

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6797897号
(P6797897)

(45) 発行日 令和2年12月9日 (2020. 12. 9)

(24) 登録日 令和2年11月20日 (2020. 11. 20)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 N 30/88 (2006. 01)	GO 1 N 30/88 P
GO 1 N 30/54 (2006. 01)	GO 1 N 30/54 A
BO 1 J 20/282 (2006. 01)	BO 1 J 20/282 E
BO 1 J 20/281 (2006. 01)	BO 1 J 20/281 G

請求項の数 10 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2018-506410 (P2018-506410)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成28年8月24日 (2016. 8. 24)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2018-526633 (P2018-526633A)		エルシー
(43) 公表日	平成30年9月13日 (2018. 9. 13)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/048268		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02017/040127		O
(87) 国際公開日	平成29年3月9日 (2017. 3. 9)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	令和1年8月13日 (2019. 8. 13)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	62/211, 464	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成27年8月28日 (2015. 8. 28)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100128484
			弁理士 井口 司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低減した共結晶化を有するポリマーのクロマトグラフィー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

温度勾配クロマトグラフィーによって生成されるクロマトグラムにおいて、共結晶化指数 (C I) を低減するための方法であって、

a) 少なくとも 1 つの溶媒中に少なくとも 1 つのポリマーを含む組成物を溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

b) 前記ポリマー溶液の少なくとも一部分を支持材料上に注入することであって、前記支持材料が 0. 7 0 ~ 1. 5 0 の共結晶化指数 (C I) を有する、注入することと、

c) 0. 2 °C / 分以上の速度で前記支持材料を冷却することと、

d) 前記支持材料の温度を上昇させて、前記ポリマーの少なくともいくらかを溶出させることと、

e) 前記クロマトグラムを生成することと、を含み、

前記 C I は明細書において定義されたものである、前記方法。

【請求項 2】

温度勾配クロマトグラフィーを使用して、ポリマー溶液を分析するための方法であって、

a) 少なくとも 1 つの溶媒中に少なくとも 1 つのポリマーを含む組成物を溶解して、前記ポリマー溶液を形成することと、

b) 前記ポリマー溶液の少なくとも一部分を支持材料上に注入することであって、前記支持材料が 0. 7 0 ~ 1. 5 0 の共結晶化指数 (C I) を有する、注入することと、

10

20

- c) 0. 2℃/分以上の速度で前記支持材料を冷却することと、
 d) 前記支持材料の温度を上昇させて、前記ポリマーの少なくともいくらかを溶出させることと、
 e) クロマトグラムを生成することと、を含む、
前記C Iは明細書において定義されたものである、前記方法。

【請求項3】

前記温度勾配クロマトグラフィーが、以下、i) 結晶化溶出分別(C E F)クロマトグラフィー、またはi i) 昇温溶出分別(T R E F)クロマトグラフィーから選択される、請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記ポリマーがオレフィン系ポリマーである、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記支持材料が100ミクロン以下のD50値を有する球状粒子を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記支持材料の耐久性が以下の等式、 $H_I = m x + B$ （式中、mは線形回帰の勾配であって $m < 0.007$ であり、Bは線形回帰の切片である）を満たし、前記等式が線形回帰の相関係数 $R^2 \leq 0.25$ を有し、xがD O W L E X 2 0 5 6 AまたはD O W L E X 2 0 4 5を含む基準材料の連続注入の数であり、xが1～40であり、各x値について、

【数1】

$$H_I = \frac{\int_{T_v}^{\text{積分上限}} dW_f/dT \cdot dT}{\int_{T_{SF}}^{\text{積分上限}} dW_f/dT \cdot dT} * 100\%$$

であり、式中、 dW_f/dT は温度(T)で溶出するポリマーの重量分率(W_f)であり、 T_v は溶出谷温度であり、 T_{SF} は、可溶性画分の溶出直後の、ベースラインまたは最低強度(dW_f/dT)での溶出温度として定義される、

請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記支持材料が、以下、a) 金粒子、b) 金コーティングされた粒子、c) 金を含む粒子、d) 金を含むコーティングを含む粒子、e) 銀粒子、f) 銀コーティングされた粒子、g) 銀を含む粒子、h) 銀を含むコーティングを含む粒子、i) 白金粒子、j) 白金コーティングされた粒子、k) 白金を含む粒子、l) 白金を含むコーティングを含む粒子、m) パラジウム粒子、n) パラジウムコーティングされた粒子、o) パラジウムを含む粒子、p) パラジウムを含むコーティングを含む粒子、q) 銅粒子、r) 銅コーティングされた粒子、s) 銅を含む粒子、t) 銅を含むコーティングを含む粒子、またはu) これらの組み合わせのうちのいずれか1つを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

支持材料を含む少なくとも1つのカラムを含む、ポリマークロマトグラフィーのための装置であって、前記支持材料が0.70～1.50の共結晶化指数(C I)を有し、前記支持材料が不活性材料を含む、前記C Iは明細書において定義されたものである、前記装置。

【請求項9】

前記支持材料が、以下、a) 金粒子、b) 金コーティングされた粒子、c) 金を含む粒子、d) 金を含むコーティングを含む粒子、e) 銅粒子、f) 銅コーティングされた粒子、g) 銅を含む粒子、h) 銅を含むコーティングを含む粒子、またはi) これらの組み合わせのうちの1つを含む、請求項8に記載の装置。

【請求項 10】

前記支持材料の耐久性が以下の等式、 $H_I = m x + B$ （式中、 m は線形回帰の勾配であって $m < 0.007$ であり、 B は線形回帰の切片である）を満たし、前記等式が線形回帰の相関係数 $R^2 \leq 0.25$ を有し、 x がDOWLEX 2056AまたはDOWLEX 2045を含む基準材料の連続注入の数であり、 x が1～40であり、各 x 値について、
【数 1】

$$H_I = \frac{\int_{T_v}^{\text{積分上限}} dW_f/dT \cdot dT}{\int_{T_{SF}}^{\text{積分上限}} dW_f/dT \cdot dT} * 100\% \quad 10$$

であり、式中、 dW_f/dT は温度（ T ）で溶出するポリマーの重量分率（ W_f ）であり、 T_v は溶出谷温度であり、 T_{SF} は、可溶性画分の溶出直後の、ベースラインまたは最低強度（ dW_f/dT ）での溶出温度として定義される、

請求項 8 または 請求項 9 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連出願の参照

本出願は、2015年8月28日出願の米国特許仮出願第62/211,464号の利益を主張する。

【技術分野】

【0002】

コモノマー含有量及び分布（CCD）ならびに／または短鎖分枝分布（SCBD）は、ポリオレフィン特性を制御する重要なパラメータのうちの1つである。的確かつ正確なCCD分析は、新たな製品開発にとって非常に重要である。現在の試験方法は、結晶化に基づく技術（結晶化溶出分別（CEF）及び昇温溶出分別（TREF））または相互作用に基づく技術（高温熱勾配相互作用クロマトグラフィー、HT-TGIC、もしくはTGIC）を使用する。しかしながら、これらの技術は解像度の限界を有し、共溶出及び／または共結晶化を呈する。CEF及び／または全ての他の結晶化に基づく分離技術において最も困難な問題は、共結晶化である。共結晶化の量を最小化するために、分析時間を犠牲にして、1.5℃/時などの緩徐な冷却プロセスが使用される。したがって、共結晶化を低減し、解像度及び正確性を改善し、かつ分析時間を減少させるクロマトグラフィー技術に対する必要性が存在する。結晶化に基づく分離技術は、以下の参考文献、Hazlitt, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 45, 25-37 (1990)、Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982)、EP2008701A1に記載されている。JP2013-133451は、昇温溶出分別（TREF）における分離を改善するための、冷却中に狭変調温度ステップ（1ステップ当たり約5℃）の使用を開示する。

【0003】

TREFの結晶化プロセスの大部分は、結晶成長の速度及び核形成の速度によって制御されることが一般に受け入れられた。Wildらは、TREFにおける異なる冷却速度を研究し、支持材料（一般にカラム充填材料とも呼ばれる）はTREF結果において重要な役割を果たさないと結論付けた（L Wild et al., Advances in Polymer Science 98, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, P21）。ポリオレフィン産業において、ガラス

10

20

30

40

50

、ステンレスショット、及び粉碎耐火煉瓦が、カラム充填材料として使用され得ることが広く受け入れられており、これらの材料は、最終クロマトグラフィー結果を有意には変化させなかった。

【0004】

しかしながら、上記に論じられるように、共結晶化を低減し、解像度及び正確性を改善し、かつ分析時間を減少させるクロマトグラフィー技術に対する必要性が依然として存在する。これらの必要性は、以下の発明によって満たされている。

【発明の概要】

【0005】

温度勾配クロマトグラフィーによって生成されるクロマトグラムにおいて、共結晶化指数（C I）を低減するための方法であって、

10

a) 少なくとも1つの溶媒中に少なくとも1つのポリマーを含む組成物を溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

b) ポリマー溶液の少なくとも一部分を支持材料上に注入することであって、支持材料が、0.70～1.50のC Iを有する、注入することと、

c) 0.2℃/分以上の速度で支持材料を冷却することと、

d) 支持材料の温度を上昇させて、ポリマーの少なくともいくらかを溶出させることと

、

e) クロマトグラムを生成することを含む、方法。

【0006】

20

温度勾配クロマトグラフィーを使用して、ポリマー溶液を分析するための方法であって、

a) 少なくとも1つの溶媒中に少なくとも1つのポリマーを含む組成物を溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

b) ポリマー溶液の少なくとも一部分を支持材料上に注入することであって、支持材料が、0.70～1.50のC Iを有する、注入することと、

c) 0.2℃/分以上の速度で支持材料を冷却することと、

d) 支持材料の温度を上昇させて、ポリマーの少なくともいくらかを溶出させることと

、

e) クロマトグラムを生成することを含む、方法。

30

【0007】

支持材料を含む少なくとも1つのカラムを含む、ポリマークロマトグラフィーのための装置であって、支持材料が、0.70～1.50のC Iを有し、支持材料が、不活性材料を含む、装置もまた提供される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の分析のための仕組みの模式図を描写する。

【図2】 A_1 の計算のために記述される、DOWLEX 2056AのTREFクロマトグラムである。

【図3】 A_0 の計算のために記述される、DOWLEX 2056AのTREFクロマトグラムである。

40

【図4】本発明の分析及び比較分析を使用する、DOWLEX 2056AのSCBD分布（CEF）の上重ねである。

【図5】本発明の分析及び比較分析を使用する、DOWLEX 2056AのSCBD分布（TREF）の上重ねである。

【図6】数学的に構築されたブレンド（EO-A/EO-B、50：50、重量：重量）のCEFクロマトグラム、及び比較分析（125ミクロンのガラスビーズ）を使用するブレンドのCEFクロマトグラムである。

【図7】数学的に構築されたブレンド（EO-A/EO-B、50：50、重量：重量）のCEFクロマトグラム、及び本発明の分析（10.5ミクロンの金コーティングされた

50

ニッケル粒子)を使用するブレンドのC E Fクロマトグラムである。

【図8】個々のE O - A及びE O - Bクロマトグラムに加えて、数学的に構築されたブレンド(E O - A/E O - B、5 0 : 5 0、重量 : 重量)のC E Fクロマトグラム、及び本発明の分析(1 0 . 5ミクロンの金コーティングされたニッケル粒子)を使用するブレンドのC E Fクロマトグラムである。

【図9】D O W L E X 2 0 5 6 Aを使用する、本発明の分析及び比較分析の耐久性結果(H₁対連続注入の数)を描写する。2 7ミクロンのガラスビーズ、1 1 2 ~ 1 2 5ミクロンのイットリウム安定化ジルコニアを使用する比較分析、及び1 0 . 5ミクロンの金コーティングされたニッケル粒子を使用する本発明の分析。

【発明を実施するための形態】

10

【0 0 0 9】

不活性基質材料(金コーティングされた粒子など)を使用して、分析における共結晶化を最小化することができる、新たな「結晶化に基づくクロマトグラフィー」法が発見されている。本発明の方法によるC C D分析及び/またはS C B D分析の正確性は、W i l dのT R E F法の正確性に相当するか、またはそれよりも良好であり、本発明の方法は、上昇した試料スループットのために、W i l dのT R E F法の分析時間よりも少ない(例えば、5 %未満の)分析時間を必要とすることが、更に発見されている。本発明のクロマトグラフィー方法は、安定した、かつ反復可能な結晶化結果をもたらす、これが転じて、より長いカラム寿命及びよりの確なデータをもたらす。

