

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 829**

51 Int. Cl.:

B01D 15/16 (2006.01)

G01N 30/30 (2006.01)

G01N 30/34 (2006.01)

B01D 15/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 14171112 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2777793**

54 Título: **Cromatografía multi-dimensional de poliolefinas usando una fase estacionaria de carbono
grafítico en la segunda dimensión**

30 Prioridad:

21.12.2009 US 643111

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

07.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WINNIFORD, WILLIAM;
CONG, RONGJUAN;
STOKICH, THEODORE;
PELL, RANDY;
MILLER, MATTHEW;
ROY, ABHISHEK;
VAN DAMME, FREDDY;
DEGROOT, ALEXANDER;
LYONS, JOHN y
MEUNIER, DAVID**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 829 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 multi-dimensional de poliolefinas usando una fase estacionaria de carbono grafitico en la segunda dimensión

Antecedentes de la invención

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

10 Los polímeros de poliolefina (tales como los polímeros y copolímeros que comprenden monómero de etileno y/o monómero de propileno polimerizado) se han analizado desde hace mucho tiempo con respecto a su distribución de composición química por fraccionamiento por elución con elevación de la temperatura (TREF) y fraccionamiento por análisis de la cristalización (CRYSTAF). Sin embargo, ni TREF ni CRYSTAF se pueden usar para analizar polímeros de poliolefina amorfos. Además, tanto TREF como CRYSTAF requieren un tiempo de análisis relativamente prolongado. Por lo tanto, la técnica recurrió a la HPLC en un intento de reducir el tiempo de análisis y de expandir el alcance del análisis a polímeros amorfos. Macko et al. aparentemente fueron los primeros en hacerlo en 2003 estudiando la retención de estándares de polietileno sobre fases estacionarias de sílice y zeolita (J. Chrom. A, 1002 (2003) 55). Wang et al. estudiaron la retención de polietileno y polipropileno por zeolitas en 2005 (Macromolecules, V. 38, No. 25 (2005) 10341). Heinz y Pasch usaron una fase estacionaria de sílice para analizar mezclas de polietileno-polipropileno por HPLC (Polymer 46 (2005) 12040). Albrecht et al., usaron una fase estacionaria para analizar copolímeros de etileno-acetato de vinilo por HPLC (Macromolecules 2007, 40, 5545). Albrecht et al., usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno-propileno por HPLC (Macromol. Symp. 2007, 257, 46).

25 Algunas separaciones cromatográficas que usan grafito se describen en las siguientes referencias: Macko et al., Separation of Propene/1-Alkene and Ethylene/1-Alkene Copolymers by High-Temperature Adsorption Liquid Chromatography, Polymer 50 (2009), 5443-5448; Macko et al., Separation of Linear Polyethylene from Isotactic, Atactic, and Syndiotactic Polypropylene by High-Temperature Adsorption Liquid Chromatography, Macromolecules (2009), 42, 6063-6067; Chitta et al., Elution Behavior of Polyethylene and Polypropylene Standards on Carbon Sorbents, Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 7717-7722; Findenegg et al., Adsorption from Solution of Large Alkane and Related Molecules onto Graphitized Carbon, Carbon, Vol 25, No. 1, (1987), 119-128; y Yin et al., Theoretical Study of the Effects of Intermolecular Interactions in Self-Assembled Long-Chain Alkanes Adsorbed on Graphite Surfaces, Surface and Interface Analysis (2001), 32, 248-252. Véase también la publicación de EE.UU. No. 2010/0093964. Otra cromatografía bidimensional con o sin grafito se describe a continuación: 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; Ginzburg et al., High-Temperature Two-dimensional Liquid Chromatography of Ethylene-Vinylacetate Copolymers, Journal of Chromatography A, 1217 (2010), 6867-6874; y Im et al., Two-dimensional liquid chromatography analysis of synthetic polymers using fast size exclusion chromatography at high column temperature, Journal of Chromatography, vol. 1216 (2009), 4606-4610.

