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Índice de fusión

Índice de fusión, IF, I_2 o I_2 , se mide de acuerdo con ASTM D 1238, condición 190 °C/2.16 kg, y se indica en gramos eluidos por 10 minutos. El índice de fusión « I_{10} o I_{10} » se mide de acuerdo con ASTM D 1238, condición 190 °C/10 kg y se indica en gramos eluidos por 10 minutos. Para los polímeros a base de propileno, el caudal de masa fundida (CMF) se mide de acuerdo con ASTM D-1238, condición 230 °C/2.16 kg.

Cromatografía de permeación en gel

El sistema cromatográfico consiste en un Polymer Laboratories Modelo PL-210 (Agilent) o Polymer Laboratories Modelo PL-220 (Agilent) o PolymerChar HT GPC (España). Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140 °C. Tres columnas B mixtas de Polymer Laboratories de 10 μ m se usan con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan en una concentración de «0.1 g de polímero» en «50 ml de disolvente» o «16 mg de polímero en 8 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 «100 microlitros» y el caudal es de «1,0 ml/min». La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con veintidós estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular adquiridos en Polymer Laboratories. El peso molecular (MP) de los estándares varía de 580 g/mol a 8 400 000 g/mol y los estándares están contenidos en seis mezclas de «cóctel». Cada mezcla estándar tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Los estándares se adquieren en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los estándares de poliestireno se preparan a razón de «0.001 g en 20 ml de disolvente» para pesos moleculares mayores o iguales que 1 000 000 g/mol y a razón de «0.005 g en 20 ml de disolvente» para pesos moleculares menores que 1 000 000 g/mol.

Los pesos moleculares de pico estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la ecuación 1:

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

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0.4316 y B es igual a 1.0 (T. Williams e I. M. Ward, *Polym. Letters*, 6, 621-624 (1968)). Se determina un polinomio de tercer orden para construir la calibración logarítmica del peso molecular en función del volumen de elución. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el *software* VISCOTEK TriSEC versión 3.0 para el instrumento Agilent GPC o el *software* GPCOne para el instrumento PolymerChar GPC.

Cromatografía de interacción con gradiente térmico a alta temperatura

La medición por HT-TGIC (o TGIC) usa un instrumento comercial de fraccionamiento de elución y cristalización (CEF) (Polymer Char, España) para realizar la medición de cromatografía de interacción de gradiente térmico a alta temperatura (HT-TGIC o TGIC) (Cong, et al., *Macromolecules*, 2011, 44 (8), 3062-3072). El instrumento de CEF está equipado con un detector IR-5 (como el que se vende comercialmente en PolymerChar, España), un viscosímetro de dos capilares (PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz de dos ángulos modelo 2040 (como los que se venden comercialmente en Agilent). Se obtienen orto-diclorobenceno (ODCB, 99 % de grado anhidro) y gel de sílice 40 (tamaño de partícula 0.2-0.5 mm) (tal como está disponible comercialmente en EMD Chemicals). El gel de sílice se seca en un horno de vacío a 160 °C durante al menos dos horas antes de su uso. El ODCB se purga con nitrógeno seco (N_2) durante una hora antes de su uso. El nitrógeno seco se obtiene haciendo pasar nitrógeno a <620 kPa (90 psig) sobre $CaCO_3$ seco y tamices moleculares de 5 Å. El ODCB se seca adicionalmente agregando cinco gramos de sílice seca a dos litros de ODCB o bombeando el ODCB a través de una columna o columnas empaquetadas con sílice seca a razón de 0.1 ml/min a 2.0 ml/min. El ODCB seco se denomina de ahora en adelante «ODCB-m». De lo contrario, se prepara una disolución de muestra, usando el muestreador automático, disolviendo

una muestra polimérica en ODCB-m, con 4 mg/ml (32 mg de muestra en 8 ml de ODCB-m), con agitación, a 160 °C durante 120 min. Los datos de TGIC se procesaron en una plataforma de *software* «GPC One» de PolymerChar (España). El cromatograma bruto se obtuvo exportando con el *software* GPCOne. Fase estacionaria: a) alta porosidad: columna HYPERCARB™ de 7 µm (de Thermofish Scientific); b) grafito de baja porosidad (de Superior Graphite Co. (EE. UU.)) con las características enumeradas en la tabla 6 (véase la sección experimental). Las condiciones experimentales detalladas se enumeran en la tabla 1 y en la tabla 4.

Preparación de la columna: fase estacionaria de baja porosidad

Hardware para columnas de empaquetamiento - HT-TGIC

La columna de acero inoxidable, la frita y los accesorios finales de la columna se obtuvieron en Agilent Technologies (anteriormente PolymerLab Inc.). Se usó una bomba de cromatografía líquida de Agilent modelo 1100 para el método de empaquetamiento de la suspensión. TCB (1,2,4-triclorobenceno) fue el medio de la suspensión. Se construyó un depósito de empaquetamiento de la suspensión de tubos de acero inoxidable con un diámetro interno de «0.46 cm» con accesorios finales Valco. El depósito tenía 100 mm de longitud. Se usó una unión de tubo estándar de 6 mm (¼ pulgada) de diámetro exterior para conectar el depósito de empaquetamiento a la columna analítica vacía.

Metodologías para columnas de empaquetamiento

1. Columnas empaquetadas que exhiben buenas propiedades de transferencia de masa, incluida una baja contrapresión en condiciones de funcionamiento estándar de flujo y temperatura, baja sensibilidad al choque por condiciones abruptamente cambiantes y falta de canales y espacios vacíos.

2. Columnas empaquetadas que tienen suficiente volumen de líquido interno para permitir el estudio del efecto del enfriamiento dinámico en la resolución de los componentes. El enfriamiento dinámico es un procedimiento de uso de flujo lento durante el procedimiento de enfriamiento de CEF y HT-TGIC (Monrabal et al., *Macromol. Symp.* 257, 71-79 (2007) y Cong, et al., *Macromolecules*, 11, 44 (8), 3062)).

Las metodologías de preparación de la(s) columna(s) de baja porosidad primero usan (1) empaquetamiento en seco usando el método de golpear y llenar, en el cual el material agregado se asienta golpeando la columna o usando una herramienta vibradora eléctrica seguido de (2) método de empaquetamiento de la suspensión, en que se usa una suspensión del sustrato donde la suspensión se bombea a la columna en condiciones de flujo (Striegel, Yau, et al., *Modern size exclusion liquid chromatography*, Wiley, la 2ª edición, capítulo 6).

Para el método simple de golpear y llenar, la columna se suspende verticalmente. El sustrato se agrega en pequeños incrementos a través de un embudo, mientras la columna se golpea o se hace vibrar para asentar el sustrato. Cuando el sustrato está nivelado con el extremo de la columna, se agrega el accesorio del extremo y la columna se aprieta. Es una práctica estándar acondicionar las columnas antes de su uso e inspeccionar el lecho en busca de asentamientos o vacíos. Si se encuentran vacíos, se agrega más empaquetamiento para nivelar el extremo de la columna.

Para el método de empaquetamiento de la suspensión, los materiales del sustrato se añadieron en seco a la columna vacía. El depósito y la columna con el accesorio del extremo se ensamblan después y se conectan a la bomba Agilent. Se bombea TCB hacia arriba, con un flujo de 1 ml/min, a través del depósito, hasta que el aire se desplaza de la columna. El flujo se detiene momentáneamente, la columna y el depósito se invierten después a una posición de flujo descendente. Se bombea TCB a razón de 3 ml/min a 5 ml/min a través de la columna durante al menos veinte minutos o hasta que la presión del sistema alcanza 17 MPa (2500 psig). La columna se desconecta del depósito de empaquetamiento y cualquier exceso de empaquetamiento en el extremo de la columna se retira con un raspador de cuchilla plana para proporcionar un nivel uniforme con el extremo del tubo. El accesorio del extremo se aprieta en su lugar y la columna está lista para el acondicionamiento.

Acondicionamiento de la columna

La columna recién empaquetada se instala en el instrumento HT-TGIC y el flujo se establece en 0.1 ml/min a temperatura ambiente. Dependiendo del material y de la eficiencia con que se empaqueta, la contrapresión en este punto suele ser de 0.2 MPa a 1 MPa (2 bar a 10 bar). El flujo se incrementa en etapas de 0.1 ml/min, permitiendo que la presión se establezca entre cada aumento, hasta 0.7 ml/min o 1.0 ml/min. La temperatura de la columna se incrementa a 60 °C y luego se usa un gradiente de temperatura lineal para calentar la columna, bajo flujo, a 140 °C a 10 °C/min. Esta temperatura final se mantiene durante 20 minutos y luego la columna se enfría a 10 °C/min a 100 °C, y se declara lista para el ensayo.

Porosimetría de mercurio para la distribución del tamaño de poro y la porosidad

La distribución del tamaño de poro se obtuvo por porosimetría de mercurio. El análisis de porosimetría de mercurio se realizó en un Micromeritics Autopore IV 9520, disponible de Micromeritics. Las muestras se secaron a 110 °C durante 2 horas y luego se desgasificaron mecánicamente, mientras estaban al vacío, antes del análisis, para eliminar cualquier especie adsorbida físicamente (es decir, humedad) de la superficie de la muestra.