【0 0 1 0】

20

第1の態様において、温度勾配クロマトグラフィーによって生成されるクロマトグラムにおいて、共結晶化指数(C I)を低減するための方法であって、

a) 少なくとも1つの溶媒中に少なくとも1つのポリマーを含む組成物を溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

b) ポリマー溶液の少なくとも一部分を支持材料上に注入することであって、支持材料が、0 . 7 0 ~ 1 . 5 0のC I値を有する、注入することと、

c) 0 . 2 °C/分以上の速度で支持材料を冷却することと、

d) 支持材料の温度を上昇させて、ポリマーの少なくともいくらかを溶出させることと、

、

e) クロマトグラムを生成することを含む、方法が提供される。

30

【0 0 1 1】

「クロマトグラムにおいて共結晶化指数(C I)を低減するための方法」は、1 . 5 0超、更に1 . 5 5超、更に1 . 6 0超のA₁/A₀値を有する支持材料のA₁/A₀値と比較して、0 . 7 0 ~ 1 . 5 0のC Iを有する支持材料について、以下に論じられるようなA₁/A₀値の低減を指し、そのような支持材料は、例えば、以下のうちの1つである。

i) M O - S C I S p e c i a l t y P r o d u c t s (4 0 4 0 H y P o i n t N o r t h , R o l l a , M O 6 5 4 0 1 U S A) から購入した、G L 0 1 9 1 B 6 / 1 2 5 A Wの部品番号を有する1 2 5ミクロンのガラスビーズ(M O - S C I S p e c i a l t y P r o d u c t sによると、粒径は1 2 5 μm ± 6 %であり、球状パーセンテージは≥ 9 0 %であった)、

40

i i) C o s p h e r i c L L C (S a n t a B a r b a r a , C A , U S A) から購入した、1 1 2 ~ 1 2 5ミクロンのイットリウム安定化ジルコニアマイクロ(カタログ番号Y S Z M S - 6 . 0 5、1 1 2 ~ 1 2 5 μm)(既述のサイズ範囲内の粒子のパーセンテージは> 9 0 %と報告された)、

i i i) 9ミクロンの粒径D 5 0を有する、固体ガラスマイクロ粒子であるソーダ石灰(C o s p h e r i c L L C (S a n t a B a r b a r a , C A , U S A)より、カタログ番号P 2 0 1 5 S L)、

i v) 1 0ミクロンの粒径D 5 0を有する、固体ガラスマイクロ粒子であるシランコーティングされたソーダ石灰(C o s p h e r i c L L C (S a n t a B a r b a r a

50

、CA, USA)より、カタログ番号P2015SL-S2)、

v) ステンレス鋼粒子 (Chronital 10を有してVULKAN BLAST SHOTより、0.05~0.2mmの直径、170-100のメッシュサイズ、洗浄し、サイズ分別した)。

【0012】

第2の態様において、温度勾配クロマトグラフィーを使用して、ポリマー溶液を分析するための方法であって、

a) 少なくとも1つの溶媒中に少なくとも1つのポリマーを含む組成物を溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

b) ポリマー溶液の少なくとも一部分を支持材料上に注入することであって、支持材料が、0.70~1.50のCIを有する、注入することと、

c) 0.2℃/分以上の速度で支持材料を冷却することと、

d) 支持材料の温度を上昇させて、ポリマーの少なくともいくらかを溶出させることと、

e) クロマトグラムを生成することを含む、方法が提供される。

【0013】

第3の態様において、支持材料を利用する少なくとも1つのカラムを含む、ポリマークロマトグラフィーのための装置であって、支持材料が、0.70~1.50のCIを有し、支持材料が、不活性材料を含む、装置が提供される。

【0014】

本発明の方法は、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【0015】

本発明の装置は、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【0016】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、温度勾配クロマトグラフィーは、以下、i) 結晶化溶出分別 (CEF) クロマトグラフィー、またはii) 昇温溶出分別 (TRF) クロマトグラフィーから選択される。

【0017】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、ポリマーは、オレフィン系ポリマーである。

【0018】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、ステップd) では、支持材料の温度は、0.5℃/分以上、更に1.0℃/分以上、更に1.5℃/分以上、更に2.0℃/分以上、更に3.0℃/分以上、更に4.0℃/分以上、更に5.0℃/分以上、更に6.0℃/分以上、更に7.0℃/分以上、更に8.0℃/分以上、更に9.0℃/分以上の速度で上昇される。

【0019】

一実施形態において、ステップc) では、溶出剤の流量は、支持材料を通して維持される。一実施形態において、第1及び第2の態様について、ステップc) では、溶出剤は、0.5ml/分以下の速度で、支持材料を通して流動する。

【0020】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、ステップc) では、支持材料は、 $\geq 0.25^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 0.30^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 0.40^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 0.50^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 1.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 1.5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 2.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 3.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 4.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 5.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 6.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 7.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 8.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 9.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 10.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 11.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 、更に $\geq 12.0^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却される。

【0021】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、ステップc)において、支持材料は、6.0℃/分超、更に8.0℃/分超、更に10.0℃/分超、更に12.0℃/分超、更に14.0℃/分超の速度で冷却される。

【0022】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、ステップc)において、支持材料を通した溶出剤の流量は、0.4mL/分以下、更に0.3mL/分以下、更に0.2mL/分以下、更に0.1mL/分以下、更に0.05mL/分以下、更に0.02mL/分以下、更に0.01mL/分以下で維持される。

【0023】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、ステップd)において、支持材料を通した溶出剤の流量は、0.5～3.0mL/分、または0.5～2.0mL/分、または0.5～1.0mL/分である。

10

【0024】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、ステップd)において、支持材料の温度は、1.0℃/分以上、更に2.0℃/分以上、更に3.0℃/分以上、更に4.0℃/分以上、更に5.0℃/分以上の速度で上昇される。

【0025】

一実施形態において、第1及び第2の態様について、ステップd)において、支持材料の温度は、6.0℃/分以上、更に7.0℃/分以上、更に8.0℃/分以上、更に9.0℃/分以上、更に10.0℃/分以上の速度で上昇される。

20

【0026】

別段記述されない限り、本明細書に記載される以下の実施形態は、上記に論じられる第1、第2、及び第3の態様の両方に適用される。

【0027】

一実施形態において、ポリマーは、オレフィン系ポリマーである。

【0028】

一実施形態において、CI値は、0.70～1.45、更に0.70～1.40、更に0.70～1.35、更に0.70～1.30、更に0.70～1.25、更に0.70～1.20である。

【0029】

30

一実施形態において、支持材料は、ASTM法C518-10を使用して25℃で測定される、95W/mK超、更に95W/mK超の熱伝導率を有する。

【0030】

一実施形態において、支持材料は、1つ以上の金属を含む表面組成を有し、各金属は、その元素形態において、 ≥ 2.2 の電気陰性度を有する。金属が酸化物または塩の形態にあったとしても、電気陰性度は元素金属のものである。

【0031】

一実施形態において、支持材料は、100ミクロン以下の D_{50} 値を有する球状粒子を含む。一実施形態において、支持材料は、5ミクロン以上、または10ミクロン以上、または20ミクロン以上の D_{50} 値を有する球状粒子を含む。

40

【0032】

一実施形態において、支持材料は、5～100 μm 、または10～80 μm 、または10～50 μm の平均粒径直径 D_{50} を含む。

【0033】

一実施形態において、支持材料は、 ≥ 2 ミクロン、または ≥ 5 ミクロン、または ≥ 10 ミクロン、または ≥ 20 ミクロンの D_{50} を有する。一実施形態において、支持材料は、 $< 50\mu\text{m}$ 、または $< 40\mu\text{m}$ 、または $< 30\mu\text{m}$ 、または $< 20\mu\text{m}$ 、または $< 10\mu\text{m}$ 、または $< 5\mu\text{m}$ の D_{50} を有する。

【0034】

一実施形態において、支持材料は、2～100ミクロン、更に5～80ミクロン、更に

50

5～50ミクロンの D_{50} を有する。更なる一実施形態において、支持材料は、>90体積%の球状粒子を含む。

【0035】

一実施形態において、支持材料は、2～40ミクロン、更に5～30ミクロン、更に10～20ミクロン、更に2～10ミクロンの D_{50} を有する。更なる一実施形態において、支持材料は、>90体積%の球状粒子を含む。

【0036】

一実施形態において、支持材料は、 D_{10} が ≥ 2 ミクロンであり、 D_{90} が $\leq 3.1 \times D_{50}$ であり、かつ $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ の比率が < 3.0 、更に < 2.0 、更に < 1.5 、及び更に < 1.3 であるような、粒径分布を有する。

10

【0037】

一実施形態において、溶媒は、溶媒の重量に基づいて、200ppm未満の水を含む。

【0038】

一実施形態において、支持材料の耐久性は、以下の等式、 $H_I = mx + B$ （式中、 $m < 0.007$ ）を満たし、等式は、線形回帰の相関係数 $R^2 \leq 0.25$ を有し、 x = 基準材料の連続注入の数であり、 x は、1～40であり、各 x 値について、

【0039】

【数1】

$$H_I = \frac{\int_{T_{SF}}^{\text{積分上限}} \frac{dW_f/dT \cdot dT}{\int_{T_{SF}}^{\text{積分上限}} \frac{dW_f/dT \cdot dT}} * 100\%$$

20

【0040】

である。更なる一実施形態において、基準材料は、DOWLEX 2056Aポリエチレン樹脂またはDOWLEX 2045ポリエチレン樹脂、及び更にDOWLEX 2045ポリエチレン樹脂である。

【0041】

一実施形態において、支持材料は、表面コーティング層を有し、コーティング層の厚さは、10nm～100nm、または20nm～100nmである。一実施形態において、支持材料は、表面コーティング層を有し、コーティング層の厚さは、5nm～200nm、または10nm～200nm、または20nm～200nmである。

30

【0042】

一実施形態において、支持材料は、以下、a) 金粒子、b) 金コーティングされた粒子（例えば、金コーティングされたニッケル）、c) 金を含む粒子、d) 金を含むコーティングを含む粒子、e) 銀粒子、f) 銀コーティングされた粒子、g) 銀を含む粒子、h) 銀を含むコーティングを含む粒子、i) 白金粒子、j) 白金コーティングされた粒子、k) 白金を含む粒子、l) 白金を含むコーティングを含む粒子、m) パラジウム粒子、n) パラジウムコーティングされた粒子、o) パラジウムを含む粒子、p) パラジウムを含むコーティングを含む粒子、q) 銅粒子、r) 銅コーティングされた粒子、s) 銅を含む粒子、t) 銅を含むコーティングを含む粒子、またはu) これらの組み合わせのうちのいずれか1つを含む。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 90 重量%を構成する。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 95 重量%、更に ≥ 98 重量%、更に ≥ 99 重量%を構成する。

40

【0043】

一実施形態において、支持材料は、以下、a) 金粒子、b) 金コーティングされた粒子（例えば、金コーティングされたニッケル）、c) 金を含む粒子、d) 金を含むコーティングを含む粒子、e) 銀粒子、f) 銀コーティングされた粒子、g) 銀を含む粒子、h) 銀を含むコーティングを含む粒子、i) 白金粒子、j) 白金コーティングされた粒子、k

50

）白金を含む粒子、l）白金を含むコーティングを含む粒子、m）パラジウム粒子、n）パラジウムコーティングされた粒子、o）パラジウムを含む粒子、p）パラジウムを含むコーティングを含む粒子、またはq）これらの組み合わせを含む。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 90 重量%を構成する。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 95 重量%、更に ≥ 98 重量%、更に ≥ 99 重量%を構成する。

【0044】

一実施形態において、支持材料は、以下、a）金粒子、b）金コーティングされた粒子（例えば、金コーティングされたニッケル）、c）金を含む粒子、d）金を含むコーティングを含む粒子、e）銅粒子、f）銅コーティングされた粒子、g）銅を含む粒子、h）銅を含むコーティングを含む粒子、またはi）これらの組み合わせのうちの1つを含む。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 90 重量%を構成する。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 95 重量%、更に ≥ 98 重量%、更に ≥ 99 重量%を構成する。

10

【0045】

一実施形態において、支持材料は、以下、a）金粒子、b）金コーティングされた粒子（例えば、金コーティングされたニッケル）、c）金を含む粒子、d）金を含むコーティングを含む粒子、またはq）これらの組み合わせを含む。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 90 重量%を構成する。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 95 重量%、更に ≥ 98 重量%、更に ≥ 99 重量%を構成する。

20

【0046】

一実施形態において、支持材料は、金粒子、金コーティングされた粒子（例えば、金コーティングされたニッケル）、またはこれらの組み合わせを含む。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 90 重量%を構成する。更なる一実施形態において、粒子は、支持材料の重量に基づいて、支持材料の ≥ 95 重量%、更に ≥ 98 重量%、更に ≥ 99 重量%を構成する。

【0047】

一実施形態において、支持材料は、少なくとも1つの不活性金属を含む材料を含む。

【0048】

一実施形態において、「支持材料」は、 $-15^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱安定性である。一実施形態において、「支持材料」は、 $-15^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で化学安定性である。一実施形態において、「支持材料」は、 $-15^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱安定性かつ化学安定性である。

30

【0049】

化学安定性は、支持材料が移動相またはポリマー溶液によって化学反応を受けないこと、及び熱分解を受けないことを意味する。熱安定性は、実質的な熱膨張または熱収縮を受けない固定相を記載し、膨張または収縮は、カラム床の移動もしくはカラム床による空隙の生成を引き起こすか、または比較的短期間でのカラム性能の劣化を引き起こす。