40 Un problema que queda para el análisis por HPLC de polímeros de poliolefina es la limitada eficiencia de separación obtenida por los métodos de la técnica anterior. Hay una necesidad de nuevos métodos cromatográficos para polímeros de poliolefina que proporcionen mejoradas eficiencias de separación y reducidos tiempos de análisis. Estas necesidades y otras se han satisfecho con la siguiente invención.

45 La invención proporciona un método para la cromatografía multidimensional de un polímero de poliolefina, que comprende introducir una disolución del polímero de poliolefina en un líquido que fluye a través de una primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos o un dispositivo de fraccionamiento de flujo con un campo, y subsecuentemente hacer fluir la disolución a través de una segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos, comprendiendo la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos carbono grafitico, y en el que el polímero de poliolefina que emerge de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos tiene un factor de retención mayor de cero.

Breve descripción de los dibujos

50 La Figura A representa un cromatograma de HPLC teórico de la elución de componente A a un volumen de elución con un máximo a V_r .

La figura 1a es un cromatograma de TGIC (Cromatografía de interacción por gradiente térmico) de un polímero de etileno-octeno polimerizado con metaloceno.

55 La figura 1b es un gráfico del % en moles de octeno en la fracción recogida de TGIC de un polímero de etileno-octeno polimerizado con metaloceno;

La Figura 2 muestra un cálculo del % en moles de octeno a partir de 1H RMN determinado suponiendo que el efecto del grupo terminal es negligible.

La figura 3 es una superposición de cromatogramas de TGIC de polímeros de EO-2, Mezcla no. 1, y Mezcla no. 2 usando una fase estacionaria de carbono grafitico.

5 La figura 4 son cromatogramas de TGIC de polímeros EO-4 a-EO-12 con columna HYPERCARB

La Figura 5 es un gráfico de la temperatura máxima de los cromatogramas de TGIC de polímeros EO-4 a EO-12 polímeros frente al % en moles de octeno, usando la columna HYPERCARB.

La Figura 6 son cromatogramas de TGIC de EO-5 y polietileno NIST 1484A usando una columna rellena con una mezcla de 33% en peso de grafito y 67% en peso de bolas de vidrio de 27 μm .

10 La Figura 7 es el cromatograma de TGIC de EO-13 separado usando columna rellena con una mezcla de 33% en peso de grafito y 67% en peso de bolas de vidrio de 125 μm , y usando una columna HYPERCARB.

15 La invención proporciona también un método para la cromatografía multidimensional de un polímero de poliolefina, que comprende introducir una disolución del polímero de poliolefina en un líquido que fluye a través de una primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos, o un dispositivo de fraccionamiento de flujo con un campo, y subsecuentemente hacer fluir la disolución a través de una segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos, comprendiendo la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos carbono grafitico, y en el que el polímero de poliolefina que emerge de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos tiene un factor de retención mayor de cero,

20 En una realización, la disolución de la disolución de polímero de poliolefina se introduce en un líquido que fluye a través de la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos.

En una realización, la disolución de la disolución de polímero de poliolefina se introduce en un líquido que fluye a través del dispositivo de fraccionamiento de flujo con un campo.

25 En una realización, la disolución introducida en la primera, o segunda, o ambas fases estacionarias de cromatografía de líquidos, se somete a un gradiente de temperatura. En una realización adicional, cada gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

En una realización, la disolución introducida en la primera, o segunda o ambas fases estacionarias de cromatografía de líquidos, se somete a un gradiente de disolvente.

30 En una realización, la disolución introducida en la primera, o segunda, o ambas fases estacionarias de cromatografía de líquidos, se somete tanto a un gradiente de temperatura como a un gradiente de disolvente. En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

35 En una realización, la disolución introducida en la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos se somete a un gradiente de temperatura. En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

40 En una realización, la disolución introducida en la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos se somete a un gradiente de temperatura. En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

En una realización, la disolución introducida en la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos se somete a un gradiente de disolvente.

