

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 286**

51 Int. Cl.:

B01J 20/282 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

B01D 15/08 (2006.01)

G01N 30/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2009 E 09737260 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2334425**

54 Título: **Cromatografía de polímeros poliolefínicos**

30 Prioridad:

06.10.2008 US 195326 P

26.05.2009 US 181015 P

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

21.07.2014

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

VAN DAMME, FREDDY;

LYONS, JOHN;

WINNIFORD, WILLIAM;

DEGROOT, ALEXANDER y

MILLER, MATTHEW

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 478 286 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Cromatografía de polímeros poliolefinicos

Antecedentes de la invención

5 La invención descrita está en el campo de la cromatografía de líquidos. La cromatografía de líquidos se usa en la técnica para analizar polímeros en relación con el tamaño molecular por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) y en relación con la composición química por cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC). Esta descripción se refiere al análisis por HPLC de polímeros en relación con la composición química.

10 Los polímeros poliolefinicos (tales como polímeros y copolímeros que comprenden monómero de etileno y/o monómero de propileno polimerizados) se han analizado desde hace tiempo en relación con su distribución de composición química por fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) y fraccionamiento analítico por cristalización (CRYSTAF). Sin embargo, ni TREF ni CRYSTAF se pueden usar para analizar polímeros poliolefinicos amorfos. Además, tanto TREF como CRYSTAF requieren un tiempo de análisis relativamente largo. Por lo tanto, la técnica se ha vuelto hacia el HPLC en un intento de reducir el tiempo de análisis y extender el alcance del análisis a polímeros amorfos. Parece que Macko et al. fueron los primeros en hacerlo en 2003 estudiando la retención de patrones de polietileno en fases estacionarias de sílice y zeolita (*J. Chrom. A*, 1002 (2003) 55). Wang, et al. estudiaron la retención del polietileno y polipropileno por zeolitas en 2005 (*Macromolecules*, V. 38, No. 25 (2005) 10341). Heinz y Pasch usaron una fase estacionaria de sílice para analizar mezclas de polietileno y polipropileno por HPLC (*Polymer* 46 (2005) 12040). Albrecht, et al., usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno-acetato de vinilo por HPLC (*Macromolecules* 2007, 40, 5545). Albrecht, et al., usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno-propileno por HPLC (*Macromol. Symp.* 2007, 257, 46). Un problema que queda para el análisis por HPLC de polímeros poliolefinicos es la limitada eficacia de separación obtenida por los métodos de la técnica anterior.

Sumario de la Invención

25 Un beneficio principal de esta descripción es que se proporciona un método de HPLC que tiene una eficacia de separación mejorada para el análisis de un polímero poliolefinico. Más específicamente, en una realización, esta descripción es un método para la cromatografía de un polímero poliolefinico, que comprende la etapa de: introducir una disolución del polímero poliolefinico en una fase móvil líquida que fluye a través de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía de líquidos carbono grafitico, saliendo el polímero poliolefinico de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos con un factor de retención mayor que cero.

35 En otra realización, esta descripción es un método para determinar la relación de monómero a comonómero de un copolímero que consiste esencialmente en etileno y un comonómero de alfa-olefina, que comprende las etapas de: (a) hacer fluir una fase móvil líquida en contacto con una fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico, para producir una corriente de efluente de fase móvil líquida de la fase estacionaria; (b) introducir una disolución del copolímero en la fase móvil líquida de modo que el copolímero salga en la corriente de efluente con un factor de retención que varía como una función matemática de la relación de monómero a comonómero del copolímero.

40 En otra realización, esta descripción es un método para determinar la relación de monómero a comonómero de un copolímero que consiste esencialmente en propileno y un comonómero de alfa-olefina, que comprende las etapas de: (a) hacer fluir una fase móvil líquida en contacto con una fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico, para producir una corriente de efluente de fase móvil líquida de la fase estacionaria; (b) introducir una disolución del copolímero en la fase móvil líquida de modo que el copolímero salga en la corriente de efluente con un factor de retención que varía como una función matemática de la relación de monómero a comonómero del copolímero.

45 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un cromatograma de HPLC teórico que representa la elución de un componente retenido;

La figura 2 muestra un sistema de HPLC típico;

La figura 3 es una superposición de cromatogramas de polímeros de 1-octeno, etileno y copolímeros de diferentes relaciones de 1-octeno y etileno usando una fase estacionara de carbono grafitico descrita;

50 La figura 4 es una superposición de cromatogramas de polímeros de propileno, etileno y copolímeros de diferentes relaciones de propileno y etileno usando una fase estacionara de carbono grafitico descrita;

La figura 5 es una superposición de cromatogramas de polímeros de 1-octeno, etileno y copolímeros de diferentes relaciones de 1-octeno y etileno usando una fase estacionara de carbono grafitico descrita;

La figura 6 es una superposición de 3 polipropilenos con diferentes tacticidades.

La figura 7 es una superposición de cromatogramas de polímeros de 1-octeno, etileno y copolímeros de diferentes relaciones de 1-octeno y etileno usando una fase estacionara de sílice de la técnica anterior;

La figura 8 es una superposición de cromatogramas de polímeros de propileno, etileno y copolímeros de diferentes relaciones de propileno y etileno usando una fase estacionara de sílice de la técnica anterior; y

- 5 La figura 9 es una curva de calibración relacionada con los cromatogramas mostrados en la figura 3.

Descripción detallada

El cromatograma de HPLC teórico mostrado en la figura 1 representa la elución del COMPONENTE A con un máximo de volumen de elución en V_r . Un componente de peso molecular bajo no retenido que eluye de la fase estacionaria eluiría a V_0 . El factor de retención (k) para el COMPONENTE A es $(V_r - V_0) / V_0$.