【0050】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、 $0.850 \sim 0.980 \text{ g/cc}$ 、または $0.860 \sim 0.960$ 、または $0.870 \sim 0.940 \text{ g/cc}$ の密度（ $1 \text{ cc} = 1 \text{ cm}^3$ ）を有する。

40

【0051】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、エチレン系ポリマーである。

【0052】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、プロピレン系ポリマーである。

【0053】

一実施形態において、第3の態様の装置は、支持材料を温度勾配に供する手段を更に含む。更なる一実施形態において、温度勾配（冷却または加熱）は、1分当たり 0.5°C 以

50

上、または1分当たり1.0℃以上、または1分当たり2.0℃以上である。

【0054】

温度勾配デバイス（例えば、PolymerCharからの、CEFにおいて使用されるGC炉（Agilent Technologies））は、制御された様式でカラム（例えば、クロマトグラフィーカラム）を熱処理または冷却するのに使用される機器である。他の例は、Hewlett PackardのGC炉及び分析TREF炉（例えば、Gillespie et al., U. S. 2008/0166817 A1を参照されたい）である。

【0055】

一実施形態において、装置は、支持材料を溶媒勾配に供する手段を更に含む。

10

【0056】

溶媒勾配デバイス（例えば、PolymerCharから入手可能な、ミキサーを有する二重ポンプシステム（Agilent Technologies））は、制御された様式で2つ以上の溶媒を混合するのに使用される機器であり、溶媒混合物は、カラム（例えば、クロマトグラフィーカラム）において溶出剤として使用される。例としては、バイナリShimadzu LC-20ADポンプ（Roy et al, Development of Comprehensive Two-Dimensional High Temperature Liquid Chromatography×Gel Permeation Chromatography for Characterization of Polyolefins, Macromolecules 2010, 43, 3710-3720を参照されたい）、及びHT-LC機器からのバイナリAgilentポンプ（PolymerChar）が挙げられる。

20

【0057】

一実施形態において、装置は、例えば、上記の少なくとも1つの炉と少なくとも1つのポンプとの組み合わせを使用することによって、支持材料を温度勾配に供する手段及び支持材料を溶媒勾配に供する手段を更に含む。更なる一実施形態において、温度勾配は、1分当たり0.1℃以上、または1分当たり1.0℃以上、または1分当たり2.0℃以上である。

【0058】

一実施形態において、装置は、第1の支持材料とは異なる第2の支持材料を更に含む。例えば、第2の支持材料は、化学組成、平均粒径、粒径分布、孔径、及び／または孔径分布などの1つ以上の特徴において、第1の支持材料と異なってもよい。

30

【0059】

一実施形態において、装置は、例えば、上記のPolymerChar装置内の炉とポンプとの組み合わせによって、第2の支持材料を温度勾配に供する手段を更に含む。更なる一実施形態において、温度勾配は、1分当たり0.1℃以上、または1分当たり1.0℃以上、または1分当たり2.0℃以上である。好適な温度勾配デバイスは、上記に論じられる。

【0060】

一実施形態において、装置は、第2の支持材料を溶媒勾配に供する手段を更に含む。好適な溶媒勾配デバイスは、上記に論じられる。

40

【0061】

一実施形態において、装置は、例えば、上記の少なくとも1つの炉と少なくとも1つのポンプとの組み合わせを使用することによって、第2の支持材料を温度勾配及び溶媒勾配の両方に供する手段を更に含む。更なる一実施形態において、温度勾配は、1分当たり0.1℃以上、または1分当たり1.0℃以上、または1分当たり2.0℃以上である。

【0062】

一実施形態において、装置は、インライン、アトライン、またはオンラインで、ポリマーの重合プロセスまたは単離プロセスのいずれかに接続される。

【0063】

50

一実施形態において、第2の支持材料は、少なくとも1つ充填剤（例えば、不活性充填剤）を含む。充填剤としては、ガラス及びステンレス鋼ショットなど、これらに限定されない無機材料が挙げられるが、これらに限定されない。

【0064】

一実施形態において、第2の支持材料は、第2の支持材料の重量に基づいて、50重量パーセント以上の充填剤（例えば、不活性充填剤）または60重量パーセント以上の充填剤を含む。一実施形態において、少なくとも1つの充填剤は、球の形態にある。更なる一実施形態において、球は、2～150ミクロン、または5～125ミクロン、または7～50ミクロンの直径を有する。

【0065】

一実施形態において、支持材料を通して流動する液体は、強度溶出剤である。強度溶出剤の例としては、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、及びテトラクロロエチレンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0066】

一実施形態において、支持材料を通して流動する液体は、弱度溶出剤である。弱度溶出剤の例としては、デカノール、ジフェニルエーテル、デカン、及びエチレングリコールモノブチルエーテル（EGMBE）が挙げられるが、これらに限定されない。

【0067】

一実施形態において、支持材料を通して流動する液体は、弱度溶出剤と強度溶出剤との混合物である。弱度溶出剤と強度溶出剤との混合物の例としては、デカノールと1, 2, 4-トリクロロベンゼンとの混合物、デカンと1, 2-ジクロロベンゼンとの混合物、及びエチレングリコールモノブチルエーテル（EGMBE）と1, 2-ジクロロベンゼンとの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0068】

一実施形態において、ポリマーは、1ミリリットルの溶液当たり0.1ミリグラム超のポリマーの溶液中濃度を有する。更なる一実施形態において、ポリマーは、オレフィン系ポリマーである。

【0069】

本発明の方法は、オンラインまたはオフラインで、他の分析方法と連結することができる。例えば、選択される分子サイズのコポリマーを含有するSECカラムからの溶出物を、昇温溶出分別（TREF）または結晶化溶出分別（CEF）によって分析して、選択される分子サイズのコモノマー比率を決定することができる。それぞれが参照により本明細書に組み込まれる、Roy et al., Development of Comprehensive Two-Dimensional High Temperature Liquid Chromatography×Gel Permeation Chromatography for Characterization of Polyolefins, Macromolecules (2010), 43, 3710-3720、Gillespie et al., "APPARATUS AND METHOD FOR POLYMER CHARACTERIZATION", US2008/0166817A1もまた、参照されたい。

【0070】

本発明の方法は、（グラム、キログラムの用語で）大量のポリマーがそのCCDに従って分別される、分取規模で使用する事ができる。

【0071】

本発明の方法は、アトラインのプロセス制御及び／または品質制御において使用して、オレフィン系ポリマーのCCD及び／またはSCBDの素早いフィードバックを提供することができる。

【0072】

本発明の方法は、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【0073】

本発明の装置は、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【0074】

支持材料は、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【0075】

第2の支持材料は、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【0076】

共結晶化

10

モノマー含有量及び分布分析(CCD)及び短鎖分岐分析(SCBD)の決定において、共結晶化(一般に共溶出とも称される)は、類似しているが異なるマイクロ構造を有するポリマー鎖(例えば、オレフィン系ポリマー鎖)が、ともに結晶を形成するか、またはともに溶出する可能性があり、報告されるCCDまたはSCBDに誤差をもたらす現象を指す。共結晶化は、結晶化分析分別(CRYSTAF、Monrabal, US 5, 222, 390)、昇温溶出分別(TREF、L Wild et al., Advances in Polymer Science 98, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, P21及び引用される参考文献)、ならびに結晶化溶出分別(CEF、Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007))を含む結晶化に基づく技術の、解像度及び試験正確性を制限する重要な要因のうちの1つである。未知の複数構成成分系における共結晶化の程度の定量化は、非常に困難である。共結晶化の結果として、CRYSTAF、TREF、またはCEF(冷却プロセス中に緩徐な流動を有することによって、TREF型の実験を従来のTREF分析時間の一部分の時間で実行する、高スループットTREF(Monrabal, EP 2008701B1))からの結果をモデル化またはデコンボリューションすることは困難である。

20

【0077】

共結晶化は、分離技術に基づく結晶化の内在的特徴である。当該技術分野において、WildのTREF実験におけるように、0.025℃/分などの冷却速度の低減は、共結晶化の量を低減することが周知である。0.025℃/分の冷却速度を使用するWildのTREFは、非常に長い分析時間(試料溶液がTREFカラムに充填されてから、1試料当たり4500分間)を犠牲にして、SCBD分析の黄金律として広く受け入れられている。

30

【0078】

共結晶化指数(CI)の定義

共結晶化指数(CI)は、以下、 $CI = A_1 / A_0$ のように定義され、式中、 A_1 は、CEF分析またはTREF分析から得られる、DOWLEX 2056AまたはDOWLEX 2045の最高温度溶出ピークのピーク面積であり、 A_0 は、210~250ミクロンの直径範囲を有する支持材料CHROMOSORB(登録商標)PNAWを使用して、Wildの実験条件(Wild et al, Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982))を使用することによって決定される、同一の材料の同一のピークのピーク面積である。 A_1 の決定に使用される支持材料は、210~250ミクロンの直径範囲を有するCHROMOSORB PNAWではない。

40

【0079】

DOWLEX 2045((密度=0.920g/cc、 $I_2 = 1.0$ g/10分、 $I_{10} / I_2 = 8.0$ (標的特性)またはDOWLEX 2056A(密度=0.920g/cc、 $I_2 = 1.0$ g/10分、 $I_{10} / I_2 = 8.0$ (標的特性))のいずれも、CIの計算に使用することができる。CIの計算時、CEF及びWildのTREF、またはTREF及びWildのTREFは、同一の材料の同一のロットに対して実行されることに

50

留意されたい。C I の計算は、以下のステップを含む。

(1) 「 dW_f/dT 対溶出温度」(式中、 dW_f/dT は、 T の温度で溶出するポリマーの重量分率(W_f)である)を提示する、C E F (以下の試験方法節を参照されたい)またはT R E F (以下の試験方法節を参照されたい)によって、S C B D 分布を得るステップ、

(2) 可溶性画分の溶出温度谷、 T_{SF} (式中、 T_{SF} は、可溶性画分ピークがベースラインまたはベースライン近くに戻る溶出温度として定義される)を決定するステップ。S C B D 分布から、 T_{SF} は、積分下限と 40°C との間のピーク谷の溶出温度である(例えば、図2を参照されたい)、

(3) 最高温度溶出ピークのピーク谷の溶出谷温度、(T_v)を決定するステップ。谷は、 86°C と 100°C との間にあるべきであり、それが、 86°C と 100°C との間の最小高さである(図2を参照されたい)、

(4) 最高温度溶出ピーク(A_I)のピーク面積(%)を計算するステップ

【0080】

【数2】

$$A_I = \frac{\int_{T_{SF}}^{\text{積分上限}} \frac{dW_f/dT \cdot dT}{\int_{T_{SF}}^{\text{積分上限}} dW_f/dT \cdot dT} * 100\%$$

10

20

【0081】

(5) 「 dW_f/dT 対溶出温度」(式中、 dW_f/dT は、 T の溶出温度で溶出するポリマーの重量分率(W_f)である)を提示する、W i l d のT R E F によって、同一の材料のS C B D 分布を得るステップ、

(6) 86°C から 100°C に向かう溶出温度から探すことによって、最高温度溶出ピークのピーク谷の溶出谷温度(T_v)を決定するステップ(ここで、ピーク谷は、W i l d のT R E F によって得られるS C B D を使用することによる、 86°C と 100°C との間の最小高さである(例えば、図3を参照されたい))、

(7) W i l d のT R E F によって得られるS C B D から A_o を、以下のように計算するステップ

30

【0082】

【数3】

$$A_o = \frac{\int_{T_v}^{\text{積分上限}} \frac{dW_f/dT \cdot dT}{\int_{\text{積分下限}}^{\text{積分上限}} dW_f/dT \cdot dT} X 100\%$$

【0083】

(8) A_I 及び A_o

40

【0084】

【数4】

$$CI = \frac{A_I}{A_o}$$

【0085】

からC I を計算するステップ。D O W L E X 2 0 5 6 A について、 A_o は、 13.4% である。

【0086】

50

例えば、図2及び3を参照されたい。T R E Fから得られるS C B D分布からの A_1 の計算について、試料はD O W L E X 2 0 5 6 Aである（図2を参照されたい）。W i l dのT R E Fから得られるS C B D分布からの A_0 の計算について、試料はD O W L E X 2 0 5 6 Aである（図3を参照されたい）。

【0087】

ポリマー

本発明の分析を使用して、エチレン系ポリマー及びプロピレン系ポリマーなどのオレフィン系ポリマーの、C C D及び／またはS C B Dを測定することができる。

【0088】

オレフィン系ポリマー

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、エチレン系ポリマーである。

10

【0089】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、エチレン／アルファ－オレフィンインターポリマーである。更なる一実施形態において、アルファ－オレフィン、C 3－C 10アルファ－オレフィンであり、好ましくは、プロピレン、1－ブテン、1－ヘキセン、及び1－オクテンから選択される。

【0090】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、エチレン／アルファ－オレフィンコポリマーである。更なる一実施形態において、アルファ－オレフィン、C 3－C 10アルファ－オレフィンであり、好ましくは、プロピレン、1－ブテン、1－ヘキセン、及び1

20

【0091】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、エチレンとアルファ－オレフィンとのコポリマーである。更なる一実施形態において、アルファ－オレフィンは、1－ブテンまたは1－オクテンである。