Las condiciones de ensayo incluyeron una presión de llenado de Hg de 3.4 kPa (0.50 psia), un ángulo de contacto de Hg de 130°, una tensión superficial de Hg de 0.5 N/m (485 din/cm), una densidad de Hg de 13.53 g/ml, 30 minutos de tiempo de evacuación, un penetrómetro de gran calibre (tipo de polvo: 1.131 de volumen del eje) con bulbo de 5 cm³, 30 segundos de tiempo de equilibrio, tabla de presión de 92 puntos (75 puntos de presión de intrusión más 17 de extrusión) y evacuación mecánica <50 μm Hg. El punto de cruce de baja a alta presión se recogió a aproximadamente 39 psia (4.6 μm). La tabla de presión usada se generó para permitir una distribución de presiones incluso incremental, en una escala logarítmica, de 0.06 μm a 7077 μm (0.5 psia a 60 000 psia) y se usó para detectar el tamaño de poro en un intervalo de 0.003 μm a 400 μm de diámetro. El mercurio fue forzado a poros cada vez más pequeños a medida que la presión se incrementaba gradualmente, desde un vacío, hasta un máximo de casi 7077 μm (60 000 psia). Para verificar que el instrumento funcionaba correctamente se analizó un material de referencia de sílice y alúmina (lote de Micromeritics A-501-46). La mediana del diámetro de poro (volumen) indicado de la muestra de referencia fue de 0.0072 μm ± 0.0005 μm. El Autopore indicó que la mediana del diámetro de poro (volumen) del material de referencia era 0.0071 μm.

La porosidad se calculó excluyendo la intrusión entre partículas usando el *software* de procesamiento de datos equipado con Micromeritics Autopore IV 9520. La densidad estructural se calculó después de que el volumen de todos los poros mayores que aproximadamente 0.003 μm se hubiese excluido del volumen presumiblemente ocupado por el material.

Adsorción/desorción de nitrógeno (BET)

El análisis de adsorción/desorción de nitrógeno se realizó en un instrumento de porosimetría y superficie específica acelerada de Micromeritics (ASAP 2405). Las muestras se gasificaron a 200 °C durante aproximadamente 24 horas, con vacío, antes del análisis. Se usaron aproximadamente 0.5 gramos de la muestra «tal como se recibió» para el análisis.

Típicamente, las superficies específicas BET se logran con una precisión de DER (desviación estándar relativa) <3 %. El instrumento empleó un método estático (volumétrico) de dosificación de muestras y midió la cantidad de gas (nitrógeno) que podía adsorberse físicamente en un sólido a la temperatura de nitrógeno líquido. Para la medición multipunto de BET, el volumen de absorción de nitrógeno se midió en puntos de presión relativa preseleccionados, a temperatura constante. La presión relativa fue la relación de la presión de nitrógeno aplicada a la presión de vapor de nitrógeno a la temperatura de análisis de 77 K. Se detectaron tamaños de poro de aproximadamente 17 a 3000 Angstroms de diámetro por este método.

Las condiciones de ensayo para las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno incluyeron un intervalo de equilibrio de 15 segundos, una tabla de presión de 97 puntos (40 puntos de adsorción, 40 puntos de desorción, superficie específica BET multipunto, 20 puntos de microporo y volumen de poro total de 1 punto), una tolerancia del 5 %/5 mmHg P/Po y un intervalo de 120 min de Po. La porosidad (%) es la relación del volumen de los poros en los que el mercurio puede penetrar, a la presión aplicada, con el volumen total ocupado por la cantidad determinada del sólido.

El cálculo de BET se realizó usando el *software* de procesamiento de datos equipado con el instrumento de porosimetría y superficie específica acelerada Micromeritics (ASAP 2405).

Medición del VLTFE

La columna de separación llena con disolvente (TCB) se pesó a temperatura ambiente (w1, g). A continuación, el empaquetamiento se vació de la columna y se secó a vacío hasta un peso constante (w2, g). La columna vacía se secó y se pesó (w3, g). El VLTFE (medido) = (w1-w2-w3)/(densidad del disolvente), donde la densidad de TCB es 1.454 g/ml a 25 °C.

Parte experimental

El dibujo esquemático de la cromatografía montada para cada análisis se muestra en la figura 1.

45 Perfiles de temperatura

Para cada análisis se preparó una disolución de polímero disolviendo una muestra polimérica en al menos un disolvente y se inyectó al menos parte de la disolución de polímero en una fase estacionaria y se ejecutó un perfil de temperatura. La temperatura en el perfil de temperatura representa la temperatura (°C) de un horno de convección de aire forzado, donde se encuentra la fase estacionaria, dentro de al menos una columna.

50 El perfil de temperatura para un análisis comparativo tiene las siguientes etapas (véase, por ejemplo, la figura 2a):

1) Etapa de enfriamiento de T1₀ a T2₀ a una velocidad de enfriamiento de VE₀ y un caudal de C₀;

2) Una vez que la temperatura alcanza T2₀, la temperatura se mantiene opcionalmente en T2₀ durante un período de tiempo de t₂₀;

3) Etapa de elución de T_{20} a T_f , a una velocidad de calentamiento (VC_e) y caudal (C_e), y donde T_f es mayor o igual que T_{10} y elución de la muestra polimérica de la fase estacionaria durante este aumento de temperatura y cuando la fase estacionaria alcanza la temperatura T_f , opcionalmente mantener la temperatura de T_f durante un tiempo t_f y generar el cromatograma comparativo (por ejemplo, intensidad frente a temperatura de elución o intensidad frente a tiempo de elución).

El perfil de temperatura para un análisis inventivo tiene las siguientes etapas (véase, por ejemplo, la figura 2b):

1) Etapa de enfriamiento de T_{10} a T_{20} a una velocidad de enfriamiento de VE_0 y un caudal de C_0 ;
 2) Una vez que la temperatura alcanza T_{20} , la temperatura se mantiene opcionalmente en T_{20} durante un período de tiempo de t_{20} ;

3) Calentar desde T_{20} a T_{30} a una velocidad de calentamiento de VC_0 mientras que el caudal permanece en 0 ml/min;

4) Una vez que la temperatura alcanza T_{30} , la temperatura se mantiene en T_{30} durante un período de tiempo de t_{30} ;

Las etapas 5) y 6) a continuación, se pueden repetir; y en donde para cada valor de n , el caudal de eluyente de la etapa 6) es C_n y en donde al menos una T_{3n} (para n de 1 a n' , donde $n' \geq 1$) es mayor que T_{10} ;

5) Establecer un caudal de eluyente constante (C_n) a través de la fase estacionaria, mientras se enfría simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad de enfriamiento VE_n , preferiblemente seleccionada del intervalo de 0.1 °C/min a 15.0 °C/min, a una temperatura mínima de T_{2n} , donde $T_{2n} < T_{3n-1}$ y en donde el flujo del eluyente a través de la fase estacionaria se detiene a la temperatura T_{2n} ;

6) Cuando la temperatura alcanza T_{2n} , opcionalmente manteniendo la temperatura en la fase estacionaria durante un tiempo t_{2n} , aumentar la temperatura de la fase estacionaria a T_{3n} , a una velocidad de calentamiento VC_n , preferiblemente seleccionada del intervalo de 1.0 °C/min a 100 °C/min, donde $T_{3n} > T_{2n}$, sin mantener el flujo de eluyente a través de la fase estacionaria y cuando la temperatura de la fase estacionaria alcanza la temperatura T_{3n} , no mantener el caudal a través de la fase estacionaria durante un t_{3n} adicional, preferiblemente del intervalo de 1.0 a 10.0 minutos, y mantener la temperatura de la fase estacionaria de T_{3n} durante un tiempo t_{3n} ;

7) Enfriar, a una velocidad VE_f , la fase estacionaria a una temperatura T_{2f} , y cuando la temperatura alcanza la temperatura T_{2f} , opcionalmente mantener la temperatura de T_{2f} durante un tiempo t_{2f} ;

8) aumentar el caudal del eluyente a través de la fase estacionaria a al menos 0.1 ml/min, aumentando la temperatura de la fase estacionaria a T_f ($T_f > T_{2f}$ y $T_f \geq T_{10}$) y eluir la muestra polimérica de la fase estacionaria durante este aumento de temperatura y cuando la fase estacionaria alcanza la temperatura T_f , y opcionalmente manteniendo la temperatura de T_f durante un tiempo t_f y generar un cromatograma (por ejemplo, intensidad frente a temperatura de elución o intensidad frente al tiempo de elución).

Preferiblemente, el número de ciclos puede incrementarse de 1 a 10 o más de 10. Preferiblemente, el flujo de enfriamiento total durante todas las etapas de enfriamiento no excede del VLTFE (por ejemplo, de la ecuación (B)) y al menos una de T_{3n} es mayor o igual que T_{10} .

El valor del VLTFE se puede aumentar, permitiendo más ciclos, conectando columnas empaquetadas adicionales que contengan fase estacionaria adicional, en serie con la primera columna, y antes del detector.

Determinación representativa del índice de resolución (IR)

La muestra polimérica tiene dos componentes de polímero individuales con microestructuras diferentes. En este caso, los dos componentes individuales no están separados por la línea base en el cromatograma de HT-TGIC.