- 10 La figura 2 muestra un sistema de HPLC típico 10 de la técnica anterior que incluye un depósito de eluyente 11 cargado con una fase móvil líquida 12, o cuando se usa un sistema de gradiente, serían necesarios múltiples depósitos. La fase móvil líquida 12 es bombeada por la bomba 13 a través de la válvula de inyección 14 a la columna de cromatografía 19. La columna de cromatografía 19 está cargada con la fase estacionaria de cromatografía de líquidos 20 comprendida en un empaquetamiento granular. La fase móvil líquida 12 fluye a través de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos 20, a través del detector 21 y al depósito de eluyente usado 22 como fase móvil líquida usada 23. La jeringa 15 contiene una disolución de una muestra a analizar, y se dispensa a través del bucle de volumen de muestra 16 a la válvula 14 en su posición de carga de muestra en el depósito de exceso de muestra 17 como exceso de muestra 18. Cuando la válvula de inyección 14 se pone en su posición de inyección de muestra, la fase móvil líquida 12 se hace fluir a través del bucle de volumen de muestra 16 para hacer fluir la muestra inyectada en la columna de cromatografía 19. Si un componente de la muestra inyectada es retenido por la fase estacionaria 20 de modo que el componente fluye a través de la columna de cromatografía 19 a una velocidad menor que la fase móvil 12, entonces el componente saldrá de la columna de cromatografía 19 con un factor de retención mayor que cero para ser detectado por el detector 21. Un ordenador digital de uso general 24 está en comunicación eléctrica con el detector 21 y está programado para manipular la señal del detector 21 para proporcionar, por ejemplo, un cromatograma de la muestra inyectada.

- 25 Esta descripción es un método para la cromatografía de un polímero poliolefínico, que comprende la etapa de: introducir una disolución del polímero poliolefínico en un líquido que fluye a través de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía de líquidos carbono grafitico, saliendo el polímero poliolefínico de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos con un factor de retención mayor que cero. La mejora de esta descripción se centra en el uso de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico.

- 30 Esta descripción también es un método para determinar la relación de monómero a comonómero de un copolímero que consiste esencialmente en etileno o propileno y un comonómero de alfa-olefina, que comprende las etapas de: (a) hacer fluir una fase móvil líquida en contacto con una fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico, para producir una corriente de efluente de fase móvil líquida de la fase estacionaria; (b) introducir una disolución del copolímero en la fase móvil líquida de modo que el copolímero salga en la corriente de efluente con un factor de retención que varía como una función matemática de la relación de monómero a comonómero del copolímero.

- 35 La expresión "polímero poliolefínico" en esta descripción se define como todos los polímeros y copolímeros (incluyendo polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE), polímeros heterogéneos, polímeros aleatorios, de bloques y de injerto, interpolímeros y copolímeros) que comprenden uno o más monómeros polimerizados seleccionados del grupo que consiste en etileno, una alfa-olefina que tiene 3-20 átomos de carbono (tal como 1-propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno), 4-metil-1-penteno, y/o monómeros insaturados acetilénicos que tienen 2-20 carbonos, y/o diolefinas que tienen 4-18 carbonos y cualquier otro monómero usado en la técnica para modificar la densidad de un polímero. Los polímeros heterogéneos incluyen polímeros polimerizados por Ziegler-Natta tales como LLDPE y HDPE e incluyen productos tales como DOWLEX™ hecho por The Dow Chemical Company. Los copolímeros aleatorios incluyen los polimerizados usando metaloceno o tecnología de catalizadores de geometría restringida e incluyen polímeros tales como AFFINITY™ y ENGAGE™, ambos disponibles en The Dow Chemical Company, y EXACT™, disponible en Exxon-Mobil. Los métodos para polimerizar estos copolímeros aleatorios son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en los documentos USP 5.272.236 y 5.278.272. Los copolímeros de bloques incluyen los polimerizados usando tecnología de transferencia de cadena y dos especies catalíticas, tal como se describe en el documento USP 7.355.089, e incluyen polímeros tales como copolímeros olefínicos de bloques INFUSE™ fabricados por The Dow Chemical Company. Además, la expresión "polímero poliolefínico" en esta descripción se define como un polímero que tiene un peso molecular medio, determinado por dispersión de luz, mayor que 1.000 gramos por mol (preferiblemente mayor que 2.000 gramos por mol y más preferiblemente mayor que 4.000 gramos por mol). El polímero poliolefínico puede ser un copolímero que consiste esencialmente en monómero de etileno polimerizado y un monómero de alfa-olefina polimerizado tal como 1-octeno. El polímero poliolefínico puede ser un copolímero que consiste esencialmente en monómero de propileno polimerizado y un monómero de alfa-olefina polimerizado tal como etileno. Dichos polímeros basados en propileno

incluyen homopolímero de polipropileno, copolímeros de impacto basados en propileno y copolímeros aleatorios basados en propileno. Otros polímeros más especializados también se benefician del método y aparato descritos en la presente memoria e incluyen copolímero de etileno/ácido acrílico, copolímeros de etileno/acetato de vinilo e interpolímeros de etileno/estireno, polímeros halogenados y polímeros que contienen restos de anhídrido maleico.

5 En la mayoría de las aplicaciones, la temperatura de la disolución del polímero poliolefínico, la temperatura de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos y la temperatura del detector se controlarán a una temperatura elevada para aumentar la solubilidad del polímero poliolefínico, p. ej., para hacer el polímero poliolefínico soluble. La concentración del polímero poliolefínico en la disolución del polímero poliolefínico preferiblemente es mayor que 0,1 mg por ml de disolución, en especial mayor que 2 mg/ml. El disolvente usado para la disolución del polímero poliolefínico preferiblemente es decanol cuando el polímero poliolefínico es polietileno o polipropileno. Se puede usar cualquier fase móvil líquida adecuada en el método de esta descripción. Se prefiere una fase móvil con composición en gradiente en el método de esta descripción. La temperatura de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos se puede aumentar durante el método de esta descripción. Una fase móvil que no tiene contenido de hidrógenos alifáticos (tal como 1,2,4-triclorobenceno) facilita el uso de un detector por infrarrojo para el método de esta descripción.