【0092】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、ポリエチレンホモポリマーである。

【0093】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、プロピレン系ポリマーである。

【0094】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、プロピレン／アルファ－オレフィンインターポリマーである。更なる一実施形態において、アルファ－オレフィンは、エチレン、またはC 4－C 10アルファ－オレフィンであり、好ましくは、エチレン、1－ブテン、1－ヘキセン、及び1－オクテンから選択される。

30

【0095】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、プロピレン／アルファ－オレフィンコポリマーである。更なる一実施形態において、アルファ－オレフィンは、C 2またはC 4－C 10アルファ－オレフィンであり、好ましくは、エチレン、1－ブテン、1－ヘキセン、及び1－オクテンから選択される。

【0096】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、ポリプロピレンホモポリマーである。

40

【0097】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、 $\leq 0.980 \text{ g/cc}$ 、または $\leq 0.970 \text{ g/cc}$ 、または $\leq 0.960 \text{ g/cc}$ の密度（ $1 \text{ cc} = 1 \text{ cm}^3$ ）を有する。

【0098】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、 0.950 g/cc 以下、または 0.940 g/cc 以下、または 0.930 g/cc 以下の密度を有する。一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、 0.920 g/cc 以下、または 0.910 g/cc 以下、または 0.900 g/cc 以下の密度を有する。

【0099】

50

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、 0.850 g/cc 以上、または 0.860 g/cc 以上、または 0.870 g/cc 以上の密度を有する。

【0100】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、 $0.850\text{ g/cc} \sim 0.980\text{ g/cc}$ 、または $0.860\text{ g/cc} \sim 0.960\text{ g/cc}$ 、または $0.870\text{ g/cc} \sim 0.940\text{ g/cc}$ の密度を有する。

【0101】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、 ^{13}C NMRによって決定される、2モルパーセント～29モルパーセントのアルファ-オレフィンを含む。好ましいアルファ-オレフィンは、上記に論じられる。

10

【0102】

一実施形態において、オレフィン系ポリマーは、 ^{13}C NMRによって決定される、5モルパーセント～9モルパーセントのアルファ-オレフィンを含む。好ましいアルファ-オレフィンは、上記に論じられる。

【0103】

オレフィン系ポリマーとしては、低密度ポリエチレン (LDPE)、低密度ポリエチレン (HDPE)、不均一分岐線状ポリマー (LLDPEなどのチーグラ-ナッタ重合ポリマーを含み、The Dow Chemical Companyから入手可能なDOWLEX線状低密度ポリエチレン (LLDPE)などの製品を含む)、均一分岐実質の線状ポリマー (ともにThe Dow Chemical Companyから入手可能な、AFFINITYポリオレフィンプラスチック及びENGAGEポリオレフィンエラストマーなど)、不均一分岐線状ポリマー (ExxonMobilから入手可能なEXACTポリマーなど)、ならびにオレフィンマルチブロックコポリマー (The Dow Chemical Companyから入手可能なINFUSEオレフィンブロックコポリマーなど)が挙げられるが、これらに限定されない。オレフィン系ポリマーはまた、ポリプロピレンホモポリマー、インパクトプロピレン系コポリマー、及びランダムプロピレン系コポリマーも含む。オレフィン系ポリマーは、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

20

【0104】

定義

30

反対の記載がない限り、文脈から黙示的でない限り、または当該技術分野において通例でない限り、全ての部及びパーセントは重量に基づき、全ての試験方法は本開示の出願時点で最新のものである。

【0105】

本明細書で使用される場合、「支持材料」という用語は、支持材料の温度を変化させるプロセス及び／または溶媒組成を変化させるプロセスを含む、クロマトグラフィープロセスにおいて、固体形態として流体流中に存在する材料を指す。本明細書で使用される場合、支持材料に言及する不活性材料は、支持材料として、または支持材料の構成成分として使用されるときに、化学的変換及び／または物理的変換を受けない材料を指す。

【0106】

40

本明細書で使用される場合、充填剤に言及する不活性材料は、支持材料として、または支持材料の構成成分として使用されるときに、化学的変換及び／または物理的変換を受けない材料を指す。

【0107】

本明細書で使用される場合、「表面組成」という用語は、支持材料の表面上に位置する化学構造を指す。X線回折及び／またはEDXを使用して、表面組成を決定することができる。

【0108】

本明細書で使用される場合、「溶媒」という用語は、別の物質 (溶質) を溶解することができる物質または物質の混合物 (例えば、液体) を指す。

50

【0109】

本明細書で使用される場合、「溶出剤」という用語は、固定支持材料から1つ以上の物質を移動または溶出させるために、クロマトグラフィープロセスにおいて使用される溶媒を指す。

【0110】

本明細書で使用される場合、「球状粒子」という用語は、少なくとも100個の粒子を含有する粒子の試料について、走査電子顕微鏡によって決定される各粒子の最大直径対最小直径の比率が2以下であるような、わずかな表面多様性を有する、完全に円形またはほとんど粒子の粒子を指す。

【0111】

10

本明細書で使用される場合、「表面コーティング層」という用語は、支持材料の粒子の外表面上のコーティングを指す。典型的に、粒子の試料の総表面積の少なくとも95面積パーセントが、コーティングされる。表面コーティングの量は、SEM（走査電子顕微鏡）によって決定することができる。

【0112】

本明細書で使用される場合、金属に言及する「元素形態」という用語は、ゼロ（0）の価電子状態にある金属を指す。

【0113】

本明細書で使用される場合、金属に言及する「ポリマー」という用語は、同一の種類であるか異なる種類であるかに関わらず、モノマーを重合することによって調製されるポリマー化合物を指す。したがって、ポリマーという総称は、（微量の不純物がポリマー構造中に組み込まれてもよいという理解の下、1つの種類のモノマーのみから調製されるポリマーを指すために用いられる）ホモポリマーという用語、及び本明細書で以下に定義されるインターポリマーという用語を網羅する。微量の不純物、例えば、触媒残渣が、ポリマー中及び／またはポリマー内に組み込まれてもよい。

20

【0114】

本明細書で使用される場合、「インターポリマー」という用語は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。インターポリマーという総称は、（2つの異なるモノマーから調製されるポリマーを指すために用いられる）コポリマー、及び3つ以上の異なる種類のモノマーから調製されるポリマーを含む。

30

【0115】

本明細書で使用される場合、「オレフィン系ポリマー」という用語は、（ポリマーの重量に基づいて）主要量の重合オレフィンモノマー、例えば、エチレンまたはプロピレンと、任意で少なくとも1つのコモノマーとを含むポリマーを指す。

【0116】

本明細書で使用される場合、「エチレン系ポリマー」という用語は、（ポリマーの重量に基づいて）主要量の重合エチレンモノマーと、任意で少なくとも1つのコモノマーとを含むポリマーを指す。

【0117】

本明細書で使用される場合、「エチレン系インターポリマー」という用語は、（インターポリマーの重量に基づいて）主要量の重合エチレンモノマーと、少なくとも1つのコモノマーとを含むインターポリマーを指す。

40

【0118】

本明細書で使用される場合、「エチレン系コポリマー」という用語は、2つのみのモノマーの種類として、（コポリマーの重量に基づいて）主要量の重合エチレンモノマーと、1つのコモノマーとを含むコポリマーを指す。

【0119】

本明細書で使用される場合、「エチレン／ α -オレフィンインターポリマー」という用語は、（インターポリマーの重量に基づいて）主要量の重合エチレンモノマーと、少なくとも1つの α -オレフィンとを含むインターポリマーを指す。

50

【0120】

本明細書で使用される場合、「エチレン／ α -オレフィンコポリマー」という用語は、2つのみのモノマーの種類として、（コポリマーの重量に基づいて）主要量の重合エチレンモノマーと、 α -オレフィンとを含むコポリマーを指す。

【0121】

本明細書で使用される場合、「ポリエチレンホモポリマー」という用語は、重合エチレンモノマーのみを含むポリマーを指す。

【0122】

本明細書で使用される場合、「プロピレン系ポリマー」という用語は、（ポリマーの重量に基づいて）主要量の重合プロピレンモノマーと、任意で少なくとも1つのコモノマーとを含むポリマーを指す。

10

【0123】

本明細書で使用される場合、「プロピレン系インターポリマー」という用語は、（インターポリマーの重量に基づいて）主要量の重合プロピレンモノマーと、少なくとも1つのコモノマーとを含むインターポリマーを指す。

【0124】

本明細書で使用される場合、「プロピレン系コポリマー」という用語は、2つのみのモノマーの種類として、（コポリマーの重量に基づいて）主要量の重合プロピレンモノマーと、1つのコモノマーとを含むコポリマーを指す。

【0125】

本明細書で使用される場合、「プロピレン／ α -オレフィンインターポリマー」という用語は、（インターポリマーの重量に基づいて）主要量の重合プロピレンモノマーと、少なくとも1つの α -オレフィンとを含むインターポリマーを指す。

20

【0126】

本明細書で使用される場合、「プロピレン／ α -オレフィンコポリマー」という用語は、2つのみのモノマーの種類として、（コポリマーの重量に基づいて）主要量の重合プロピレンモノマーと、 α -オレフィンとを含むコポリマーを指す。

【0127】

本明細書で使用される場合、「組成物」という用語は、組成物を含む材料の混合物、ならびに組成物の材料から形成される反応生成物及び分解生成物を含む。

30

【0128】

本明細書で使用される場合、「多次元クロマトグラフィー」という用語は、複数の分離機構の連結を指す（例えば、J. C. Giddings (1990), Use of Multiple Dimensions in Analytical Separations, in Hernan Cortes Editor, Multidimensional Chromatography: Techniques and Applications (1st ed. pp. 1), New York, NY: Marcel Dekker, Inc. を参照されたい）。

【0129】

「を含む (comprising)」、「を含む (including)」、「を有する」、及びそれらの派生語は、いかなる追加の構成要素、ステップ、または手順の存在も、これらが具体的に開示されているかどうかに関わらず、除外することが意図されない。いかなる疑念も避けるために、「を含む」という用語の使用を通して主張される全ての組成物は、反対の記載がない限り、ポリマー性であるか別様であるかに関わらず、任意の追加の添加剤、アジュバント、または化合物を含んでもよい。対照的に、「から本質的になる」という用語は、いかなる後続の引用範囲からも、動作性にとって必須ではないものを除いて、いかなる他の構成要素、ステップ、または手順も除外する。「からなる」という用語は、具体的に列挙されていないいかなる構成要素、ステップ、または手順も除外する。

40

【0130】

50

本明細書で使用される場合、「温度勾配クロマトグラフィー」という用語は、温度勾配に基づく分離技術、典型的にはポリマー分離を指す。好ましい例としては、T R E F及びC E Fが挙げられる。

【0131】

本明細書で使用される場合、「T R E F」という用語は、ポリマー試料内のポリマー分子の異なる結晶化に基づく分離技術を使用し、固定支持体上へのポリマー試料の結晶化（冷却）中に静的溶出剤流動を使用するか、または溶出剤流動を使用しない、昇温溶出分別クロマトグラフィーを指す。

【0132】

本明細書で使用される場合、「C E F」という用語は、ポリマー試料内のポリマー分子の異なる結晶化に基づく分離技術を使用し、固定支持体上へのポリマー試料の結晶化（冷却）中に動的溶出剤流動を使用する、結晶化溶出分別クロマトグラフィーを指す。

【0133】

試験方法

結晶化溶出分別（C E F）

結晶化溶出分別分析は、Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)に従って実行する。C E F機器は、I R-5検出器（Polymer Char, Spainから市販されるものなど）、及び2つの角度光散乱検出器モデル2040（Agilentから市販されるものなど）を備える。オルトジクロロベンゼン（ODCB、99%の無水等級）、及びシリカゲル40（粒径0.2~0.5mm）（EMD Chemicalsから市販されるものなど）を得る。シリカゲルを、使用前に160℃の真空炉内で少なくとも2時間乾燥させる。ODCBに、使用前に乾燥窒素（N₂）を1時間スパーキングする。乾燥窒素は、窒素を<90psigで乾燥CaCO₃及び5Åの分子ふるい上に通過させることによって得る。5グラムの乾燥シリカを2リットルのODCBに添加することによって、または乾燥シリカが充填されたカラム（複数可）を通してODCBを0.1mL/分~2.0mL/分でポンピングすることによって、ODCBを更に乾燥させる。乾燥ODCBは、本明細書で以下「ODCB-m」と呼ばれる。160℃で60分間の振盪下、4mg/mLでポリマー試料をODCB-m中に溶解（8mLのODCB-m中、32mgの試料）することによって、オートサンプラーを使用して、試料溶液を調製する。試料溶液（300μL）をカラム中に注入する（各分析のカラムについては、実験節を参照されたい）。C E Fの温度プロファイルは、以下、95℃~30℃まで3.0℃/分で結晶化；30℃で0、1、または2分間熱平衡；30℃で2または3分間等温溶出；その後、30℃~140℃まで3.0℃/分のものである。結晶化中の流量は、0.03mL/分である。溶出中の流量は、0.50mL/分である。I R-5信号データを、1つのデータ点/秒で収集する。