La muestra se analiza mediante el método comparativo (sin ciclo o ciclo = 0) y el método inventivo (ciclo = 1, 2; donde el número total de ciclos = $n' + 1$) de acuerdo con los perfiles de temperatura en la figura 3. Se obtiene el cromatograma bruto (el canal de medición IR-5 frente al tiempo de elución (TE, min) (véase la figura 4; aquí ciclo = 0 (comparativo), ciclo = 1 ($n' = 0$), ciclo = 2 ($n' = 1$), ciclo = 3 ($n' = 2$)).

La diferencia en el tiempo de elución de los picos de la muestra se calcula cuando el ciclo sea igual a cero:

$$Ro (\text{min}) = \Delta TE = TE(\text{pico 2}) - TE(\text{pico 1}).$$

La diferencia en el tiempo de elución en el pico de cada cromatograma de HT-TGIC obtenido mediante el análisis de la invención (ciclo ≥ 1) se calcula de la siguiente manera:

ES 2 784 322 T3

$$R_c (\text{min}) = \Delta TE (\text{ciclo} \geq 1) = TE (\text{pico 2}) - TE (\text{pico 1}).$$

Para cada cromatograma, el índice de resolución (IR) se calcula de la siguiente manera: $(IR) = ((RC - R_0)/R_0) \times 100$.

Polímeros

5 Se usaron tres copolímeros aleatorios de etileno y octeno hechos mediante catalizador de sitio único con una DRCC estrecha (monomodo excluyendo menos del 2 % de fracción soluble).

Copolímero A aleatorio de etileno y octeno (EO-A) con una densidad de 0.9239 g/cm³, Mp 102 900 g/mol, Mp/Mn 2.2, I2 1.0 g/10 minutos, I10/I2 6.4.

Copolímero B aleatorio de etileno y octeno (EO-B) con una densidad de 0.9520 g/cm³, Mp 37 500 g/mol, Mp/Mn 2.0, I2 63.0 g/10 minutos).

10 Copolímero B aleatorio de etileno y octeno (EO-C) con una densidad de 0.9567 g/cm³, Mp 104 000 g/mol, Mp/Mn 2.0, I2 1.0 g/10 minutos e I10/I2 6.7).

Estudio 1

15 La muestra #1 se realizó pesando cantidades iguales de copolímero aleatorio de etileno y octeno EO-A y copolímero aleatorio de etileno y octeno EO-B para dar una concentración final de polímero en disolución de 4.0 mg/ml. La muestra #1 se analizó mediante HT-TGIC (véase la sección del método de ensayo y la tabla 1) usando un análisis comparativo (el número de ciclo = 0) y un análisis inventivo (el número de ciclo = n' + 1 = 3). La fase estacionaria fue de grafito de baja porosidad (Superior Graphite Co., EE. UU.) con las características enumeradas en la tabla 6 a continuación.

20 Los parámetros experimentales detallados se enumeran en la tabla 1. El dibujo esquemático del perfil de temperatura de las etapas de enfriamiento, calentamiento y elución se muestra en la figura 3. La tabla 1 muestra el índice de resolución (IR) con diferente número de ciclos. Para el análisis comparativo (ciclo = 0), los valores IR fueron 0. Para el análisis inventivo, para el número de ciclos fue 1, 2 y 3, el IR fue el 23 %, el 31 % y el 57 %, respectivamente, para cada ciclo. Esto indica que con el aumento en el número de ciclos hay un aumento significativo en la resolución del cromatograma respectivo. Además, la mejora en la separación se puede observar claramente a partir de los cromatogramas de HT-TGIC (véase la figura 4). Aquí, el VLTFE medido de la columna empaquetada es de 3,5 ml.

25 Se satisfacen las ecuaciones para VLTFE. $VLTFE_{\text{calc.}} (n' = 2) = 0.03 \text{ ml/min} \cdot [(150 \text{ °C} - 80 \text{ °C})/3 \text{ °C/min}] + 0.03 \text{ ml/min} \cdot [(160 \text{ °C} - 80 \text{ °C})/3 \text{ °C/min}] + 0.03 \text{ ml/min} \cdot [(160 \text{ °C} - 80 \text{ °C})/3 \text{ °C/min}] + 0.03 \text{ ml/min} \cdot [(160 \text{ °C} - 80 \text{ °C})/3 \text{ °C/min}] = 3,1 \text{ ml}$, que es <3,5 ml (medido). Véase la tabla 1 a continuación. Por lo tanto, para n = 1, VLTFE calculado = 2.3; para n = 0, VLTFE calculado = 1,5 ml.

30 Tabla 1: Parámetros experimentales de HT-TGIC para la muestra #1 con fase estacionaria de baja porosidad. El volumen total de líquido de la fase estacionaria medido es de 3,5 ml. Dos columnas, 0.46 (DI) x 25 (longitud) cm de dimensión de columna.

Análisis comparativo con número de ciclos = 0. Tamaño del bucle de válvula de inyección = 200 ul.	
T1 ₀	150 °C
T2 ₀	80 °C
t ₂₀	2 min
C ₀	0.03 ml/min
VE ₀	3 °C/min
T _f	160 °C
t _f	10 min
C _e	0.5 ml/min
VC _e	3 °C/min
Análisis inventivo con el número de ciclos = 3. Tamaño del bucle de válvula de inyección = 200 ul	
T1 ₀	150 °C

ES 2 784 322 T3

T ₂₀	80 °C
t ₂₀	2 min
C ₀	0.03 ml/min
VE ₀	3 °C/min
T ₃₀ = T ₃₁ = T ₃₂	160 °C
t ₃₀ = t ₃₁ = t ₃₂	10 min
T ₂₁ = T ₂₂ = T ₂₃	80 °C
t ₂₁ = t ₂₂ = t ₂₃	2 min
C ₁ = C ₂ = C ₃	0.03 ml/min
VE ₁ = VE ₂ = VE ₃	3 °C/min
VC ₀ = VC ₁ = VC ₂	5 °C/min
T _f	160 °C
t _f	10 min
C _e	0.5 ml/min
VC _e	3 °C/min

Tabla 2: Índice de resolución (IR) de la muestra #1 para el análisis comparativo (ciclo = 0) y el análisis inventivo (ciclo = 1, 2 y 3); TE = tiempo de elución

Muestra#	Tiempo de elución para el pico 1 (min)	Tiempo de elución para el pico 2 (min)	ΔTE (min)	IR	Tiempo total de análisis (después de inyectar la disolución de polímero en el soporte del sustrato) (min)
ciclo = 0	25.233	26.455	1.222 (R0)	0 %	66
ciclo = 1	25.014	26.554	1.540 (RC)	26 %	120.6
ciclo = 2	24.95	26.552	1.602 (RC)	31 %	175.3
ciclo = 3	24.794	26.707	1.913 (RC)	57 %	230

5 Estudio 2

La muestra #2 se prepara pesando cantidades iguales de copolímero aleatorio de etileno y octeno EO-A y copolímero aleatorio de etileno y octeno EO-C para dar una concentración final de polímero en disolución de 4.0 mg/ml. La muestra #2 se analiza por HT-TGIC (véase la sección del método de ensayo y la tabla 1) con el análisis comparativo (sin ciclos) y el análisis inventivo (el número total de ciclos = n' + 1 = 3). La fase estacionaria fue de grafito de baja porosidad de Superior Graphite Co. (EE. UU.) con las características enumeradas en la tabla 6 a continuación.

Los parámetros experimentales detallados se enumeran en la tabla 1 y se muestran en la figura 3. La tabla 3 muestra el índice de resolución (IR) con diferentes números de ciclos. Cuando el número de ciclos es 1, 2 y 3, IR es el 7 %, el 14 % y el 26 %, respectivamente. Esto indica que con el aumento en el número de ciclos hay un aumento significativo en la resolución del cromatograma respectivo. Además, como se muestra en la figura 5, el valle de picos entre el pico 1 y el pico 2 se hace más profundo cuando aumenta el número de ciclos, lo que indica que la separación mejora con el número de ciclos.

Se satisfacen las ecuaciones para VLTFE: $VLTFE_{calc.} (n' = 2) = 0.03 \text{ ml/min} \cdot [(150 \text{ }^\circ\text{C} - 80 \text{ }^\circ\text{C})/3 \text{ }^\circ\text{C/min}] + 0.03 \text{ ml/min} \cdot [(160 \text{ }^\circ\text{C} - 80 \text{ }^\circ\text{C})/3 \text{ }^\circ\text{C/min}] + 0.03 \text{ ml/min} \cdot [(160 \text{ }^\circ\text{C} - 80 \text{ }^\circ\text{C})/3 \text{ }^\circ\text{C/min}] + 0.03 \text{ ml/min} \cdot [(160 \text{ }^\circ\text{C} - 80 \text{ }^\circ\text{C})/3 \text{ }^\circ\text{C/min}] = 3,1 \text{ ml}$, que es <3,5 ml (medido). Véase la tabla 1 anterior (las mismas velocidades de calentamiento, velocidades de enfriamiento, caudales, perfiles de temperatura que en la tabla 1). Por lo tanto, para $n = 1$, VLTFE calculado = 2,3 ml; $n = 0$, VLTFE calculado = 1,5 ml.