Se puede usar cualquier fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprenda el carbono grafitico en el método de esta descripción. La expresión "carbono grafitico" en esta descripción se define como todas las variedades de materiales que comprenden el elemento carbono en la forma alotrópica de grafito independientemente de la presencia de defectos estructurales si el orden cristalino tridimensional hexagonal de largo alcance del grafito se puede detectar en el material por métodos de difracción (tal como espectroscopía de difracción de rayos X) independiente de la fracción de volumen y la homogeneidad de la distribución de dichos dominios cristalinos. Los nanotubos de carbono y las "buckybolas" de carbono son ejemplos de formas de carbono grafitico útiles en el método de esta descripción. Preferiblemente, la fase estacionaria de cromatografía de líquidos consiste esencialmente en carbono grafitico, en especial carbono grafitico poroso. El carbono grafitico normalmente está empaquetado en columnas y comprende láminas planas de átomos de carbono en disposición hexagonal a nivel molecular. El carbono grafitico tiene de forma conveniente un tamaño de partículas de 1 a 10 μm (micrómetros), preferiblemente un tamaño medio de partículas de 3 μm (micrómetros), o 5 μm (micrómetros) o 7 μm (micrómetros), y preferiblemente tiene un tamaño medio de poros de 20 nm (200) a 30 nm (300 Angstroms), más preferiblemente un tamaño medio de poros de aproximadamente 25 nm (250 Angstroms). La superficie interna del carbono grafitico tiene una superficie específica de 100 a 140 m^2/g , preferiblemente aproximadamente 120 m^2/g . La longitud de las columnas típicamente es de 30 mm a 100 mm y puede tener un diámetro de 2 mm a 5 mm. Un ejemplo de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos disponible en el comercio que consiste esencialmente en carbono grafitico se cree que incluye la columna de HPLC de marca HYPERCARB de Thermo Scientific, Waltham MA. Un ejemplo de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos disponible en el comercio que comprende carbono grafitico se cree que incluye la columna de HPLC de marca DISCOVERY ZR-CARBON de Sigma Aldrich, St. Louis, MO. Lebeda, et al., *Materials Chemistry and Physics* 55 (1998) pages 1-29, es una revisión bibliográfica de adsorbentes de carbono de HPLC.

El método de esta descripción se puede acoplar, conectado o autónomo, con otros métodos analíticos. Por ejemplo, el efluente de una columna de SEC que contiene un copolímero poliolefínico de etileno y 1-octeno de un tamaño molecular seleccionado se puede analizar por el método de esta descripción para determinar la relación de etileno a 1-octeno del copolímero del tamaño molecular seleccionado.

El método de esta descripción se puede aumentar de escala para que incluya fraccionamientos a gran escala de muchos gramos o muchas libras de polímero, aumentando el tamaño del aparato y la columna grafitica.

Además, esta descripción podría incluir un gradiente de temperatura además de o en lugar de un gradiente de disolvente como modo de realizar el fraccionamiento.

Además, esta descripción podría incluir un fraccionamiento en un procedimiento comercial para refinar la pureza de la distribución de comonomeros del producto comercial.

Un conjunto preferido de condiciones de trabajo para esta descripción son un gradiente de EGMBE/TCB con una temperatura del muestreador automático y del inyector de aproximadamente 160°C y una temperatura de la columna de 140°C. Otro conjunto preferido de condiciones de trabajo para esta descripción son un gradiente de decanol/TCB con una temperatura del muestreador automático, inyector y columna de 175°C.

EJEMPLO 1

Se monta un sistema de HPLC usando una columna de cromatografía de líquidos de 4,6 x 100 mm, tamaño de empaquetamiento 5 micrómetros, tamaño de poros 25 nm (250 Å), de marca HYPERCARB, una fase móvil con composición en gradiente con un caudal de 1,0 ml/min que tiene una composición inicial de 100% en vol de éter monobutílico del etilenglicol durante 3 min después de inyección y después un cambio de composición con gradiente lineal de 15 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno seguido de mantenimiento durante 3 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno, un volumen de inyección de 10 microlitros, una concentración de muestra de 2 mg de

polímero por ml de decanol a 160°C, una temperatura de la columna de 140°C, una temperatura de la válvula de inyección de 160°C, un detector evaporativo de dispersión de luz ELS-1000 Polymer Laboratories (Amherst, MA) operado con un flujo de gas de 1,4 litros por min, una temperatura de nebulización de 200°C y una temperatura de evaporación de 250°C. Se preparan 10 muestras de copolímeros de diferentes relaciones molares de los monómeros etileno y 1-octeno polimerizados, y se cromatografían como se muestra en la figura 3. Los factores de retención mostrados en la figura 3 varían como una función matemática de la relación de monómero a comonómero del copolímero, teniendo el 0% en moles de 1-octeno (100% en moles de etileno) el factor de retención más alto y teniendo el 100% en moles de 1-octeno el factor de retención más bajo. Dicha función matemática se puede expresar como la curva de calibración mostrada en la figura 9. Dicha función matemática se puede incorporar en el programa de un ordenador digital de uso general para determinar la relación automáticamente.

EJEMPLO 2

Se monta un sistema de HPLC usando una columna de cromatografía de líquidos de 4,6 x 100 mm, tamaño de empaquetamiento 5 micrómetros, tamaño de poros 25 nm (250 Å), de marca HYPERCARB, una fase móvil con composición en gradiente con un caudal de 1,0 ml/min que tiene una composición inicial de 100% en vol de éter monobutílico del etilenglicol durante 3 min después de inyección y después un cambio de composición con gradiente lineal de 15 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno seguido de mantenimiento durante 3 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno, un volumen de inyección de 10 microlitros, una concentración de muestra de 2 mg de polímero por ml de decanol a 160°C, una temperatura de la columna de 140°C, una temperatura de la válvula de inyección de 160°C, un detector evaporativo de dispersión de luz ELS-1000 Polymer Laboratories (Amherst, MA) operado con un flujo de gas de 1,4 litros por min, una temperatura de nebulización de 200°C y una temperatura de evaporación de 250°C. Se preparan 10 muestras de copolímeros de diferentes relaciones molares de los monómeros etileno y propileno polimerizados, y se cromatografían como se muestra en la figura 4. Los factores de retención mostrados en la figura 4 varían como una función matemática de la relación de monómero a comonómero del copolímero, teniendo el 100% en moles de propileno (0% en moles de etileno) el factor de retención más bajo y teniendo el 0% en moles de propileno (100% en moles de etileno) el factor de retención más alto.

EJEMPLO 3

Se monta un sistema de HPLC usando una columna de cromatografía de líquidos de 4,6 x 50 mm, tamaño de empaquetamiento 5 micrómetros, de marca DISCOVERY ZR-CARBON, una fase móvil con composición en gradiente con un caudal de 1,0 ml/min que tiene una composición inicial de 100% en vol de éter monobutílico del etilenglicol durante 3 min después de inyección y después un cambio de composición con gradiente lineal de 15 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno seguido de mantenimiento durante 3 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno, un volumen de inyección de 10 microlitros, una concentración de muestra de 2 mg de polímero por ml de decanol a 160°C, una temperatura de la columna de 140°C, una temperatura de la válvula de inyección de 160°C, un detector evaporativo de dispersión de luz ELS-1000 Polymer Laboratories (Amherst, MA) operado con un flujo de gas de 1,4 litros por min, una temperatura de nebulización de 200°C y una temperatura de evaporación de 250°C. Se preparan 10 muestras de copolímeros de diferentes relaciones molares de monómeros de etileno y 1-octeno polimerizados, y se cromatografían como se muestra en la figura 5. Los factores de retención mostrados en la figura 5 varían como una función matemática de la relación de monómero a comonómero del copolímero, pero con una funcionalidad que no es tan buena como la mostrada en la figura 3, porque parece que algunas muestras que tienen diferentes relaciones tendrán el mismo factor de retención.