【0134】

データ処理を、「GPCOne」ソフトウェア（Polymer Char, Spain）で実行する。クロマトグラムを、「GPCOne」ソフトウェアと統合する。ピークが高溶出温度で平坦ベースラインまで落ちる場合、可視の差から、及び可溶性画分（SF）の低温度側上の検出器信号の最小または平坦領域から、直線ベースラインを引く。ピークが平坦ベースライン領域まで落ちる（およそ約120℃）場合、可視の差に基づいて、温度積分上限を確立する。ベースラインと、可溶性画分を含むクロマトグラムとの交差点に基づいて、温度積分下限を確立する。ODCB-m中、NIST標準物質線状ポリエチレン1484a（1.0mg/mL）とEICOSANE（2mg/mL）との混合物を使用することによって、C E Fの温度較正を実行する。較正は、4つのステップ、つまり、（1）EICOSANEの測定されたピーク溶出温度マイナス30.00℃の間の温度オフセットとして定義される遅延体積を計算するステップ、（2）C E F生温度データから溶出温度の温度オフセットを減算するステップ（この温度オフセットは、溶出温度、溶出流量などの実験条件の関数であることに留意されたい）、（3）NIST線状ポリエチレン1484aが101.00℃でピーク温度を有し、EICOSANEが30.00℃の

ピーク温度を有するように、30.00℃～140.00℃の範囲にわたる溶出温度を変換する、線形校正線を作製するステップ、(4)30℃で等温測定された可溶性画分について、3℃/分の溶出加熱速度を使用することによって、溶出温度を線形外挿するステップからなる。NIST1484aに相当または類似する重量平均分子量(110,000～125,000ダルトン)及び多分散度(1.0～2.8のMw/Mn)を有する他の線状ホモポリマーポリエチレン試料を使用してもよい。

【0135】

昇温溶出分別(TREF)

冷却中の流量をゼロに設定することを除いて、上記に論じられるCEFに類似する様式で、TREF実験及びデータ処理を実行する。温度校正は、CEFと同一である。

10

【0136】

WildのTREF

昇温溶出分別(TREF)の実験ステップは、Wildの刊行物(Wild et al, Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982))に従って報告されるものであった。

【0137】

WildのTREFの温度プロファイル

WildのTREFの温度プロファイルは、以下、125℃で30分間等温冷却；125℃から100℃まで0.125℃/分で冷却、その後、100℃から25℃まで0.025℃/分で冷却；その後、25℃で1000分間熱平衡；25℃で1分間等温溶出；及びその後1時間当たり20℃で、30℃から102℃まで；その後、102℃で60分間等温溶出のようである。溶出中の流量は、4mL/分である。

20

【0138】

WildのTREFの検出器

赤外線検出器IR4(PolymerChar, Spain)を検出器として使用する。IR4赤外線検出器を分析前に安定化させる。ポンプを1.0mL/分で開始し、流量を5分間かけて4.0mL/分まで上昇させる。赤外線検出器の出力を製造者の説明書に従ってゼロにし、ベースラインが実質的に平坦になり、もし変化があれば、ほぼ変化しなくなるまで、カラムを少なくとも30分間パージして平衡化する。名目上の加熱速度は、プログラム中、1時間当たり20℃である。

30

【0139】

ポリスチレン標準物質のピーク分子量を、等式1：

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A (M_{\text{ポリスチレン}})^B \quad (\text{等式1})、$$

(式中、Mは分子量であり、Aは0.4316の値を有し、Bは1.0に等しい)を使用して、ポリエチレン分子量に変換する(T. Williams and I. M. Ward, Polym. Letters, 6, 621-624 (1968))。対数分子量校正を溶出体積の関数として構築するために、三次多項式を決定する。Agilent GPC機器にはVISCOTEK TriSECソフトウェアバージョン3.0、及びPolymerChar GPC機器にはGPCOneソフトウェアを使用して、ポリエチレン換算分子量計算を実行する。

40

本願発明には以下の態様が含まれる。

項1.

温度勾配クロマトグラフィーによって生成されるクロマトグラムにおいて、共結晶化指数(CI)を低減するための方法であって、

a) 少なくとも1つの溶媒中に少なくとも1つのポリマーを含む組成物を溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

b) 前記ポリマー溶液の少なくとも一部分を支持材料上に注入することであって、前記支持材料が、0.70～1.50のCIを有する、注入することと、

c) 0.2℃/分以上の速度で前記支持材料を冷却することと、

d) 前記支持材料の前記温度を上昇させて、前記ポリマーの少なくともいくらかを溶出

50

させることと、

e) 前記クロマトグラムを生成することと、を含む、前記方法。

項 2.

温度勾配クロマトグラフィーを使用して、ポリマー溶液を分析するための方法であって、

a) 少なくとも 1 つの溶媒中に少なくとも 1 つのポリマーを含む組成物を溶解して、前記ポリマー溶液を形成することと、

b) 前記ポリマー溶液の少なくとも一部分を支持材料上に注入することであって、前記支持材料が、0.70～1.50 の C I を有する、注入することと、

c) 0.2℃/分以上の速度で前記支持材料を冷却することと、

d) 前記支持材料の前記温度を上昇させて、前記ポリマーの少なくともいくらかを溶出させることと、

e) クロマトグラムを生成することと、を含む、前記方法。

項 3.

前記温度勾配クロマトグラフィーが、以下、i) 結晶化溶出分別 (C E F) クロマトグラフィー、または i i) 昇温溶出分別 (T R E F) クロマトグラフィーから選択される、項 1 または項 2 に記載の方法。

項 4.

前記ポリマーが、オレフィン系ポリマーである、項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 5.

前記支持材料が、100 ミクロン以下の D 50 値を有する球状粒子を含む、項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 6.

前記支持材料の耐久性が、以下の等式、 $H_I = m x + B$ (式中、 $m < 0.007$) を満たし、前記等式が、線形回帰の相関係数 $R^2 \leq 0.25$ を有し、 x = 基準材料の前記連続注入の数であり、 x が、1～40 であり、各 x 値について、

【数 1】

$$H_I = \frac{\int_{T_{sf}}^{積分上限} dW_f/dT \cdot dT}{\int_{T_{sf}}^{積分上限} dW_f/dT \cdot dT} * 100\%$$

である、項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 7.

前記支持材料が、以下、a) 金粒子、b) 金コーティングされた粒子、c) 金を含む粒子、d) 金を含むコーティングを含む粒子、e) 銀粒子、f) 銀コーティングされた粒子、g) 銀を含む粒子、h) 銀を含むコーティングを含む粒子、i) 白金粒子、j) 白金コーティングされた粒子、k) 白金を含む粒子、l) 白金を含むコーティングを含む粒子、m) パラジウム粒子、n) パラジウムコーティングされた粒子、o) パラジウムを含む粒子、p) パラジウムを含むコーティングを含む粒子、q) 銅粒子、r) 銅コーティングされた粒子、s) 銅を含む粒子、t) 銅を含むコーティングを含む粒子、または u) これらの組み合わせのうちのいずれか 1 つを含む、項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法。

項 8.

支持材料を含む少なくとも 1 つのカラムを含む、ポリマークロマトグラフィーのための装置であって、前記支持材料が、0.70～1.50 の C I を有し、前記支持材料が、不活性材料を含む、前記装置。

項 9.

前記支持材料が、以下、a) 金粒子、b) 金コーティングされた粒子、c) 金を含む粒

10

20

30

40

50

子、d) 金を含むコーティングを含む粒子、e) 銅粒子、f) 銅コーティングされた粒子、g) 銅を含む粒子、h) 銅を含むコーティングを含む粒子、またはi) これらの組み合わせのうちの1つを含む、項8に記載の装置。

項10.

前記支持材料の耐久性が、以下の等式、 $H_I = mx + B$ (式中、 $m < 0.007$) を満たし、前記等式が、線形回帰の相関係数 $R^2 \geq 0.25$ を有し、 x = 基準材料の前記連続注入の数であり、 x が、1～40であり、各 x 値について、

【数1】

$$H_I = \frac{\int_{T_v}^{\text{積分上限}} dW_f/dT \cdot dT}{\int_{T_{sf}}^{\text{積分上限}} dW_f/dT \cdot dT} * 100\%$$

10

である、項8または項9に記載の装置。

【0140】

支持材料の電気陰性度

まず、支持材料の表面特性を、エネルギー分散X線分光法を有する走査電子顕微鏡 (SEM/EDX) によって特徴付ける。20 kVの加速電圧で動作する、Everhart-Thornley二次電子 (SE) 検出器及び固体状態後方散乱 (BSE) 検出器を備えたFEI Nova NanoSEM600上、Bruker AXS X-Flash 30 mm² シリコンドリフト検出器 (SDD) /EDXシステムを使用することによって、元素分析を実行する。機器条件は、以下、約6～7 mmの作動距離、開口部番号5、及びスポットサイズ5.5である。

20

【0141】

ある原子の電気陰性度は、その原子が電子の結合対を誘引する傾向の尺度である。支持材料の電気陰性度は、SEM/EDXによって支持材料の表面上で特定される各原子によって決定される。ポーリング尺度が使用される。フッ素 (最も電気陰性な元素) に4.0の値を割り当て、値は最も電気陰性でないセシウム及びフランシウム (それぞれ0.7) までの範囲で下がる。他の原子の電気陰性度の値は、参考文献に列举される (W. W. Porterfield in Inorganic Chemistry, a Unified Approach, Addison Wesley Publishing Co., Reading Massachusetts, USA, 1984. A. M. James and M. P. Lord in Macmillan's Chemical and Physical Data, Macmillan, London, UK, 1992)。表1Aは、125ミクロンの平均粒径 (D50) を有するソーダ石灰ガラスの比較支持材料のEXD結果 (表面構成成分のパーセンテージ) を示す。

30

【0142】

【表1A】

表1A: EXD結果

40

スペクトル	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca
質量%	1.81	31.23	9.12	1.17	0.32	42.96	0.87	6.51

【0143】

耐久性試験

耐久性試験は、基準物質の40回の連続、別個のCEFまたはTREF分析を使用する。本明細書の研究について、基準材料は、DOWLEX 2056AまたはDOWLEX 2045である。DOWLEX 2056AまたはDOWLEX 2045の最高温度溶出ピークのピーク面積 (例えば、図2を参照されたい) は、CEFクロマトグラムから得ること

50

ができる。C E FまたはT R E Fの実験条件は、上記に列挙する。

【0144】

H_I及びA₀の計算は、以下のステップを含む。

1. 40回の別個、連続の分析（各分析について、新鮮な試料を注入に使用する）を使用して、基準材料をC E FまたはT R E Fで分析するステップ。

2. 各分析について、各C E FまたはT R E F分析の「dW_f/dT対溶出温度」（式中、dW_f/dTは、（合計40個のクロマトグラムについて）Tの温度で溶出するポリマーの重量分率（W_f）である）を提示する、S C B D分布を得るステップ。

3. 各クロマトグラムについて、可溶性画分、T_{S F}の溶出温度谷を決定するステップ。T_{S F}は、可溶性画分の溶出直後の、ベースラインまたは最低強度（dW_f/dT）での溶出温度として定義される。典型的には、S C B D分布について、T_{S F}は、「最低T R E F溶出温度または最低C E F溶出温度」と40℃との間に位置する。各クロマトグラムについて、最高温度溶出ピークのピーク谷の溶出谷温度（T_v）を決定するステップ。谷は、86℃と100℃との間にあるべきであり、それが、86℃と100℃との間の最小高さである（図2を参照されたい）、

4. 各別個の連続C E FまたはT R E F分析について、最高溶出温度で生じる溶出ピーク（H_I）のピーク面積（%）を計算するステップ：

【0145】

【数5】

$$H_I = \frac{\int_{T_{SF}}^{\text{積分上限}} dW_f/dT * dT}{\int_{T_{SF}}^{\text{積分上限}} dW_f/dT * dT} * 100\%$$

【0146】

5. H_I=m*連続注入の数+R²の相関係数を有するBの線形相関等式に従って、各連続C E FまたはT R E F分析のH_I対それぞれの連続C E FまたはT R E F分析の数をプロットするステップ。例えば、E X C E Lからの線形回帰を使用する。線形回帰について、勾配（m）、切片（B）、及び相関係数（R²またはR²）の値を決定する。

【0147】

密度

試料をA S T M D 1 9 2 8に従って調製する。A S T M D 7 9 2、方法Bを使用して、試料押圧の1時間以内に測定を行う。

【0148】

メルトインデックス

メルトインデックス、M IまたはI₂を、A S T M D 1 2 3 8、条件190℃/2.16kgに従って測定し、10分当たりで溶出したグラムで報告する。「I₁₀」メルトインデックスを、A S T M D 1 2 3 8、条件190℃/10kgに従って測定し、10分当たりで溶出したグラムで報告する。プロピレン系ポリマーについて、メルトフローレート（MFR）を、A S T M D 1 2 3 8、条件230℃/2.16kgに従って測定する。