5

Tabla 3. Índice de resolución (IR) demostrado por la muestra # 2 para el análisis comparativo (ciclos = 0) y el análisis inventivo (ciclo = 1, 2 y 3) con fase estacionaria de baja porosidad

Muestra#	Tiempo de elución para el pico 1 (min)	Tiempo de elución para el pico 2 (min)	ΔTE (min)	IR	Tiempo total de análisis (después de inyectar la disolución de polímero en el soporte del sustrato) (min)
ciclo = 0	24.929	27.055	2.126 (R0)	0 %	66
ciclo = 1	24.929	27.195	2.266 (RC)	7 %	120.6
ciclo = 2	24.929	27.343	2.414 (RC)	14 %	175.3
ciclo = 3	24.714	27.395	2.681 (RC)	26 %	230

Estudio 3

- 10 El grafito altamente poroso (columna HYPERCARB) se usa comúnmente como la fase estacionaria en HT-TGIC (véase, por ejemplo, Cong, et al., *Macromolecules*, 2011, 44 (8), págs. 3062-3072). Véase la tabla 6 a continuación. La columna HYPERCARB se usa para analizar las muestras, muestra #1 y muestra #2. Las condiciones experimentales detalladas se enumeran en la tabla 4. La figura 6 muestra la comparación de los cromatogramas brutos de HT-TGIC de la muestra#1 siendo el número total de ciclos 0 y 3, respectivamente. Sorprendentemente, el EO-A y el EO-B se separan mucho mejor cuando el número de ciclos es cero que con el resultado obtenido por el número de ciclos en 3 ($n' = 2$). En otras palabras, la separación de EO-A y EO-B empeora con el aumento en el número de ciclos, cuando se usa HYPERCARB en fase estacionaria altamente porosa. Este resultado es muy diferente del análisis inventivo donde la separación de la muestra#1 aumenta con el número de ciclos. Como se muestra en la tabla 5, el valor de IR es cero para el ciclo = 0, mientras que para el número de ciclo = 3, el IR en realidad se redujo al -13 %.
- 15
- 20 Los parámetros experimentales detallados se muestran en la tabla 4. El grafito altamente poroso tiene un efecto sustancial de exclusión de tamaño (véase Cong & Parrott et al., «Method and apparatus for size exclusion chromatography of polymers», Patente Internacional WO 2012166861A1), lo que confunde la separación de HT-TGIC con múltiples ciclos.

25 Tabla 4. Parámetros experimentales de HT-TGIC para la muestra #1 y la muestra #2 usando cero ciclos y tres ciclos con dos columnas HYPERCARB altamente porosas (dimensión columna: 5 micrómetros 100 x 0.46 mm)

El número de ciclo = 0. Tamaño del bucle de válvula de inyección = 200 ul.	
T1 ₀	150 °C
T2 ₀	80 °C
t ₂₀	2 min
C ₀	0.01 ml/min
VE ₀	3 °C/min
T _f	160 °C
t _f	10 min
C _e	0.5 ml/min
VC _e	3°C/min

ES 2 784 322 T3

El número de ciclo = 0. Tamaño del bucle de válvula de inyección = 200 ul.	
El número de ciclos = 3. Tamaño del bucle de válvula de inyección = 200 ul.	
T1 ₀	150 °C
T2 ₀	80 °C (mantenida durante 2 minutos después de que la temperatura de la fase estacionaria alcanzara T2)
t ₂₀	2 min
C ₀	0.01 ml/min
VE ₀	3 °C/min
VC ₀ = VC ₁ = VC ₃	5 °C/min
T3 ₀ = T3 ₁ = T3 ₂	160 °C
t ₃₀ = t ₃₁ = t ₃₂	10 min
T2 ₁ = T2 ₂ = T2 _f	80 °C
t ₂₁ = t ₂₂ = t _{2f}	2 min
C ₁ = C ₂ = C ₃	0.01 ml/min
VE ₁ = VE ₂ = VE ₃	3 °C/min
T _f	160 °C
t _f	10 min
C _e	0.5 ml/min
VC _e	3 °C/min

Tabla 5: Índice de resolución (IR) de la muestra #1 y la muestra #2 con la columna HYPERCHAR

Muestra# 1	Tiempo de elución para el pico 1 (min)	Tiempo de elución para el pico 2 (min)	ΔTE (min)	IR
ciclo = 0	22.532	23.779	1.247 (R0)	0
ciclo = 3	24.043	25.127	1.084 (RC)	-13.1 %
Muestra# 2	Tiempo de elución para el pico 1 (min)	Tiempo de elución para el pico 2 (min)	ΔTE (min)	IR
ciclo = 0	22.501	24.232	1.731 (R0)	0
ciclo = 3	23.968	25.687	1.719 (RC)	-0.7 %

5 La figura 7 muestra la comparación de los cromatogramas brutos de HT-TGIC de la muestra #2 siendo el número de ciclos cero y tres, respectivamente, y siendo obtenidos con la columna HYPERCARB. El EO-A y el EO-C se separan mejor cuando el número de ciclos es cero que cuando el número de ciclos es tres. En otras palabras, la separación de EO-A y EO-C empeora con el aumento en el número de ciclos, con un grafito altamente poroso como fase estacionaria. Este resultado es muy diferente del análisis inventivo en el que la separación de la muestra #1 (figura 4 y tabla 2) y la muestra #2 (figura 5 y tabla 3) aumenta con el número de ciclos. La menor porosidad de la fase estacionaria ayuda a mejorar la resolución de la HT-TGIC. Como se muestra en la tabla 5, el valor del IR es cero para el ciclo = 0, mientras que para el número de ciclo 3 el IR en realidad se reduce al -0.7 %.

10 En la determinación del análisis de la distribución de composición química (CDC) o el análisis de ramificación de

cadena corta (DRCC) por HT-TGIC, la coelución (también, comúnmente denominada coadsorción) se refiere al fenómeno de que las cadenas de poliolefina con microestructuras similares, pero diferentes, eluyen juntas, lo que lleva a errores en el CDC indicado) (Alghyamah et al., *Macromol. Chem Phys.* 2015, 216, 38-48), la coelución en HT-TGIC también plantea un gran desafío para modelizar el CDC, especialmente para polímeros con microestructuras complejas. Con una muestra de polímero, se puede observar la coelución comparando el CDC calculado matemáticamente (y/o el cromatograma HT-TGIC) de los componentes poliméricos individuales con el CDC medido experimentalmente (o cromatograma HT-TGIC). En presencia de coelución, el CDC medido experimentalmente no se superpone bien con el CDC esperado para la muestra.

La muestra #1 se analizó por HT-TGIC usando el análisis comparativo (el número de ciclos, $n = 0$) y el análisis inventivo (el número total de ciclos = 3). Los parámetros experimentales detallados se enumeran en la tabla 1. El perfil de temperatura de las etapas de enfriamiento, calentamiento y elución se mostró en la figura 3. La superposición del cromatograma inventivo de HT-TGIC de la muestra#1 obtenido experimentalmente y el cromatograma construido matemáticamente, combinado a partir de cada componente individual analizado a 2 mg/ml, se muestra en la figura 8a (el análisis comparativo) y la figura 8b (el análisis inventivo) con fase estacionaria de baja porosidad. La figura 8a muestra claramente que la presencia de coelución severa con el análisis comparativo, donde el cromatograma construido matemáticamente no coincide con el resultado experimental en el intervalo de temperatura de elución de 142 °C a 148 °C. La figura 8b muestra que el método de la invención conduce a una superposición coincidente de los cromatogramas de HT-TGIC para la muestra #1, obtenidos matemática y experimentalmente, lo que indica la ausencia de coelución en el método de la invención.

Estudio 5. Minimización de la coelución para la muestra #2

La muestra #2 se analizó mediante HT-TGIC usando el análisis comparativo (el número de ciclos es 0) y el análisis inventivo (el número total de ciclos es 3). Los parámetros experimentales detallados se enumeran en la tabla 1. El perfil de temperatura de las etapas de enfriamiento, calentamiento y elución se muestra en la figura 3. La superposición del cromatograma de HT-TGIC de la muestra#1, obtenido experimentalmente, y construido matemáticamente a partir de cada componente polimérico individual, analizado a 2 mg/ml, se muestra en la figura 9a (el análisis comparativo) y en la figura 9b (el análisis inventivo). La figura 9a muestra claramente que la presencia de coelución severa con el análisis comparativo en el número de ciclos igual a cero, donde el cromatograma construido matemáticamente de la muestra#2 no coincide con el resultado experimental en la temperatura de elución de 143 °C a 148 °C. La figura 9b muestra que el método de la invención conduce a un cromatograma de HT-TGIC superpuesto para la muestra #2, obtenido matemática y experimentalmente, lo que indica la ausencia de coelución en el método de la invención con número de ciclos igual a 3.

Estudio 6. Distribución del tamaño de poro de la fase estacionaria

Se aisló una fase estacionaria gráfica de alta porosidad contenida en una columna HYPERCARB (tamaño de partícula de 7 μm de diámetro), disponible de Thermofish Scientific. Esta fase estacionaria gráfica de alta porosidad (grafito) y una fase estacionaria gráfica de baja porosidad (grafito) se caracterizaron por la distribución del tamaño de poro y la medición de la superficie específica BET. Los resultados se muestran en la tabla 6. El grafito de alta porosidad tenía una porosidad mucho mayor (38.8 %) y una superficie específica BET de 154.6 m^2/g , frente al grafito de baja porosidad, con un 12 % de porosidad y una superficie específica BET de 3,4 m^2/g . Esto indica que el grafito de alta porosidad tiene muchos más poros que el grafito de baja porosidad (Superior Graphite Co. (EE. UU.)). La figura 10 muestra la distribución acumulativa del tamaño de poro (diámetro de poro) en el intervalo de 1 a 0.003 micrómetros. Para el grafito de alta porosidad, el 78 % de los poros tenía un tamaño de poro en el intervalo de 0.1 a 0.01 micrómetros, lo que contribuye a un fuerte efecto de exclusión de tamaño en la separación por HT-TGIC, que, a su vez, empeora la separación por HT-TGIC cuando se usan múltiples números de ciclos (véanse la figura 6 y la figura 7).