EJEMPLO 4

Se monta un sistema de HPLC usando una columna de cromatografía de líquidos de 4,6 x 100 mm, tamaño de empaquetamiento 5 micrómetros, tamaño de poros 25 nm (250 Å), de marca HYPERCARB, una fase móvil con composición en gradiente con un caudal de 1,0 ml/min que tiene una composición inicial de 100% en vol de éter monobutílico del etilenglicol durante 3 min después de inyección y después un cambio de composición con gradiente lineal de 15 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno seguido de mantenimiento durante 3 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno, un volumen de inyección de 10 microlitros, una concentración de muestra de 2 mg de polímero por ml de decanol a 160°C, una temperatura de la columna de 140°C, una temperatura de la válvula de inyección de 160°C, un detector evaporativo de dispersión de luz ELS-1000 Polymer Laboratories (Amherst, MA) operado con un flujo de gas de 1,4 litros por min, una temperatura de nebulización de 200°C y una temperatura de evaporación de 250°C. Se preparan 3 muestras de polipropileno con tacticidad variable y se cromatografían como se muestra en la figura 6. La retención de los polímeros varía en función de la tacticidad. El atáctico e isotáctico tienen tiempos de retención similares, mientras que el sindiotáctico es retenido.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se monta un sistema de HPLC usando una columna de cromatografía de líquidos de sílice de 4,6 x 250 mm, tamaño de empaquetamiento 5 micrómetros, tamaño de poros 30 nm (300 Å), Macherey Nagel (Macherey Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Alemania), una fase móvil con composición en gradiente con un caudal de 1,0 ml/min que tiene una composición inicial de 100% en vol de éter monobutílico del etilenglicol durante 3 min después de inyección y después un cambio de composición con gradiente lineal de 15 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno seguido

de mantenimiento durante 3 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno, un volumen de inyección de 10 microlitros, una concentración de muestra de 2 mg de polímero por ml de decanol a 160°C, una temperatura de la columna de 140°C, una temperatura de la válvula de inyección de 160°C, un detector evaporativo de dispersión de luz ELS-1000 Polymer Laboratories (Amherst, MA) operado con un flujo de gas de 1,4 litros por min, una temperatura de nebulización de 200°C y una temperatura de evaporación de 250°C. Se preparan 10 muestras de copolímeros de diferentes relaciones molares de monómeros de etileno y 1-octeno polimerizados, y se cromatografían como se muestra en la figura 7. Una comparación de los cromatogramas mostrados en la figura 7 con los cromatogramas mostrados en la figura 3 demuestra la eficacia de separación superior obtenida usando la fase estacionaria de carbono grafitico de la descripción en comparación con el uso de una fase estacionaria de sílice de la técnica anterior. Además, se observan artefactos pronto en los cromatogramas de la figura 7 entre 1,5 y 3,5 min, en especial para la muestra que contiene 100% en moles de 1-octeno.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se monta un sistema de HPLC usando una columna de cromatografía de líquidos de sílice de 4,6 x 250 mm, tamaño de empaquetamiento 5 micrómetros, tamaño de poros 30 nm (300 Å), Macherey Nagel (Macherey Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Alemania), una fase móvil con composición en gradiente con un caudal de 1,0 ml/min que tiene una composición inicial de 100% en vol de éter monobutílico del etilenglicol durante 3 min después de inyección y después un cambio de composición con gradiente lineal de 15 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno seguido de mantenimiento durante 3 min a 100% en vol de 1,2,4-triclorobenceno, un volumen de inyección de 10 microlitros, una concentración de muestra de 2 mg de polímero por ml de decanol a 160°C, una temperatura de la columna de 140°C, una temperatura de la válvula de inyección de 160°C, un detector evaporativo de dispersión de luz ELS-1000 Polymer Laboratories (Amherst, MA) operado con un flujo de gas de 1,4 litros por min, una temperatura de nebulización de 200°C y una temperatura de evaporación de 250°C. Se preparan 10 muestras de copolímeros de diferentes relaciones molares de monómeros de etileno y propileno polimerizados, y se cromatografían como se muestra en la figura 8. Una comparación de los cromatogramas mostrados en la figura 8 con los cromatogramas mostrados en la figura 4 demuestra la eficacia de separación superior obtenida usando la fase estacionaria de carbono grafitico de la descripción en comparación con el uso de una fase estacionaria de sílice de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la cromatografía de un polímero poliolefínico, que comprende la etapa de: introducir una disolución del polímero poliolefínico en un líquido que fluye a través de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía de líquidos carbono grafitico, saliendo el polímero poliolefínico de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos con un factor de retención mayor que cero.
2. El método de la reivindicación 1, donde el polímero poliolefínico es un copolímero que consiste esencialmente en etileno y una alfa-olefina.
3. El método de la reivindicación 2, donde la alfa-olefina consiste esencialmente en 1-octeno.
- 10 4. El método de la reivindicación 1, donde el polímero poliolefínico es un copolímero que consiste esencialmente en propileno y una alfa-olefina.
5. El método de la reivindicación 4, donde la alfa-olefina consiste esencialmente en etileno.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, donde la concentración del polímero poliolefínico en la disolución de polímero poliolefínico es mayor que 0,1 mg por ml de disolución.
- 15 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, donde la fase estacionaria de cromatografía de líquidos consiste esencialmente en carbono grafitico.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, en donde el carbono grafitico está empaquetado en una columna de cromatografía.
- 20 9. Un método para determinar la relación de monómero a comonómero de un copolímero que consiste esencialmente en etileno y un comonómero de alfa-olefina, que comprende las etapas de: (a) hacer fluir una fase móvil líquida en contacto con una fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico, para producir una corriente de efluente de fase móvil líquida de la fase estacionaria; (b) introducir una disolución del copolímero en la fase móvil líquida de modo que el copolímero sale en la corriente de efluente con un factor de retención que varía como una función matemática de la relación de monómero a comonómero del copolímero.
10. El método de la reivindicación 9, donde la alfa-olefina consiste esencialmente en 1-octeno.
- 25 11. Un método para determinar la relación de monómero a comonómero de un copolímero que consiste esencialmente en propileno y un comonómero de alfa-olefina, que comprende las etapas de: (a) hacer fluir una fase móvil líquida en contacto con una fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico, para producir una corriente de efluente de fase móvil líquida de la fase estacionaria; (b) introducir una disolución del copolímero en la fase móvil líquida de modo que el copolímero sale en la corriente de efluente con un factor de
- 30 retención que varía como una función matemática de la relación de monómero a comonómero del copolímero.
12. El método de la reivindicación 11, donde la alfa-olefina consiste esencialmente en etileno.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6, 7, 9, 10, 11 ó 12, donde la concentración del polímero poliolefínico en la disolución de polímero poliolefínico es mayor que 0,1 mg por ml de disolución.
- 35 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 6, 7, 9, 10, 11 ó 12, donde la fase estacionaria de cromatografía de líquidos consiste esencialmente en carbono grafitico.
15. El método de la reivindicación 8, donde se añade un fraccionamiento adicional por cromatografía de exclusión por tamaños o fraccionamiento en flujo con campo de flujo asimétrico después de la cromatografía del polímero poliolefínico por una columna grafitica.