【0149】

ゲル浸透クロマトグラフィー

クロマトグラフィーシステムは、P o l y m e r L a b o r a t o r i e sモデルP L-210（A g i l e n t）またはP o l y m e r L a b o r a t o r i e sモデルP L-220（A g i l e n t）またはP o l y m e r C h a r H T G P C（S p a i n）のいずれかからなる。カラム及びカルーセルを、140℃で動作させる。3つのP o l y m e r L a b o r a t o r i e sの10μmのM i x e d-Bカラムを、1, 2, 4-トリクロロベンゼンの溶媒とともに使用する。「50mLの溶媒」中「0.1gの

ポリマー」または「8 mLの溶媒中16 mgのポリマー」の濃度で試料を調製する。試料を調製するのに使用される溶媒は、200 ppmのBHTを含有する。160℃で4時間軽く攪拌することによって、試料を調製する。使用される注入体積は「100マイクロリットル」であり、流量は「1.0 mL/分」である。GPCカラム組の較正は、Polymer Laboratoriesから購入した21個の狭分子量分布ポリスチレン標準物質によって実行する。標準物質の分子量(MW)は580~8,400,000 g/モルの範囲であり、標準物質は6つの「カクテル」混合物中に含有される。各標準物質の混合物は、個々の分子量間に少なくとも10の分離を有する。標準物質は、Polymer Laboratories (Shropshire, UK)から購入する。1,000,000 g/モル以上の分子量について「20 mLの溶媒中0.001 g」、及び1,000,000 g/モル未満の分子量について「20 mLの溶媒中0.005 g」でポリスチレン標準物質を調製する。

10

【0150】

ポリスチレン標準物質のピーク分子量を、等式1:

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A (M_{\text{ポリスチレン}})^B \quad (\text{等式1})、$$

(式中、Mは分子量であり、Aは0.4316の値を有し、Bは1.0に等しい)を使用して、ポリエチレン分子量に変換する(T. Williams and I. M. Ward, Polym. Letters, 6, 621-624 (1968))。対数分子量較正を溶出体積の関数として構築するために、三次多項式を決定する。Agilent GPC機器にはVISCOTEK TriSECソフトウェアバージョン3.0、及びPolymer Char GPC機器にはGPCOneソフトウェアを使用して、ポリエチレン換算分子量計算を実行する。

20

【0151】

実験

ポリマー

DOWLEX 2056Aポリエチレン樹脂またはDOWLEX 2045ポリエチレン樹脂は、The Dow Chemical Companyから入手可能な市販の製品である。

【0152】

狭SCBD (2%未満の可溶性画分を除外する単態様)を有するシングルサイト触媒によって作製した、2つのエチレンオクテンランダムコポリマーを使用する。密度0.9239、102,900ダルトンのMw、2.2のMw/Mn、1.0のI₂、6.4のI₁₀/I₂を有するエチレンオクテンランダムコポリマーA (EO-A)、及び密度0.9567、104,000ダルトンのMw、2.0のMw/Mn、1.0のI₂、6.7のI₁₀/I₂を有するエチレンオクテンランダムコポリマーB (EO-B)。

30

【0153】

カラム調製

カラムを充填するためのハードウェア (本発明の実施例及び比較実施例) - CEF及びTREF

ステンレス鋼カラム、フリット、カラムの末端継手は、Agilent Technologies (以前はPolymer Lab Inc.)から得た。スラリー充填方法には、Agilentモデル1100液体クロマトグラフィーポンプを使用した。TCB (1, 2, 4-トリクロロベンゼン)がスラリー培地であった。スラリー充填リザーバは、Valco末端継手を有する「0.46 cm」の内径のステンレス鋼管材料で構築した。リザーバの長さは、100 mmであった。標準1/4インチの外径の管接合管を使用して、充填リザーバを空の分析カラムに接続する。

40

【0154】

カラムを充填するための方法論 (本発明及び比較) CEF及びTREF

CEF及びTREFにおいて使用するためのカラムは、以下、

1. 流量及び温度の標準動作条件での低い背圧、突然変化する条件からの衝撃に対する

50

低い感受性、ならびにチャンネル及び空隙の欠如を含む良好な質量移動特性を呈する、充填されたカラムを含んだ。

【0155】

充填されたカラムは、構成成分の解像度に対する動的冷却の影響についての研究を可能にするのに十分な内部液体体積を有する。動的冷却は、C E Fの冷却プロセス中に緩徐な流動を使用するプロセスであった(Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007))。カラムの調製の2つの方法論、つまり、
(1) カラムをタップすることによって添加される材料を定着させる、タップアンドフィル法、または電気振動ツールを使用することによる、乾燥充填、及び(2) 基質の懸濁液またはスラリーを使用し、流動条件下、スラリーがカラム中にポンピングされる、スラリ 10
ー充填法(Striegel, Yau, et al., Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, Wiley, the 2nd edition, Chapter 6)を使用した。

【0156】

乾燥充填アプローチである単純なタップアンドフィル法について、カラムは垂直に懸濁させた。カラムをタップまたは振動させて、基質を定着させながら、漏斗を通して小さな増分で充填材料を添加した。充填材料がカラムの末端と同じ高さになったとき、末端継手を追加し、カラムを締めた。使用前にカラムを条件付けすること、及び定着用床または空隙を点検することは、標準的慣行であった。空隙が見出された場合、より多くの充填材料を添加して、カラムの末端と同じ高さにした。 20

【0157】

スラリー充填方法について、基質材料(一般に充填材料とも呼ばれる)は、空のカラムに乾燥添加した。その後、リザーバ、及び末端継手を有するカラムを組み立て、Agilent ポンプに接続した。空気がカラムから移動されるまで、TCB(1, 2, 4-トリクロロベンゼン)を、リザーバを通して1 mL/分の流量で上向きにポンピングした。流動を瞬間的に止め、その後、カラム及びリザーバを順流位置に反転させた。TCBを、カラムを通して2~5 mL/分で、少なくとも20分間、またはシステム圧力が2500 P S I Gに達するまでポンピングした。カラムを充填リザーバから接続解除し、カラムの末端のあらゆる過剰な充填材料も平刃スクレーパによって除去して、管材料の末端との均一な同じ高さを提供した。末端継手を定位置に締め、カラムを条件付けのために準備した。 30

【0158】

カラム条件付け(比較及び本発明) C E F及びT R E F

新たに充填したカラムをC E FまたはT R E Fクロマトグラフ内に設置し、流量を室温で0.1 mL/分に確立した。材料、及びそれがいかに効率的に充填されるかに応じて、この点での背圧は、通常2~10バールであった。流量を、0.1 mL/分の段階で、各上昇間での圧力の安定化を可能にして、最大0.7または1.0 mL/分まで上昇させた。カラム温度を60℃まで上昇させ、その後、線形温度勾配を使用して、流動下、カラムを10℃/分で140℃まで加熱した。この最終温度を20分間保持し、その後、カラムを10℃/分で100℃まで冷却し、試験のために準備した。

【0159】

WildのT R E Fのカラム充填及び結晶化ステップ(支持材料を除いて、比較及び本発明の両方について同一)

この実験に使用されるカラムは、ステンレス鋼製であり、Valcoの1インチの直径のフリット、放射状分配器、及び末端フェトリングでキャップされた、「5インチ×1インチ(長さ/幅)」のものであった。末端継手を、1/16インチのValcoステンレス鋼フェルール及びナットに接続した。充填材料はCHROMOSORB(商標)PNAW固相支持体であり、これは60~80のメッシュサイズ範囲で受容され、70メッシュのふるいを通して選別されて、微細物が除去されたために、支持体は名目上70~80メッシュであった。

【0160】

10

20

30

40

50

1つの5インチの長さの1インチのODステンレス鋼管材料を洗浄し、その後、最終アセトン濯ぎを行い、空気乾燥させた。管の各末端には、末端継手保持ナット及びフェールを設置した。一端には、順番に、放射状分配プレート、その後にフリットフィルタディスクを含有する末端継手を配置し、バイス及びレンチを使用して末端継手を締めた。カラム充填CHROMOSORB PNAW60/80メッシュ（非酸洗浄）（上記のように分別）を、使い捨てパン内へと秤量（24グラム）した。

【0161】

末端継手が底部になるように、カラム組を垂直にクランプした。第2の5インチの長さの1インチの管材料を、1インチの接合管を使用してカラムの上部に添加した。充填材料（24グラム）（CHROMOSORB PNAW60/80メッシュ（非酸洗浄）（上記のように分別）もまた添加した。真空線（約-20インチのHg）を元の下部末端継手に接続したが、真空はまだ適用しなかった。開いた1インチの管にアセトン（20mL）を添加し、プラグを有する末端継手を開いた管上に配置した。接合された管を、数回穏やかに振盪することによって反転させて、充填物及びアセトンを分散させ、管を元の垂直位置に戻して配置した。上部末端継手を除去し、真空源を開け、上記の真空を使用してアセトンを好適な受容器内へと引いた。小体積（1~2ml）のアセトンを開いた上部管に添加して、壁を濯ぎ、充填の定着を助けた。液体が充填レベルよりも下に沈み込み、全ての充填物が床へと定着したとき、真空源を切り、接続解除してから、下部末端継手内のプラグを交換した。カラム接合管を定位置に保持して、保持ナットを慎重に外し、2つのカラムを分離させた。平刃スパチュラで、あらゆる過剰な充填物を削り取り、管末端に充填物の平坦な表面を残した。残りの清潔な、組み立てられた末端継手をカラム上に配置し、両方の末端継手をレンチで締めた。充填されたカラムをHPLCポンプに接続し、出口線はカラムから廃棄物受容器までであった。カラムを漏出について観察し、必要に応じて末端継手を再度締めながら、約0.5mL/分のTCBを、流量を20分間かけて4.0mL/分まで徐々に上昇させて、カラムを通してポンピングした。これで、カラムの使用準備ができた。

【0162】

WildのTREFの試料（ポリマー溶液）充填（比較及び本発明）

試料をカラム上に充填する前に、ポリマー溶液を、1, 2, 4-トリクロロベンゼン（TCB）中、160℃で2時間、0.5重量%で調製した。カラムを油浴中130℃まで加熱した。真空線を使用して、約20mLの熱いTCBをカラムを通して引いて、試料移動線を加熱した。その後、真空を使用して、20mLの試料溶液をカラムを通して引き、その後、2mLの熱いTCBを引いて、線をクリアにした。

【0163】

CEF及びTREFの支持材料の特性

GL0191B6/125AWの部品番号を有する125ミクロンのガラスビーズを、MO-SCI Specialty Products（4040HyPoint North, Rolla, MO65401USA）から購入した。MO-SCI Specialty Productsによると、粒径は125μm±6%であり、球状パーセンテージは≥90%であった。

【0164】

112~125ミクロンのイットリウム-安定化ジルコニアマイクロ（カタログ番号YSZMS-6.05、112~125um）を、Cospheric LLC（Santa Barbara, CA, USA）から購入した。既述のサイズ範囲内の粒子のパーセンテージは、>90%と報告された。球状粒子は、>90%と報告された。

【0165】

9ミクロンの粒径D50を有する、ソーダ石灰、固体ガラス微小球粒子（カタログ番号P2015SL）を、Cospheric LLC（Santa Barbara, CA, USA）から購入した。

【0166】

10ミクロンの粒径D50を有する、シランコーティングされたソーダ石灰、固体ガラス微小球粒子（カタログ番号P2015SL-S2）を、Cospheric LLC（Santa Barbara, CA, USA）から購入した。

【0167】

それぞれ粒径8.5～12ミクロン及び27ミクロンを有する、2つの等級の固体ガラス粒子を、Cospheric LLC（Santa Barbara, CA, USA）から購入した。明記されたサイズ範囲内の粒子は、>90%と報告され、これは、粒子の90%超が各等級のそれぞれの直径サイズにあったことを意味する。

【0168】

10 イットリウム安定化ジルコニア微小球を、Cospheric LLC（Santa Barbara, CA, USA）から購入した。明記されたサイズ範囲内の粒子は、>90%と報告され、これは、粒子の90%超が112～125ミクロンの直径サイズにあったことを意味する。

【0169】

0.05～0.2mmの直径、170～100のメッシュサイズのステンレス鋼粒子を、Chronital 10を有してVULKAN BLAST SHOTから得た。これらの粒子を使用前に洗浄し、サイズ分別した。ステンレス鋼粒子の詳細な洗浄手順は、以下の通りであった。

（1）濃縮硝酸を、攪拌しながら、脱イオン水中に直接、緩徐に添加することによって、1%の硝酸を調製する。

（2）1/2ポンドのステンレス鋼粒子を、1.5インチのPTFE磁気攪拌棒を有する8オンスのガラス容器中に配置する。

（3）ステンレス鋼粒子を洗剤で洗浄し、広範に水をかけて、汚れ及び磁気粒子を除去する（すなわち、磁気攪拌棒が磁気粒子を誘引した）。誘引された磁気粒子を、紙タオルで拭うことによって磁気攪拌棒から除去した。