Tabla 6. Distribución del tamaño de poro y caracterización de la superficie específica de la fase estacionaria de la invención y la fase estacionaria comparativa (HYPERCARB 7 micrómetros).

	Área total de poros (m^2/g)	Densidad aparente (g/ml)	Densidad estructural aparente (g/ml)	Porosidad (%) *	Superficie específica (m^2/g)
fase estacionaria de alta porosidad	154.6	0.314	0.51	38.1	122.1
fase estacionaria de baja porosidad	3.4	0.876	1.00	12.2	5.8

* Medido por porosimetría de mercurio, como se describió anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar el índice de resolución (IR) de un cromatograma generado a partir de una muestra polimérica que comprende al menos dos polímeros a base de olefinas de microestructuras diferentes y/o al menos dos fracciones de polímeros a base de olefinas de microestructuras diferentes;

5 comprendiendo dicho método al menos las siguientes etapas, y en donde se produce uno de A) o B):

A) $n' = 0$, y las etapas d) y e) a continuación se omiten, de modo que la etapa f) sigue a la etapa c) y en donde T_{30} es mayor que T_{10} ;

B) n' es un número entero mayor o igual que 1; las etapas d) y e) no se omiten y las etapas d) y e) se repiten $n'-1$ veces para $n' > 1$;

10 a1) disolver la muestra polimérica en al menos un disolvente para formar una disolución del polímero;

a2) inyectar al menos una porción de la disolución del polímero en una fase estacionaria a una temperatura T_{10} (en °C), y en donde no hay flujo de eluyente a través de la fase estacionaria;

15 b) establecer un caudal de eluyente constante (C_0) a través de la fase estacionaria, mientras se enfría simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad de enfriamiento VE_0 a una temperatura mínima T_{20} (en °C), donde $T_{20} < T_{10}$, y en donde el flujo del eluyente a través de la fase estacionaria se detiene a la temperatura T_{20} ;

20 c) cuando la temperatura alcanza T_{20} , opcionalmente manteniendo la temperatura de T_{20} durante un tiempo t_{20} ; aumentar la temperatura de la fase estacionaria a T_{30} , a una velocidad de calentamiento VC_0 , donde $T_{30} > T_{20}$, sin mantener el flujo de eluyente a través de la fase estacionaria; y cuando la temperatura alcanza la temperatura T_{30} , no mantener el caudal a través de la fase estacionaria durante un tiempo t_{30} , y mantener la temperatura T_{30} durante el tiempo t_{30} ;

25 en donde para las etapas d) y e) a continuación, para cada valor de n , donde n tiene un valor de 1 a n' , el caudal de eluyente de la etapa d) es C_n y en donde al menos una T_{3n} (para $n \geq 1$) es mayor que T_{10} ;

30 d) establecer un caudal de eluyente constante (C_n) a través de la fase estacionaria, mientras se enfría simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad VE_n , a una temperatura mínima T_{2n} , donde $T_{2n} < T_{3n-1}$ y en donde el flujo del eluyente a través de la fase estacionaria se detiene a la temperatura T_{2n} ;

35 e) cuando la temperatura alcanza T_{2n} , mantener opcionalmente la temperatura T_{2n} durante un tiempo t_{2n} ; aumentar la temperatura de la fase estacionaria a T_{3n} a una velocidad de calentamiento VC_n , donde $T_{3n} > T_{2n}$, no manteniendo el flujo de eluyente a través de la fase estacionaria y cuando la temperatura alcanza la temperatura T_{3n} no mantener el caudal a través de la fase estacionaria durante un tiempo t_{3n} y mantener la temperatura de la fase estacionaria de T_{3n} durante el tiempo t_{3n} ;

40 f) establecer un caudal de eluyente constante (C_f) a través de la fase estacionaria, mientras se enfría simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad VE_f a una temperatura T_{2f} , y cuando la temperatura alcanza la temperatura T_{2f} , opcionalmente mantener la temperatura de T_{2f} durante un tiempo t_{2f} ;

45 g) aumentar el caudal (C_e) del eluyente a través de la fase estacionaria a una velocidad de al menos 0.1 ml/min, mientras se aumenta la temperatura de la fase estacionaria a T_f ($T_f > T_{2f}$ y $T_f \geq T_{10}$) y eluir la muestra de polímero de la fase estacionaria durante este aumento de temperatura y cuando la fase estacionaria alcanza la temperatura T_f opcionalmente mantener la temperatura de T_f durante un tiempo t_f y generar el cromatograma y

en donde el índice de resolución (IR) = $((RC - R_0)/R_0) \times 100$ y donde $IR > 0$ y en donde RC es la diferencia en los tiempos de elución de dos máximos de altura de pico en el cromatograma y

50 en donde R_0 es la diferencia en los tiempos de elución de los mismos dos máximos de altura de pico seleccionados para la determinación de la RC y en donde estos dos máximos de altura de pico están presentes en un cromatograma comparativo generado en las mismas condiciones que el cromatograma para la RC, excepto que se usaron las siguientes etapas en el análisis:

c1) inyectar al menos una porción de la disolución de polímero en una fase estacionaria a una temperatura T_{10} (en °C), y en donde no fluye eluyente a través de la fase estacionaria;

5 c2) establecer un caudal de eluyente constante (C_0) a través de la fase estacionaria, mientras se enfría simultáneamente la fase estacionaria a una velocidad de enfriamiento VE_0 a una temperatura mínima T_{20} (en °C), donde $T_{20} < T_{10}$ y en donde el flujo del eluyente a través de la fase estacionaria se detiene a la temperatura T_{20} , opcionalmente manteniendo la temperatura de T_{20} durante un período t_{20} ;

10 c3) aumentar el caudal (C_e) del eluyente a través de la fase estacionaria a una velocidad de al menos 0.1 ml/min, mientras se aumenta la temperatura de la fase estacionaria a T_f ($T_f > T_{20}$ y $T_f \geq T_{10}$) y eluir la muestra polimérica de la fase estacionaria durante este aumento de temperatura y cuando la fase estacionaria alcanza la temperatura T_f opcionalmente mantener la temperatura de T_f durante un tiempo t_f y generar el cromatograma comparativo y

15 en donde la fase estacionaria tiene una porosidad menor o igual que el 20 %.

2. El método de la reivindicación 1, en donde $n' \geq 1$, y para cada valor de n , donde n tiene un valor de 1 a n' , un VLTFE (calculado) satisface la siguiente ecuación B:

$$\text{VLTFE } calc. = \frac{T_{10} - T_{20}}{VE_0} * C_0 + \left\{ \sum_{i=1}^{n'} \left[\frac{T_{3i} - T_{2i}}{VE_i} * C_i \right] \right\} + \frac{T_{3n} - T_{2f}}{VE_f} * C_f \quad (\text{Ec. B})$$

20 en donde $i = 1 - n'$ y $n' \geq 1$; VLTFE (calculado) es el volumen total de líquido calculado de la fase estacionaria (en unidades de «ml») y

en donde $\text{VLTFE (calculado)} \leq \text{VLTFE (medido)}$; en donde VLTFE (medido) es el volumen total de líquido medido de la fase estacionaria (en unidades de «ml»).

3. El método de la reivindicación 1, en donde $n' = 0$ y un VLTFE (calculado) satisface la siguiente ecuación A:

$$\text{VLTFE } calc. = \frac{T_{10} - T_{20}}{VE_0} * C_0 + \frac{T_{30} - T_{2f}}{VE_f} * C_f \quad (\text{Ec. A}),$$

25 en donde VLTFE (calculado) es el volumen total de líquido calculado de la fase estacionaria (en unidades de «ml») y

en donde $\text{VLTFE (calculado)} \leq \text{VLTFE (medido)}$; en donde VLTFE (medido) es el volumen total de líquido medido de la fase estacionaria (en unidades de «ml»).

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el IR es mayor que el 5 %.

30 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fase estacionaria tiene una superficie específica BET menor o igual que 10.0 m²/g.

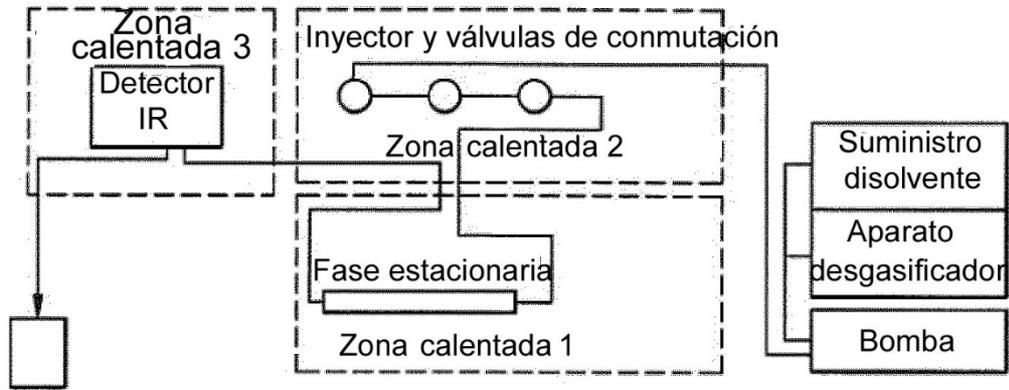
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde n' tiene un valor de 1 a 10.