40

FIG. 1

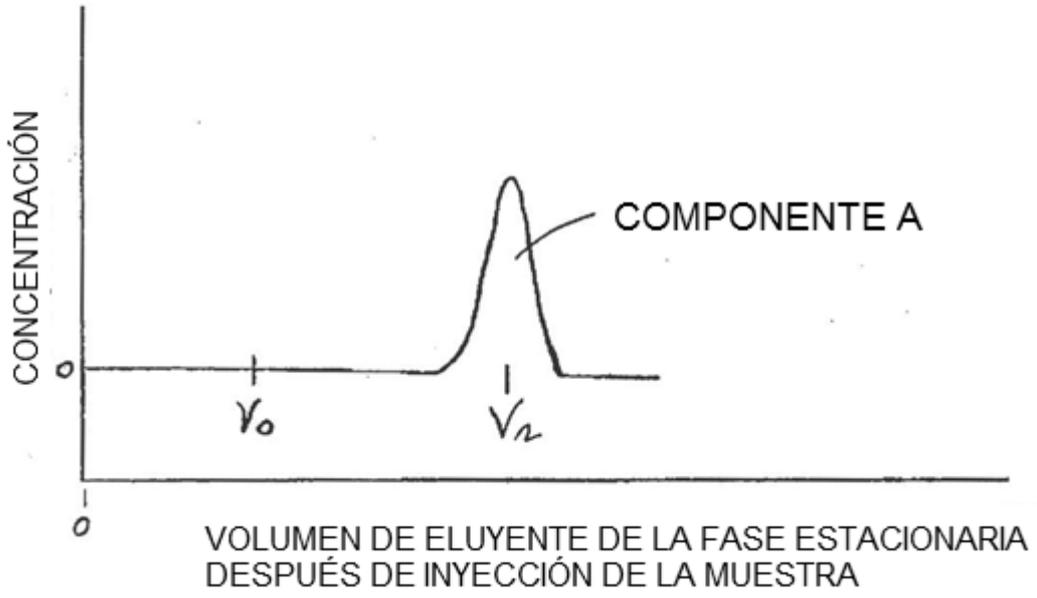


FIG. 2

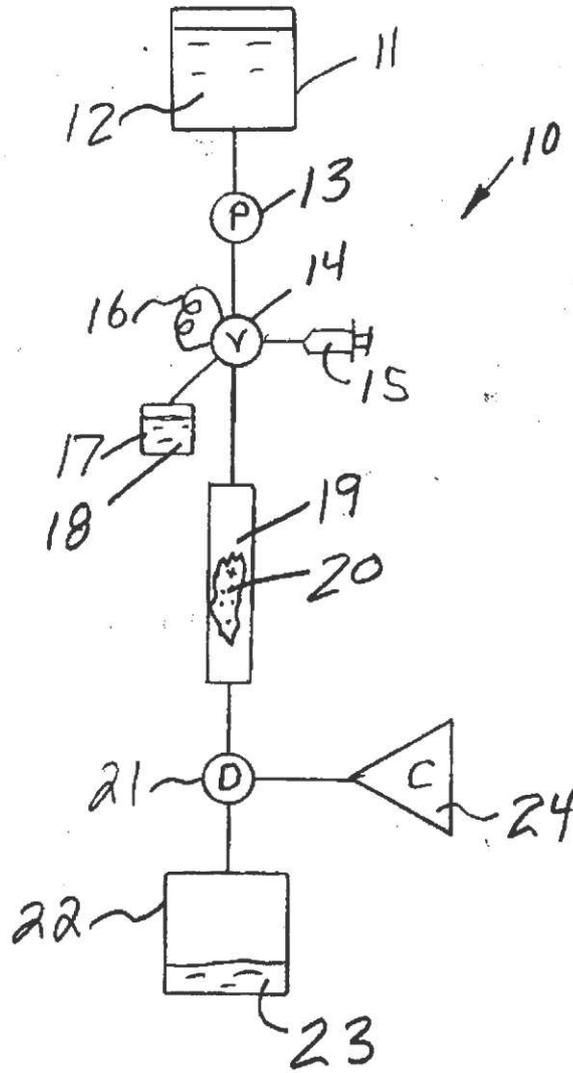