（4）水が透明かつ無色に見え、磁気粒子が磁気攪拌棒上に粘着しなくなったように見えるまで、（3）を数回反復する。

（5）アセトンで洗浄して、有機汚染物質を除去する。アセトンが透明かつ無色に見えるまで、数回反復する。

（6）脱イオン水で濯いで、残渣アセトンを除去する。

（7）1%の硝酸を添加して、ステンレス鋼粒子を被覆する。混合物をガラス棒で5分間攪拌し、時折攪拌しながらドラフト下に30分間保持した。溶液を慎重に傾瀉した。水が透明かつ無色に見えるまで、粒子を脱イオン水で数回濯いだ。

（8）数回、または硝酸溶液が透明かつほぼ無色に見えるまで、ステップ（7）を反復する。無色の硝酸溶液を得ることは不可能である。ショットは、1%の硝酸中に溶解するのに十分に化学的に活性であるいくつかの金属元素を含有する。

（9）N₂下、60℃の真空炉下でショットを乾燥させて、粒子の新鮮な表面の酸化の可能性を最小化する。

【0170】

この洗浄手順後、金属ふるいを使用することによってステンレス鋼粒子を分別して、105～125ミクロンの直径を有する粒子を収集した。金コーティングされたニッケル粒子は、10.5ミクロンのD50、8.5ミクロンのD10、及び13.4ミクロンのD90を有した。金コーティングされたニッケル粒子を、Oerlikon Metco（Canada）Inc. 及びNippon Chemical Industrial Co. から購入した。

【0171】

6.2ミクロンのD50、6.1ミクロン未満のD10、及び23.3ミクロン未満のD90を有する球状金粒子（カタログ番号42675）を、Alfa Aescar A Johnson Matthey Company（USA）から購入した。製造者によって報告される特定の表面積は、0.08m²/gであった。表1は、本発明の方法及

10

20

30

40

50

び比較方法において使用される支持材料の特徴を示す。銅粒子（APS10ミクロン）を、Alfa Aesar, Thermo Fisher scientific Chemicals, Inc. から購入した。

【0172】

【表1】

表1：支持材料

支持材料	平均粒子直径 (ミクロン)	電気陰性度	表面安定性	多孔性	充填方法
金コーティングされたニッケル粒子	10.5 (D50)	2.4 (Au)	酸性条件において安定	なし	スラリー充填
球状金粒子	6.2 (D50)	2.4 (Au)	酸性条件において安定	なし	スラリー充填
シランコーティングされたソーダ石灰ガラス微小球	8.5~12の D50	0.93 (Na)、 1.31 (Mg)、 1.00 (Ca)、 1.50 (Al)	酸性条件において不安定	なし	スラリー充填
固体ガラス粒子	27 (D50)	0.93 (Na)、 1.31 (Mg)、 1.00 (Ca)、 1.50 (Al)	酸性条件において不安定	なし	スラリー充填
ソーダ石灰ガラスビーズ	125 (D50)	0.93 (Na) 1.31 (Mg) 1.00 (Ca) 1.50 (Al)	酸性条件において不安定	なし	乾燥充填
ステンレス鋼粒子	105~125 (D50)	1.8 (Fe) 1.6 (Cr)	酸性条件において不安定	なし	乾燥充填
イットリウム安定化ジルコニア微小球	112~125 (D50)	1.2 (Y) 1.33 (Zr)	酸性条件において不安定	なし	乾燥充填

【0173】

研究1：CEF（1つのポリマー）：異なる支持材料

上記のCEF法を使用して、本発明の分析及び比較分析を実行した。WildのTREFは、0.025℃/分の非常に緩徐な冷却速度、及び1時間当たり20℃の加熱速度を使用する。WildのTREF実験条件下では、いかなる有意な共結晶化効果も観察されない（L Wild et al., Advances in Polymer Science 98, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, P21）。その優れた正確性のために、WildのTREFは、ポリオレフィンの黄金律のSCBD法として広く受け入れられてきた。DOWLEX 2056Aを一例として考慮すると、最高温度溶出ピークA₀は、WildのTREF法では13.4%

で測定される (Tek Lab, Baton Rouge, LA から入手可能な、210 ~ 250 ミクロンの直径範囲を有する CHROMOSORB (登録商標) PNAW)。SCBD 分析について、CI が 1 に等しい場合、分析は、Wild の TREF に相当する程度の共結晶化を有する。SCBD 分析における共結晶化の上昇とともに、最高温度ピーク (A_1) の面積は上昇する。共結晶化指数 (CI) は、1 を超える。表 2 は、それぞれ DOWLEX 2056A を使用する、本発明の分析及び比較分析の CI 値を示す。比較分析は、使用される支持材料によって、1.67 から最大 2.27 までの CI の値をもたらし、これは、比較分析が Wild の TREF 分析よりも一層多い共結晶化を有することを示唆した。1.41 以下の CI 値を有する支持材料を使用する本発明の分析。驚くべきことに、金コーティングされた粒子または金粒子を使用する場合、本発明の分析の CI 値は 0.92 ~ 0.94 であり、これは、Wild の TREF 分析と比較して、本発明の分析でより少ない共結晶化が生じたことを示した。また、本発明の分析は、少なくとも Wild の TREF 分析に相当するか、またはおそらくそれよりも正確な SCBD 結果をもたらすことができる。

10

【0174】

【表 2】

表 2 : C E FによるC I 結果

	支持材料	平均粒径 (ミクロン)	共結晶化指数 (C I)	基質材料の冷却速度、℃ ／分	基質材料の加熱速度、℃ ／分	カラム直径 I D×長さ (cm×cm)	冷却プロセス中の流量、m l /分
本発明の分析	金コーティングされたニッケル粒子	10.5	0.92	3.0	3.0	0.46×25	0.03
本発明の分析	球状金粒子	6.2	0.94	3.0	3.0	0.46×25	0.03
比較分析	ソーダ石灰ガラス微小球	8.5～12	1.70	3.0	3.0	0.46×25	0.03
本発明の分析	固体ガラス粒子	27	1.41	3.0	3.0	0.46×25	0.03
本発明の分析	銅粒子	10	1.12	3.0	3.0	0.46×25	0.03
比較分析	シランコーティングされたソーダ石灰ガラス微小球	8.5～12	1.67	3.0	3.0	0.46×25	0.03
比較分析	ソーダ石灰ガラスビーズ	125	1.80	3.0	3.0	0.46×25	0.05
比較分析	ステンレス鋼粒子	105～125	1.70	3.0	3.0	0.46×25	0.05
比較分析	イットリウム安定化ジルコニア微小球	112～125	2.27	3.0	3.0	0.46×25	0.05

【0175】

本発明の分析の別の利点は、分析時間と正確性との間のバランスである。S C B D分析は、試料溶解ステップ、カラム充填ステップ、冷却ステップ、溶出ステップ、及び最終洗浄ステップを含む。分析時間は、本明細書において冷却ステップ及び溶出ステップのみの合計時間として定義される。本発明の分析は62分間を必要とした一方で、W i l dのT R E Fは少なくとも4500分間を必要とした。換言すると、金粒子または金コーティングされた粒子による本発明の分析は、より少ないか、または同等の共結晶化を維持しながら、W i l dのT R E F分析に必要とされる時間の約1.4%の時間で、S C B D分析を提供する。この本発明の分析は、正確性を犠牲にすることなく、試料スループットを有意に後押しする。本発明の分析の共結晶化の最小化は、C E Fクロマトグラム（S C B D分布）によって更に実証することができる。図4は、それぞれD O W L E X 2056Aを使用する、本発明の分析（10.5ミクロンの平均粒径を有する金コーティングされたニ

10

20

30

40

50

ッケル)、及び125ミクロンの平均粒径を有するソーダ石灰ガラスによる比較分析の、C E Fクロマトグラムの上重ねを示す。共結晶化のため、比較方法は、10.5ミクロンの平均粒径を有する金コーティングされたニッケルを使用することによる本発明の方法(12.2%)よりも、一層高い値(23.8重量%)で最高温度溶出ピークの面積を測定する。図2において定義される、中間密度ピーク(可溶性画分前かつ T_v 後の材料溶出の量)について、共結晶化は、本発明の分析と比較して、比較分析でのより高い値への溶出温度の遷移をもたらす。

【0176】

研究2：T R E F (1つのポリマー)－異なる支持材料

C E F測定とT R E F測定との間の唯一の差は、C E Fによる分析の冷却プロセス中には緩徐な流動が存在する一方で、T R E Fは冷却中に流動が使用されない静的冷却を使用することである。冷却中の流量がゼロに等しいことを除いてC E F法と同一である、上記のT R E F法を使用して、本発明の分析及び比較分析を実行する。表3は、T R E F分析による、D O W L E X 2 0 5 6 Aを使用することによる、本発明の分析及び比較分析のC I値を示す。比較分析は、125ミクロンの粒径のソーダ石灰ガラスビーズを使用して、1.81のC I値をもたらす。本発明の分析は、0.92のC I値をもたらす。この結果は、本発明の分析が、比較分析よりも一層少ない共結晶化を生成することを示す。上記に論じられるように、本発明の分析がW i l dのT R E F分析と同一の量の共結晶化を生じさせる場合、C I値は、1.0に等しい。金コーティングされたN i粒子を使用する本発明の分析のC I値は、0.92であった。本発明の分析は、W i l dのT R E F分析の共結晶化未満の共結晶化を有する。換言すると、本発明の分析は、W i l dのT R E Fよりも正確なS C B D結果をもたらすことができる。図5は、10.5ミクロンの平均粒径(D 5 0)を有する金コーティングされたニッケルでの本発明の分析、及び125ミクロンの平均粒径(D 5 0)を有するソーダ石灰ガラスを使用する比較分析を使用する、T R E FによるD O W L E X 2 0 5 6 AのS C B D分布の上重ねを示す。

【0177】

【表3】

表3：T R E FによるC I結果(冷却ステップ中のゼロm L／分の流量を除いて、C E Fと同一の実験条件)

	支持材料	平均粒径 (ミクロン)	(CI)	基質材料の冷却速度、℃／分	基質材料の加熱速度、℃／分	カラム直径I D×長さ (cm×cm)	冷却プロセス中の流量(m l／分)	合計分析時間 (分)
本発明	金コーティングされたニッケル粒子	10.5	0.92	3.0	3.0	0.46×25	0.00	62
比較	ソーダ石灰ガラスビーズ	125	1.81	3.0	3.0	0.46×25	0.00	62

【0178】

研究3：C E F－2つのポリマーブレンド－異なる支持材料

共結晶化は、ブレンドによっても実証することができる。同一の量のエチレンオクテンランダムコポリマーA(E O－A、密度0.9239、 $I_{21} 1.0$ 、 $I_{10} / I_{26} 4$)、及びエチレンオクテンランダムコポリマーB(E O－B、密度0.9567、 $I_{21} 1.0$ 、 $I_{10} / I_{26} 7$)を秤量して、4.0mg／m Lの溶液中のポリマーの最終濃度をもたらすことによって、ブレンドを作製した。2mg／m Lで分析した、実験的に得

られたブレンドのC E Fクロマトグラム、及び各個々の構成成分から数学的構築によって得られたブレンドのC E Fクロマトグラムの上重ねを、図6（比較分析）及び図7（本発明の分析）ならびに図8（E O - A及びE O - B個々での本発明の分析）に示す。共結晶化の不在下で、ブレンドの数学的に構築されたC E Fクロマトグラムは、ブレンドの実験的に測定されたC E Fクロマトグラムに等しい。数学的に構築されたクロマトグラムと、ブレンドについて比較分析から得られるクロマトグラムとの間には、有意な差が存在する（図6）。他方、「本発明の分析」を使用して得られるクロマトグラムは、ブレンドについて数学的に構築されたクロマトグラムの上に良好に重なる（図7及び図8）。これは、本発明の分析がブレンドについての比較分析よりも一層少ない共結晶化を有することを明らかに示している。

10

【0179】

ブレンド（E O - A / E O - B、50 : 50、重量 : 重量）の数学的に構築されたクロマトグラム、及び125ミクロンのガラスビーズでの比較分析試験（C E F分析）を使用することによる、ブレンドの実験的に測定されたクロマトグラムについては、図6を参照されたい。ブレンド（E O - A / E O - B、50 : 50、重量 : 重量）の数学的に構築されたクロマトグラム、及び10.5ミクロンの金コーティングされたニッケル粒子での本発明の分析試験（C E F分析）を使用することによる、ブレンドの実験的に測定されたクロマトグラムについては、図7を参照されたい。個々のE O - A及びE O - Bクロマトグラムに加えて、ブレンド（E O - A / E O - B、50 : 50、重量 : 重量）の数学的に構築されたクロマトグラム、及び10.5ミクロンの金コーティングされたニッケル粒子での本発明の分析試験（C E F分析）を使用することによる、ブレンドの実験的に測定されたクロマトグラムについては、図8を参照されたい。