35 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos los dos polímeros a base de olefinas tienen diferentes distribuciones de ramificación de cadena corta y/o al menos dos fracciones de polímeros a base de olefinas tienen diferentes distribuciones de ramificación de cadena corta.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la muestra polimérica comprende al menos dos polímeros a base de olefinas y en donde cada polímero a base de olefinas se selecciona independientemente de lo siguiente: un polímero a base de etileno o un polímero a base de propileno.

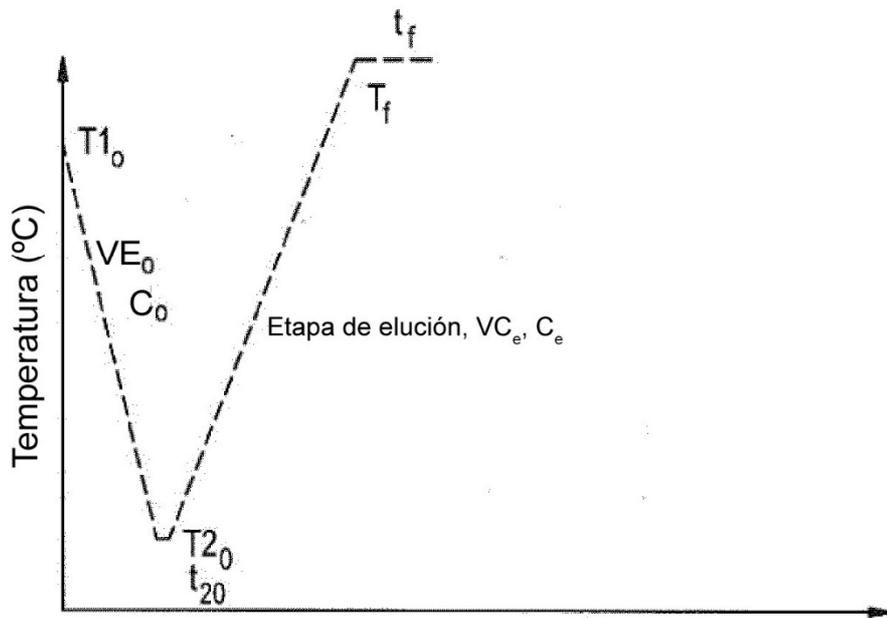
40 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el cromatograma se genera usando HT-TGIC.

FIG. 1



Recipiente de recogida de residuos

FIG. 2A



Tiempo después de inyección de disolución de polímero en fase estacionaria (min)