FIG. 3

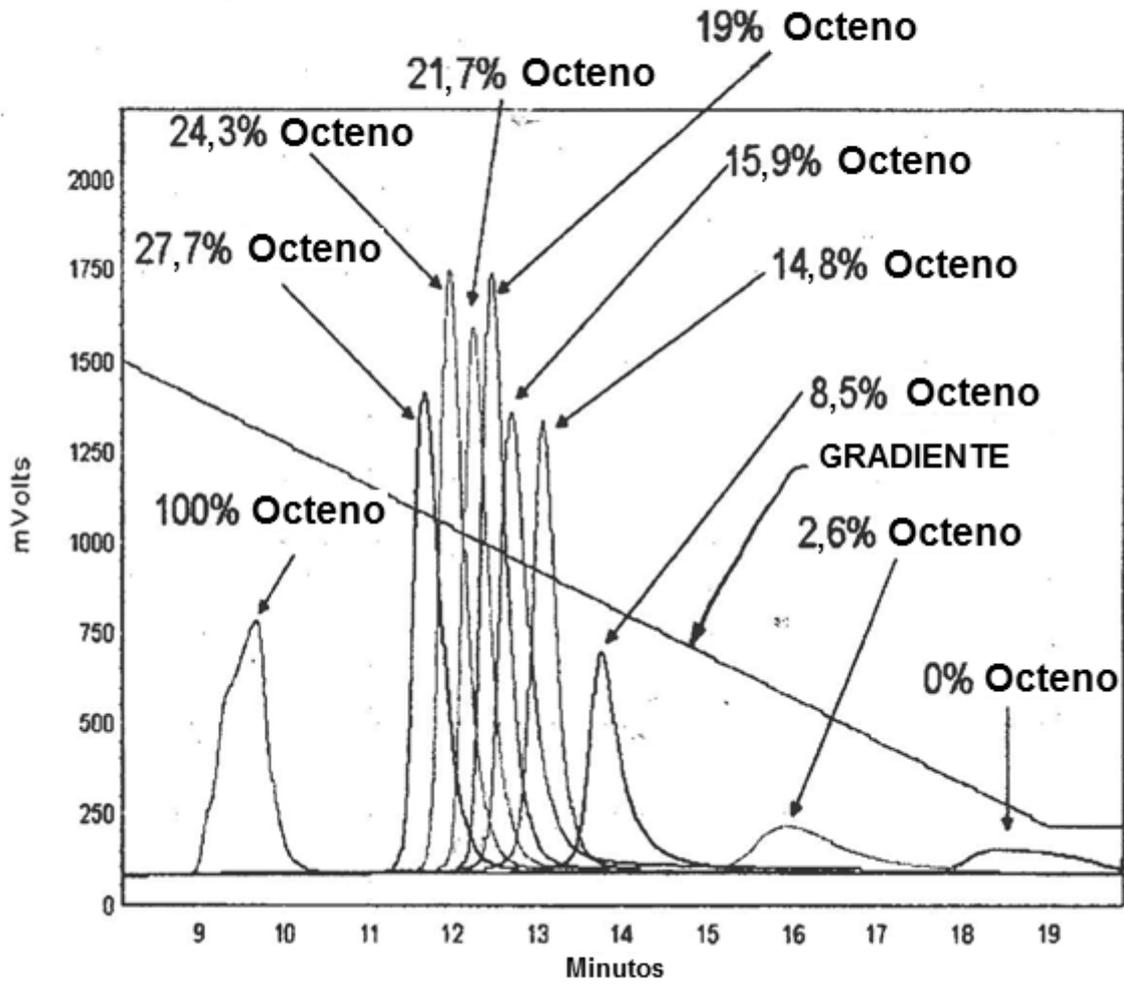


FIG. 4

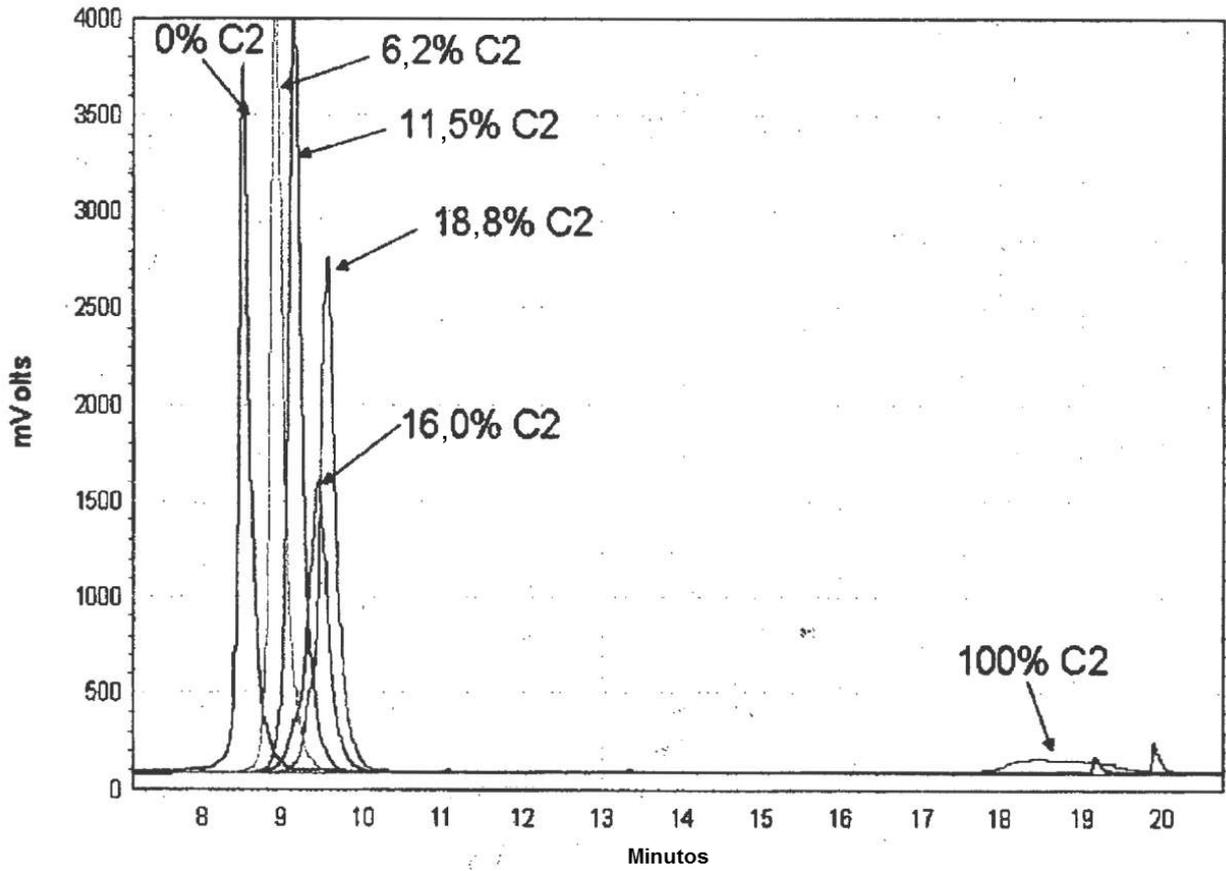