20

【0180】

試験4：支持材料の耐久性

S C B D分析の的確さは、支持材料の安定性に大いに依存する。D O W L E X 2056 AまたはD O W L E X 2045の最高温度溶出ピークのピーク面積（%）は、頑強かつ安定したS C B D分析とともに一定のままであることが予想される。図9は、本発明の分析及び2つの比較分析の耐久性を描写する。本発明の分析及び比較分析の耐久性をそれぞれ、D O W L E X 2056 Aを使用して決定した。比較分析はそれぞれ、27ミクロンのガラスビーズ、112-125ミクロンのイットリウム安定化ジルコニアを使用し、本発明の分析は、10.5ミクロンの金コーティングされたニッケル粒子を使用した。本発明の分析の（40回の連続注入についての） H_1 対連続注入の数の勾配は、各比較分析について得られる勾配よりも一層低かった。本発明の分析の相関係数 R^2 は0.12にすぎず、これは、 H_1 対連続注入の数の有意な相関関係の不在を示した。反対に、比較分析の相関係数はそれぞれ0.28~0.57であり、これは、最高温度溶出画分対注入の数の良好な相関関係の存在を示した。各線形相関の切片がより高いほど、分析における共結晶化の量はより大きくなる。本発明の分析は、S C B D分析の有意に改善された耐久性（改善された反復可能性及びより大きな頑強さ）、ならびにS C B D分析のより高い正確性をもたらす。

30

【0181】

金などの、高度に化学的に不活性な表面を有する支持材料を使用する本発明の分析は、改善された耐久性を有することが発見された。他方、ガラスは、液体-液体非混和性を有する材料である（F. M. Ernsberger of PPG Industries, Properties of glass surfaces", 1972, Annu. Rev. Mater. Sci. 1972. 2, 529）。いずれの2つのガラス組成物も、的確に同様には挙動せず、所与の組成物について、マイクロ構造は、特定の試料の熱履歴によって影響される。時間及び熱処理の温度の関数として、ガラス様マイクロ構造は、成長し、変化し、発達する。酸洗浄はナトリウム及びカルシウムを浸出させ、表面不規則性を有する変化したマイクロ構造を残すため、それは表面にとって有害である。ボロンを含有するものを含むソーダ石灰ガラスは、2つの非混和性液相からなる。相分離及び

40

50

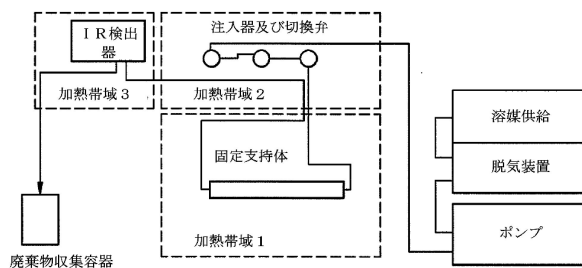
マイクロ構造再配置は熱履歴の結果として生じ、時間とともに継続するが、これらの変化は数年間で最終的に平衡に近づく。

【0182】

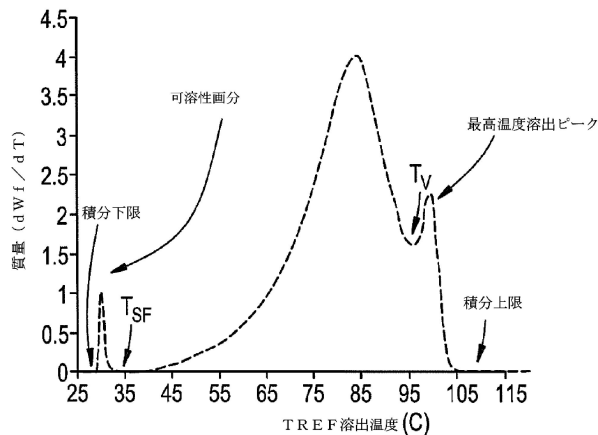
ステンレス鋼粒子は、結晶化に基づく技術において2番目に一般的に使用される支持材料である。ステンレス鋼は、クロム及び他の金属を有する鉄合金である。ステンレス鋼は、酸化クロム (Cr_2O_3) の不動態化層の存在のために、空气中または水中で、容易には腐食したり、錆たり、汚れたりしない。しかしながら、水中または空气中、室温でよりも、塩素化溶媒の存在下、高温では、ステンレス鋼はより一層不安定である。ODCBなどの塩素化溶媒は、特に H_2O の存在下、高温で少量の HCl を生成し得、これが、 Cr_2O_3 と反応し、ステンレス鋼粒子の表面特性の一定の変化をもたらし得る。ニッケルコーティングされた金または金粒子を有する基質を使用する本発明の分析が、ポリオレフィンの結晶が形成及び／または成長するためのより均一な核形成表面をもたらし、ソーダ石灰ガラスビーズまたはステンレス鋼粒子を使用する分析と比較して、共結晶化挙動の最小化及びより安定したSCBD分析をもたらすことが発見された。

10

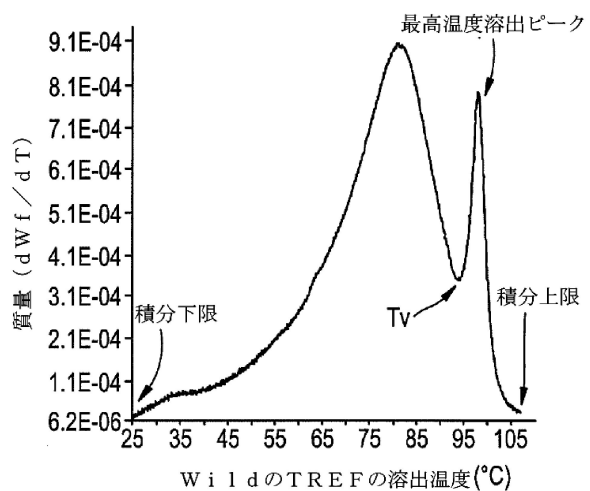
【図1】



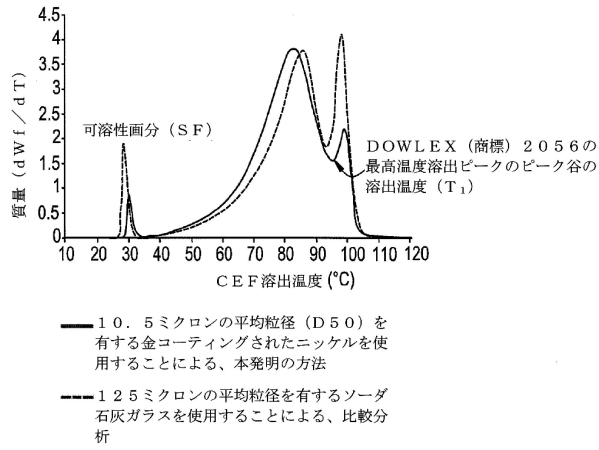
【図2】



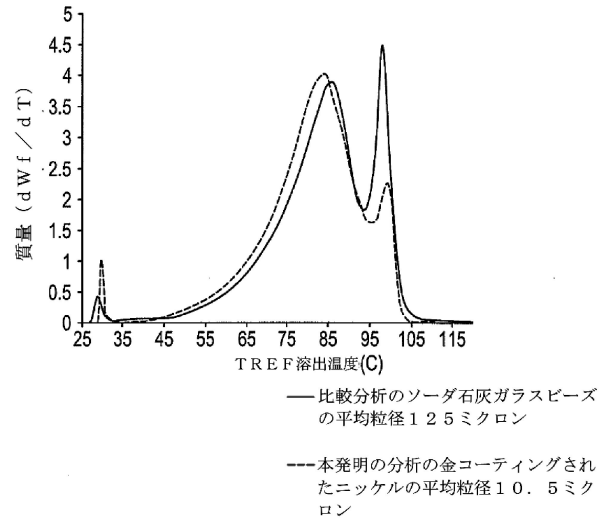
【図3】



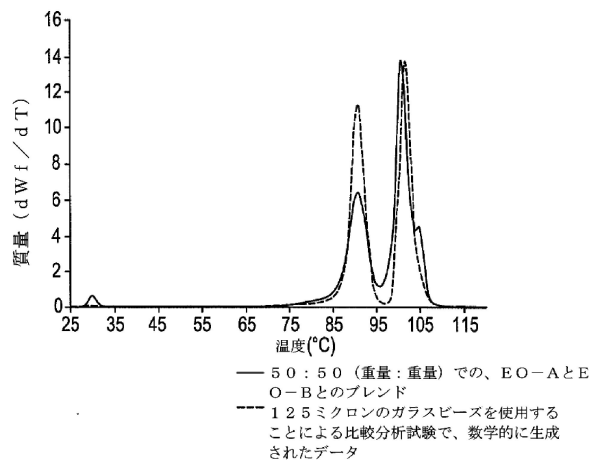
【図 4】



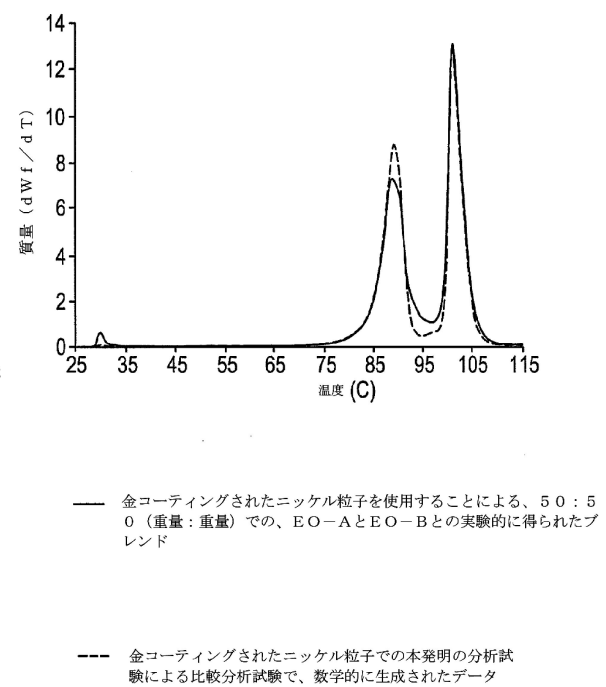
【図 5】



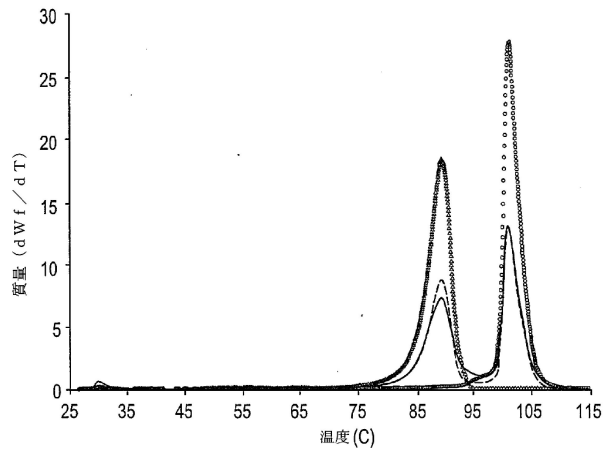
【図 6】



【図 7】



【図 8】



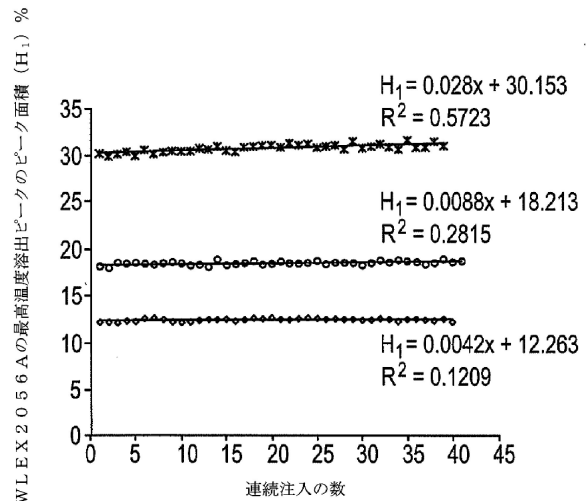
○ EO-B、密度0.9567、I2は1.0、I10
/I2は6.7

△ EO-A、密度0.9239、I2は1.0、I10
/I2は6.4

--- 金コーティングされたニッケル粒子を使用すること
による、50:50 (重量重量)での、EO-Aと1E
O-Bとの実験的に得られたブレンド

— 金コーティングされたニッケル粒子での本発明の分析試
験による比較分析試験で、数学的に生成されたデータ

【図 9】



* イットリウム安定化ジルコニア

○ 27 μmのガラスビーズ

◇ 金コーティングされたNi粒子

フロントページの続き

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ロンジュアン・コン

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン アブナー・ジャクソン・パーク
ウェイ 230

(72)発明者 アルバート・パロット

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン アブナー・ジャクソン・パーク
ウェイ 230

(72)発明者 チェリー・ホリス

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン アブナー・ジャクソン・パーク
ウェイ 230

(72)発明者 チャールズ・マイケル・チータム

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン アブナー・ジャクソン・パーク
ウェイ 230

審査官 三好 貴大

(56)参考文献 特表2014-517306 (JP, A)

米国特許出願公開第2014/0090453 (US, A1)

欧州特許第02008701 (EP, B1)

米国特許第04798081 (US, A)

国際公開第2012/166861 (WO, A1)

WILD, L. et al., Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene
Copolymers, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1982年, 20, 441-
455

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 30/00 - 30/96

B01J 20/281 - 20/292

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)