FIG. 2B

$n'=3.$

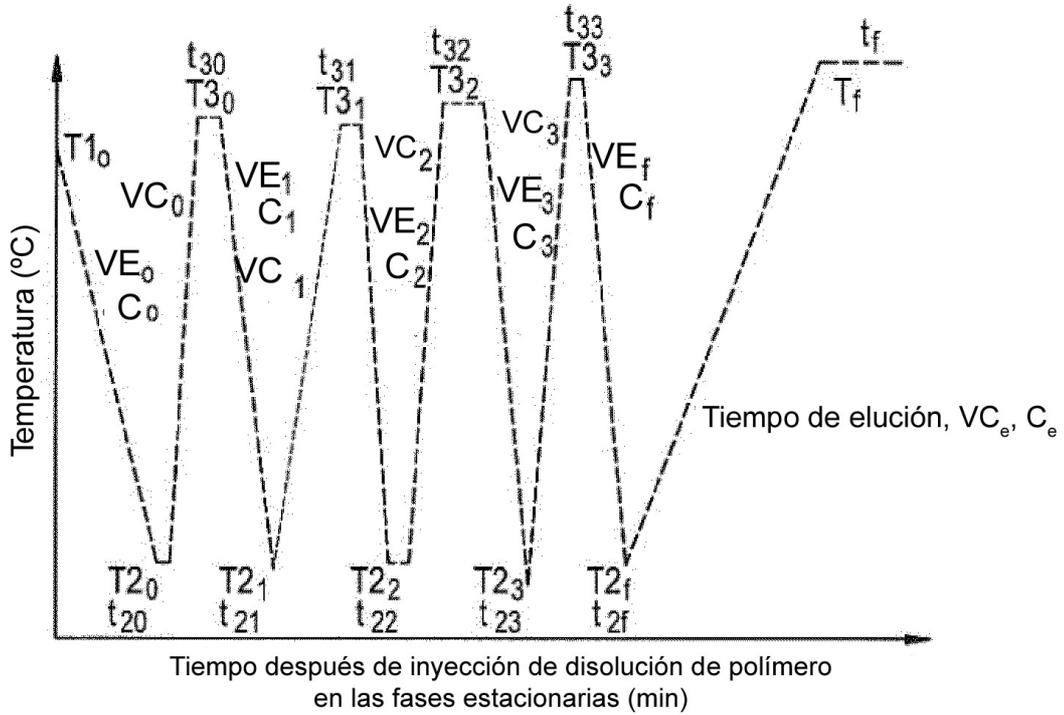


FIG. 3

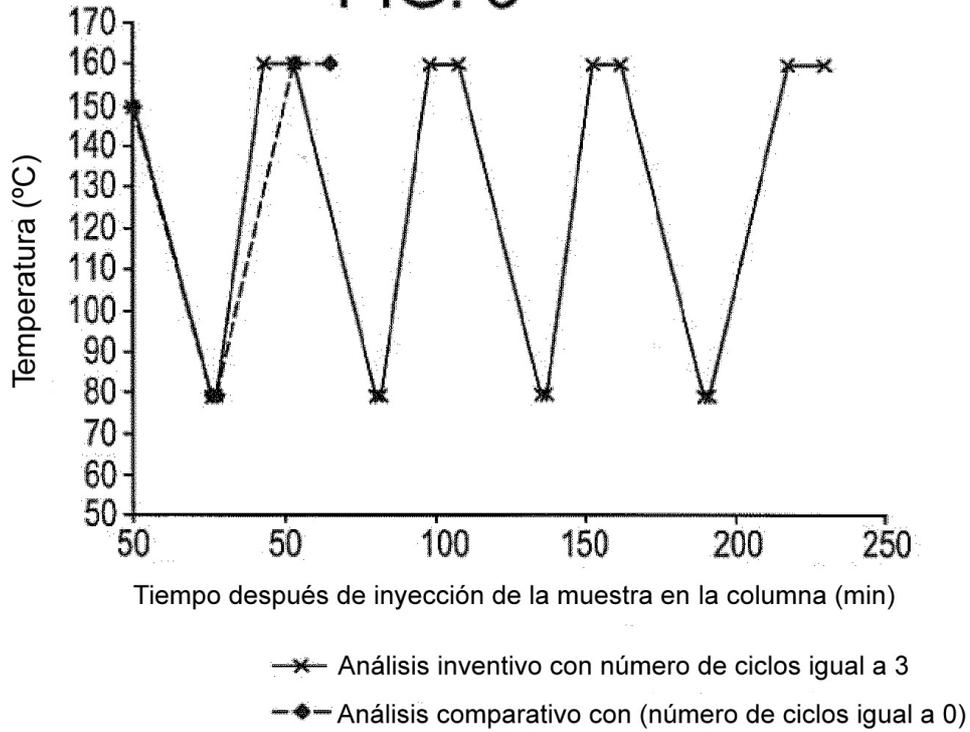


FIG. 4

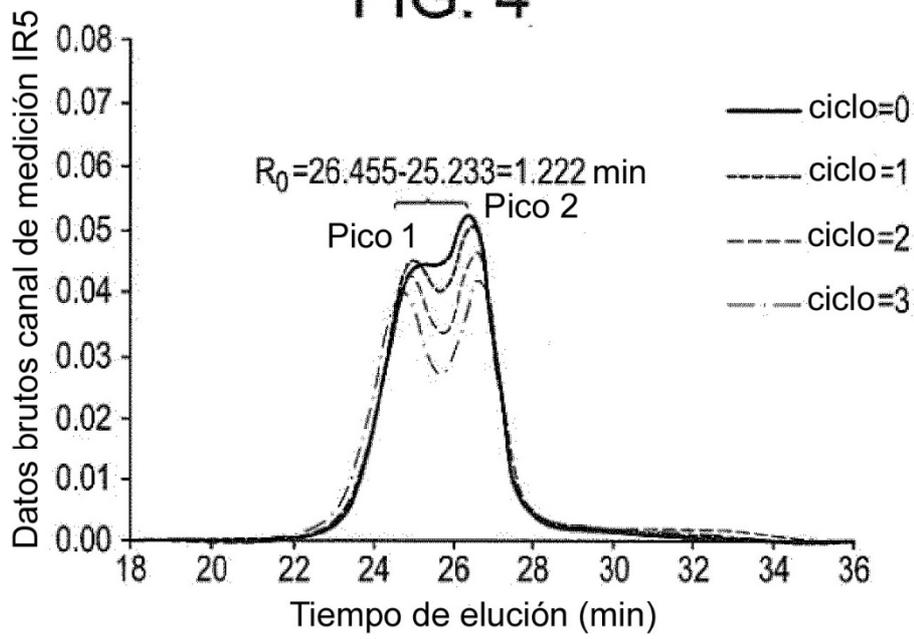


FIG. 5

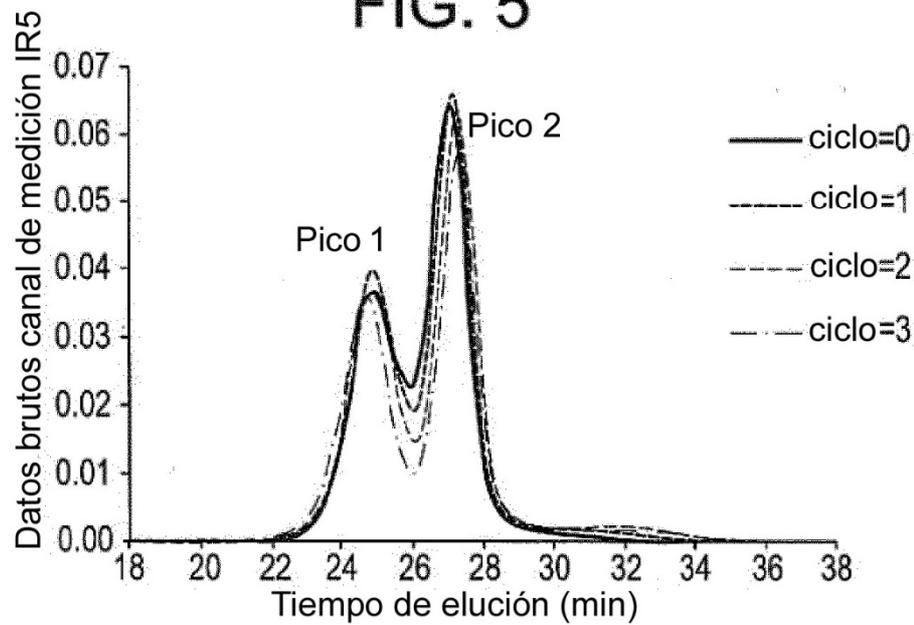


FIG. 6

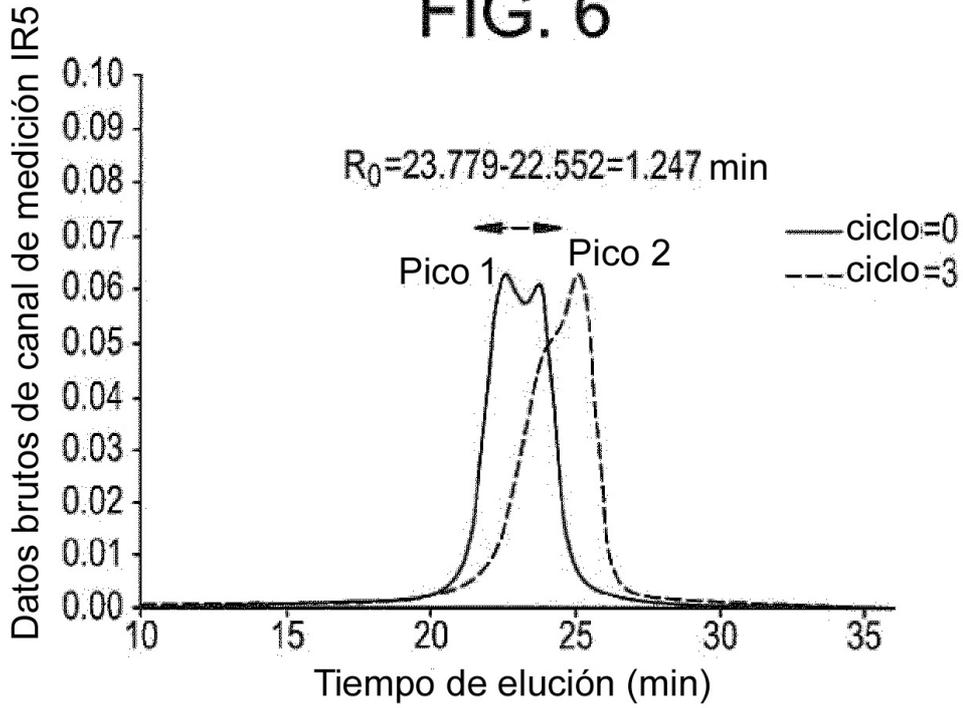


FIG. 7