FIG. 5

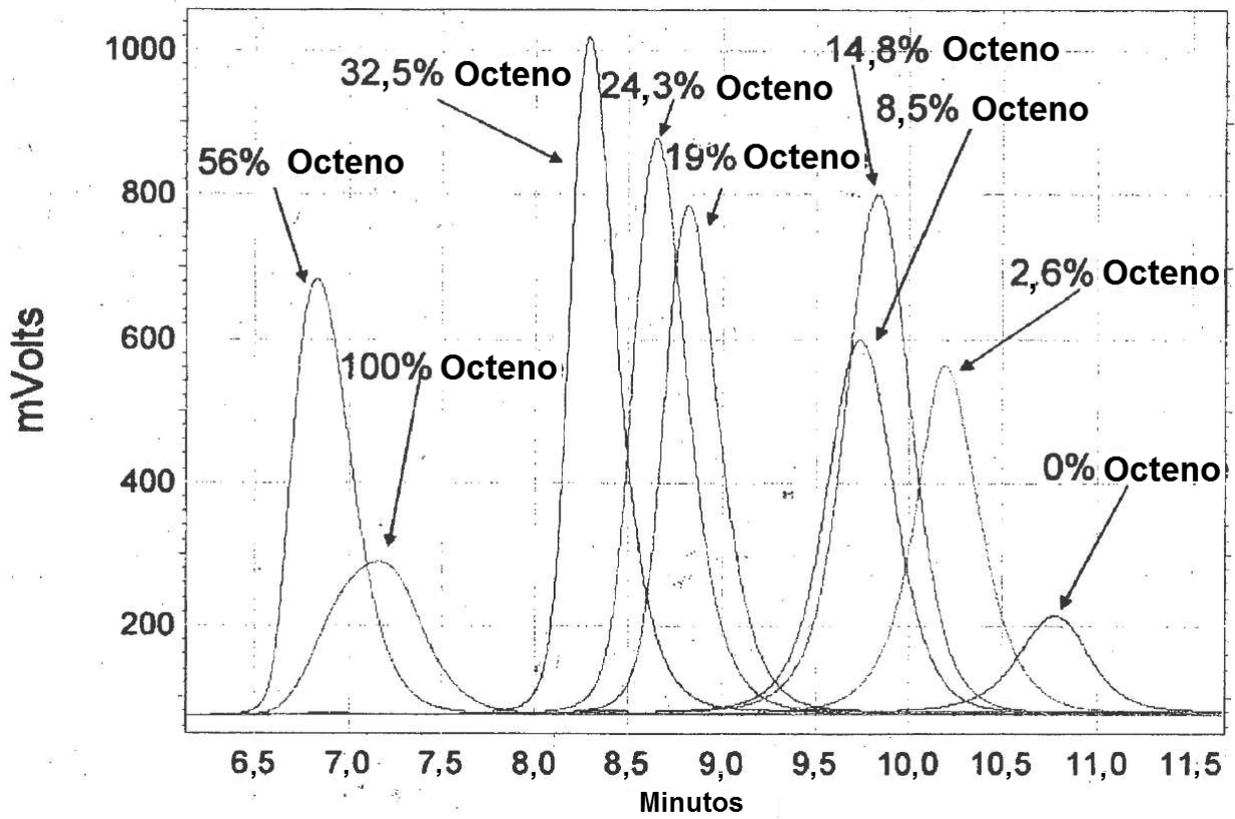


FIG. 6

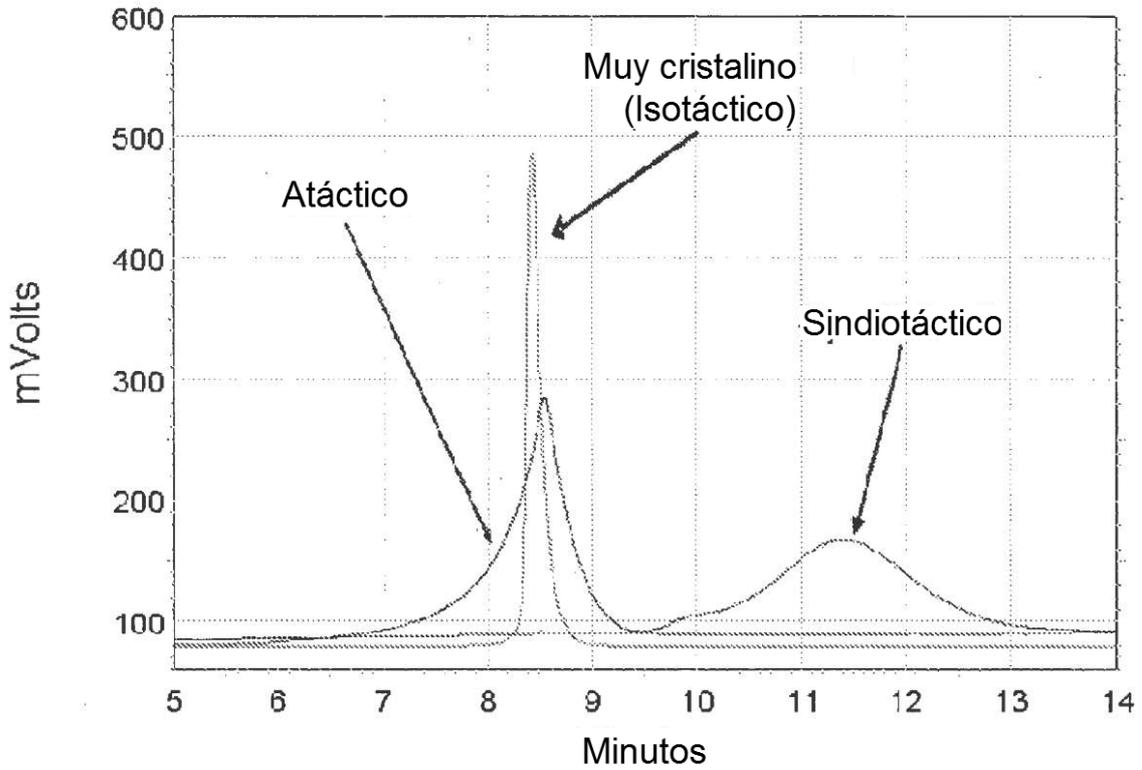


FIG. 7

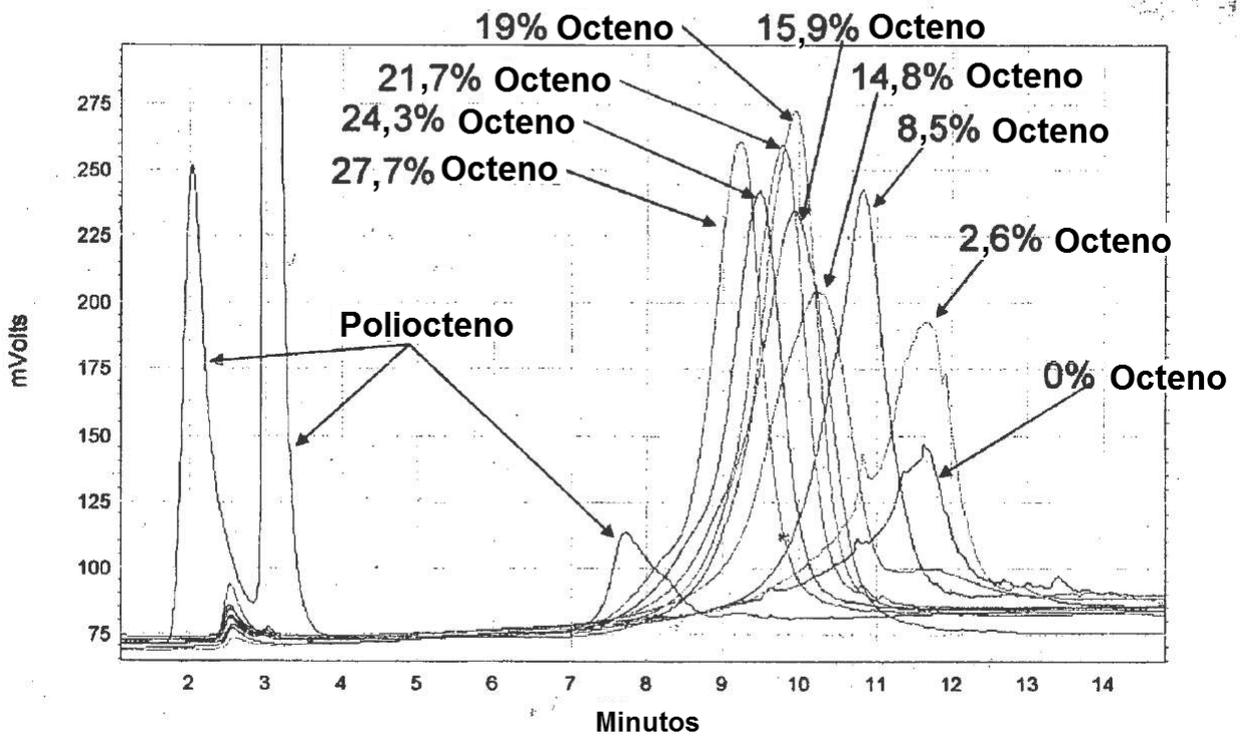


FIG. 8

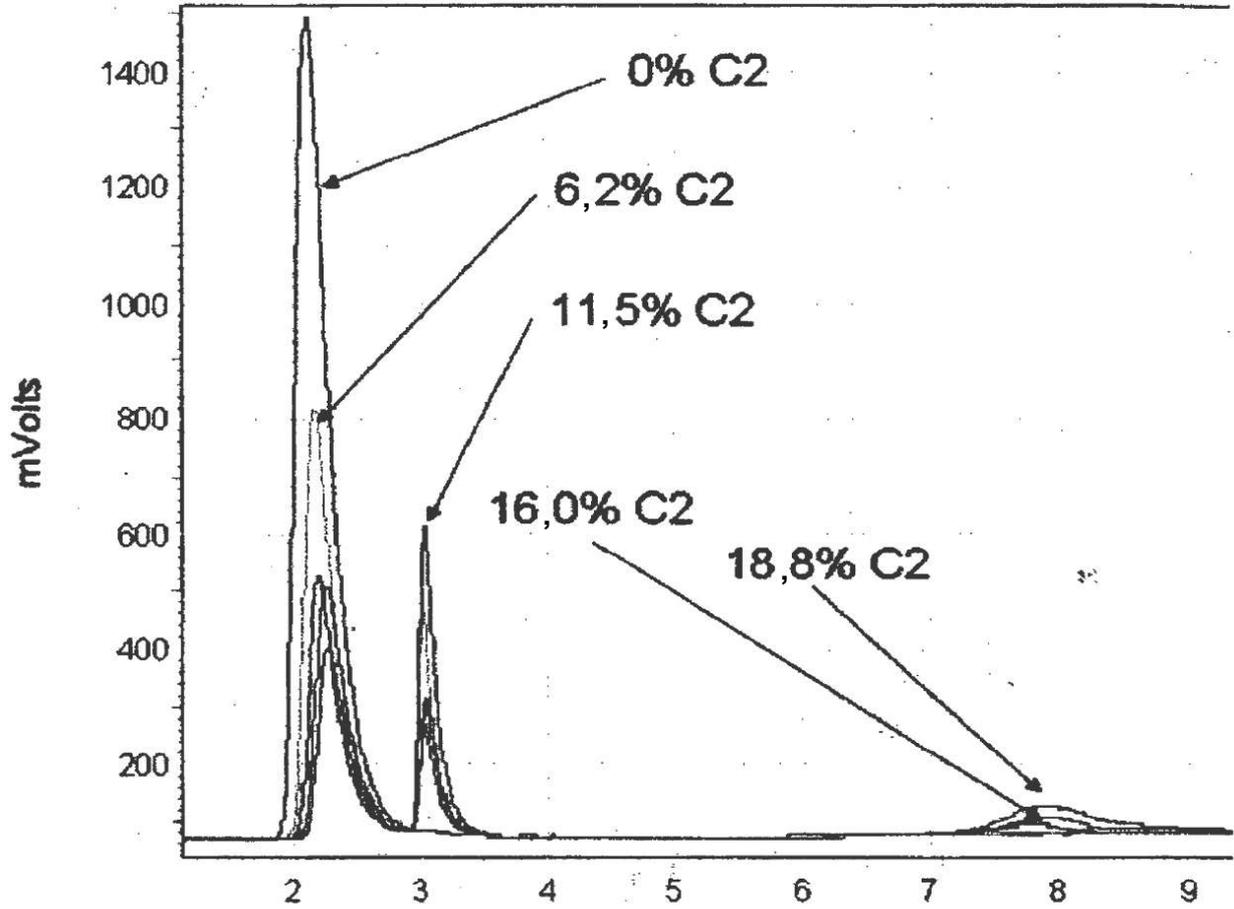


FIG. 9