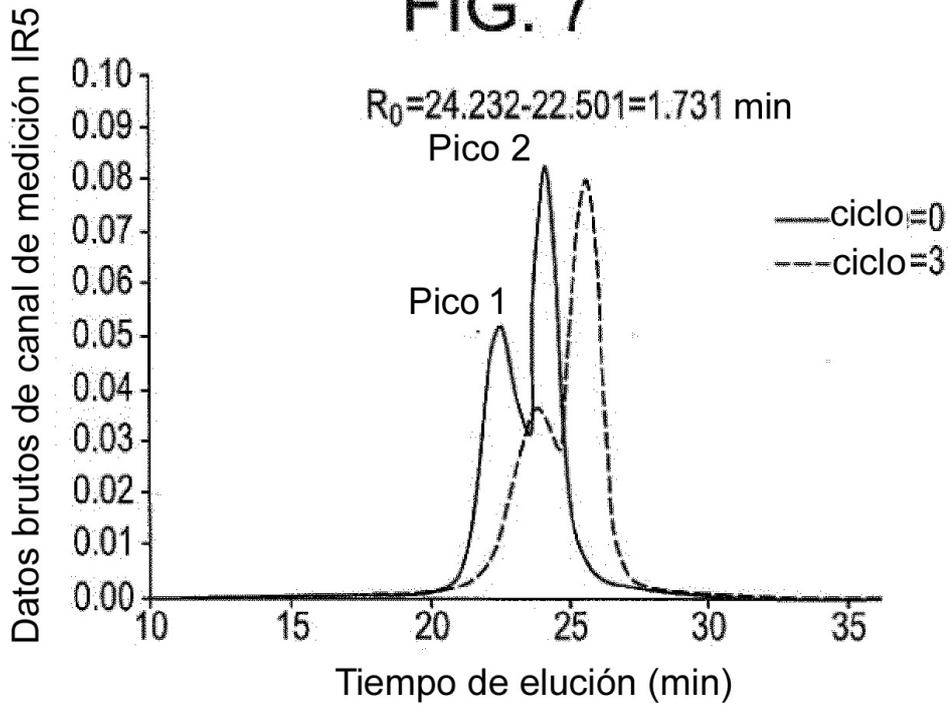


FIG. 8A

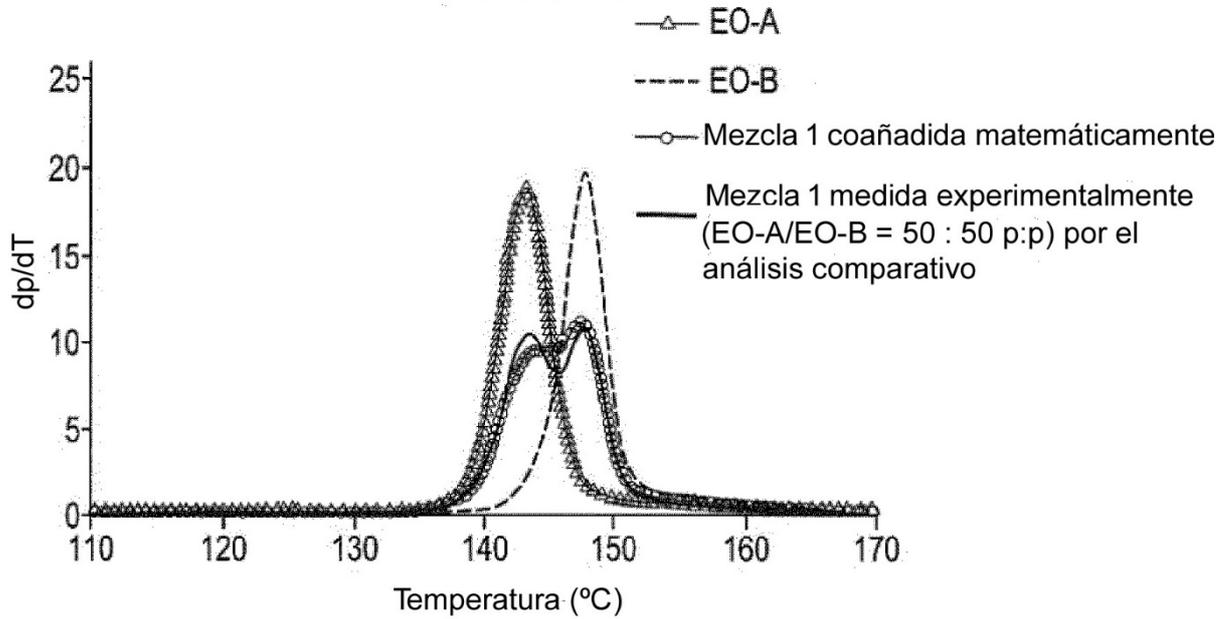


FIG. 8B

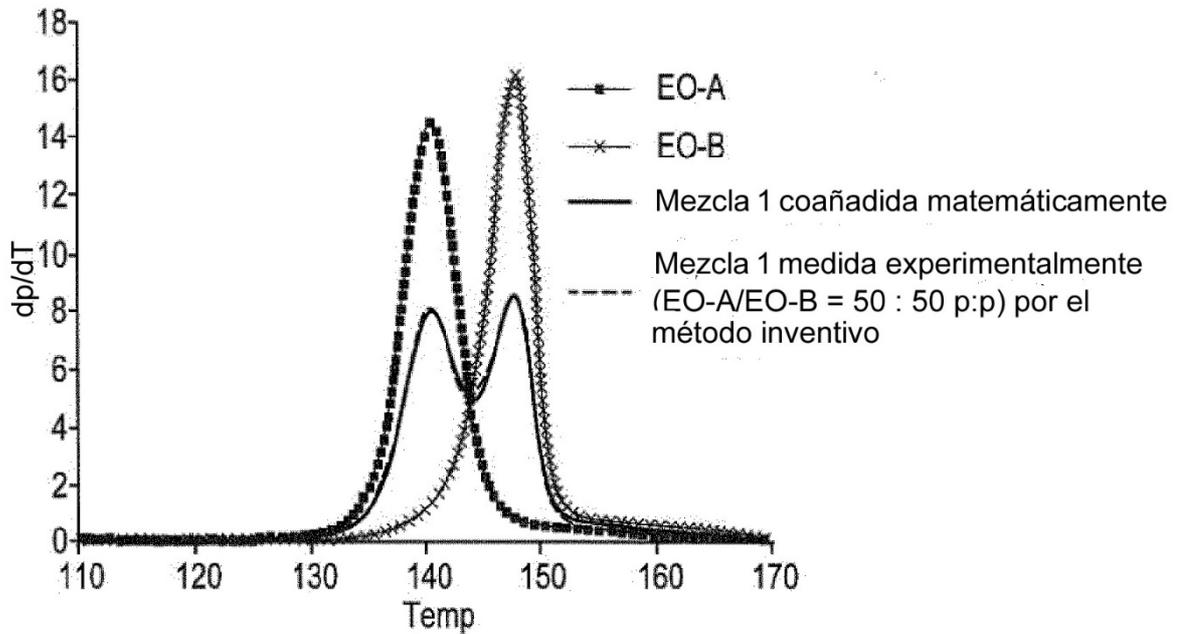


FIG. 9A

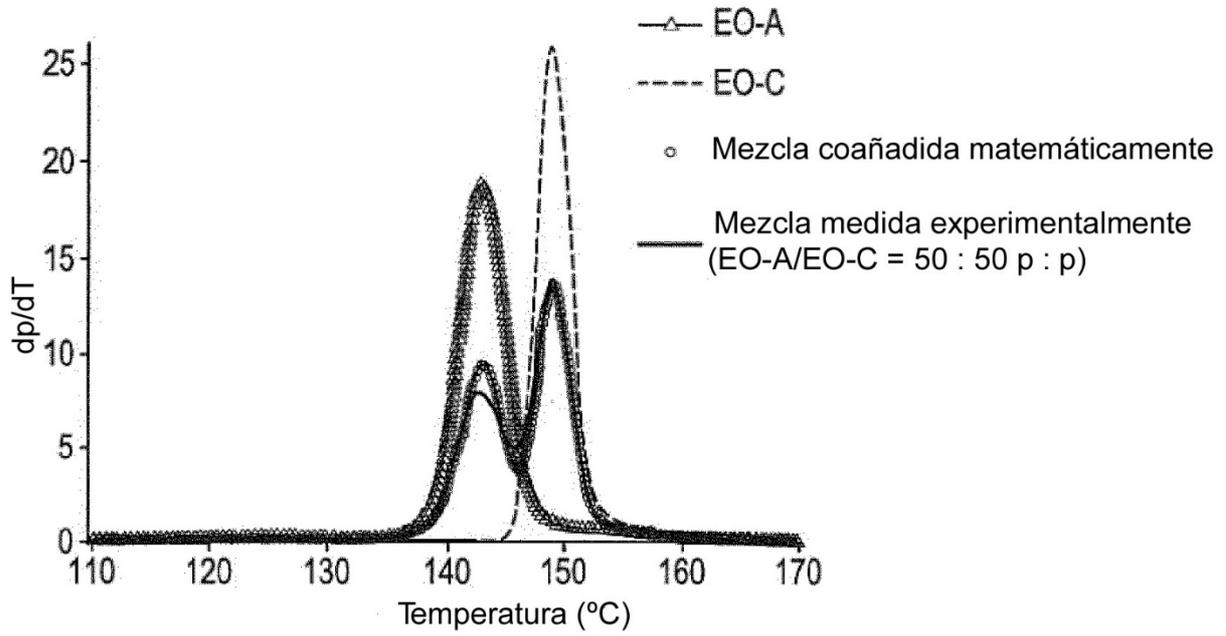


FIG. 9B

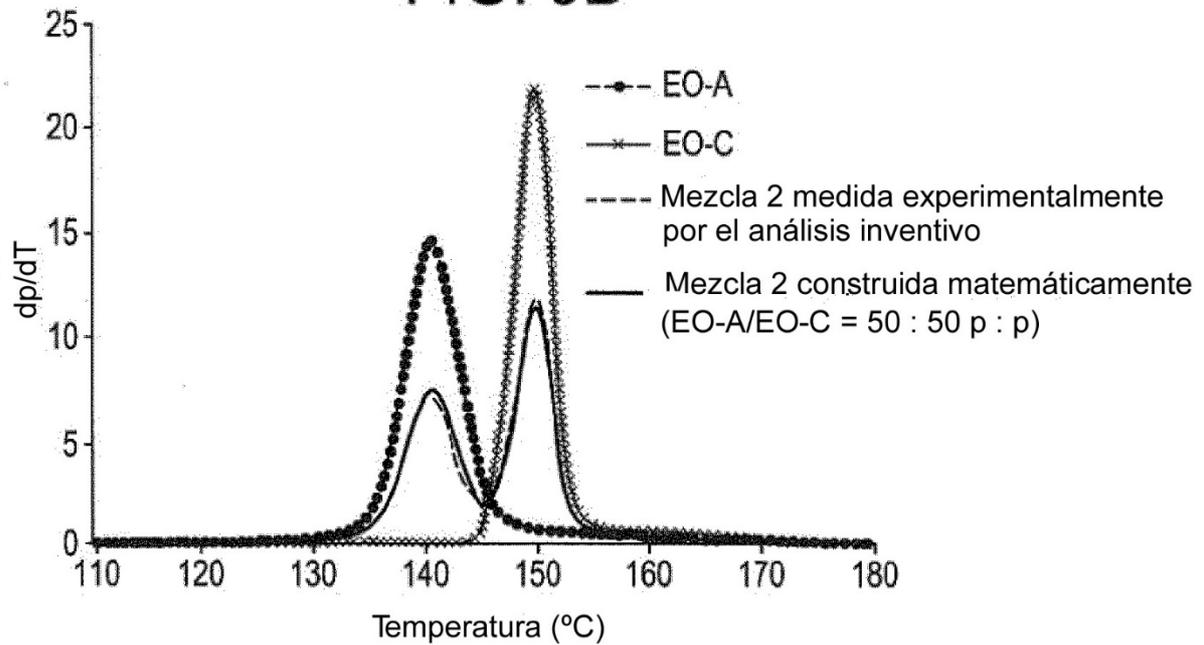


FIG. 10

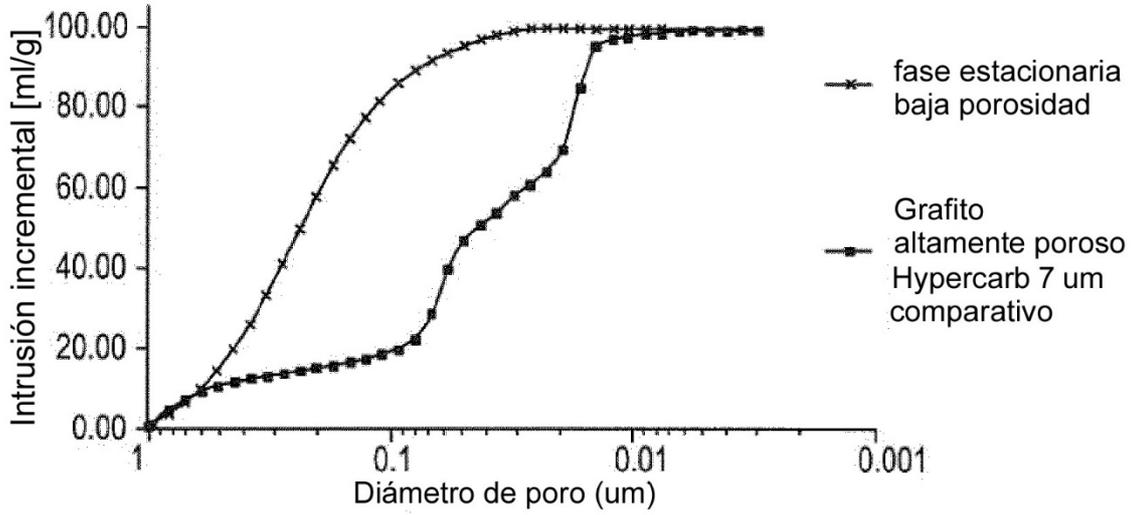


FIG. 11