En una realización, la disolución introducida en la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos se somete a un gradiente de disolvente.

45 En una realización, la disolución introducida en la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos se somete a un gradiente de temperatura y a un gradiente de disolvente. En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

50 En una realización, la disolución introducida en la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos se somete a un gradiente de temperatura y a un gradiente de disolvente. En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

- 5 En una realización, la disolución introducida en la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos y la disolución introducida en la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos se someten ambas a un gradiente de temperatura. En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.
- En una realización, la disolución introducida en la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos y la disolución introducida en la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos se someten a un gradiente de disolvente.
- 10 En una realización, la disolución introducida en la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos y la disolución introducida en la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos se someten a un gradiente de temperatura y a un gradiente de disolvente. En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.
- 15 En una realización el polímero de poliolefina tiene una concentración en la disolución de polímero de poliolefina de más de 0,1 miligramos por mililitro de disolución.
- En una realización, la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos consiste esencialmente en carbono grafitico.
- En una realización, la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos está contenida dentro de una columna de GPC.
- 20 En una realización, la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos comprende carbono grafitico.
- En una realización, la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos consiste esencialmente en carbono grafitico.
- En una realización, la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos está contenida en una columna de GPC.
- 25 En una realización, la primera y/o la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos comprenden adicionalmente por lo menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen, pero no están limitadas a, materiales inorgánicos, tales como, pero no limitados a, vidrio, acero inoxidable y cobre. Tal como se usa aquí, el término "inerte" se refiere a un material que no reacciona químicamente con la disolución de polímero o eluyente, usados cada uno en el procedimiento cromatográfico.
- 30 En una realización, la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos comprende adicionalmente por lo menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen, pero no están limitadas a, materiales inorgánicos, tales como, pero no limitados a, vidrio, acero inoxidable, y cobre.
- En una realización, la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos comprende adicionalmente por lo menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen, pero no están limitadas a, materiales inorgánicos, tales como,
- 35 pero no limitados a, vidrio, acero inoxidable, y cobre.
- En una realización, la primera y la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos, independientemente, comprende adicionalmente por lo menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen, pero no están limitadas a materiales inorgánicos, tales como, pero no limitados a bolas de vidrio, acero inoxidable, y cobre.
- 40 En una realización, la primera fase estacionaria comprende más que, o igual a 50 por ciento en peso de carga inerte, preferentemente más que, o igual a 60 por ciento en peso de la carga inerte, basado en el peso total de la carga inerte y el carbono grafitico. En una realización, la carga inerte está en forma de esferas. En una realización adicional, las esferas tienen un diámetro de 10 a 150 µm (micrómetros), o de 15 a 100 µm (micrómetros), o de 20 a 50 µm (micrómetros).
- En una realización, la por lo menos una carga inerte es vidrio.
- 45 En una realización, la primera fase estacionaria comprende más que, o igual a 50 por ciento en peso de vidrio, preferentemente más que, o igual a 60 por ciento en peso de vidrio, basado en la suma del peso del vidrio y del carbono grafitico. En una realización, el vidrio está en forma de esferas. En una realización adicional, las esferas tienen un diámetro de 10 a 150 µm (micrómetros), o de 15 a 100 µm (micrómetros), o de 20 a 50 µm (micrómetros).
- 50 En una realización, la segunda fase estacionaria comprende más que, o igual a 50 por ciento en peso de carga inerte, preferentemente más que, o igual a 60 por ciento en peso de carga inerte, basado en la suma del peso de la carga inerte y del carbono grafitico. En una realización, la por lo menos una carga está en forma de esferas. En una realización adicional, las esferas tienen un diámetro de 10 a 150 µm (micrómetros), o de 15 a 100 µm (micrómetros), o de 20 a 50 µm (micrómetros).

- En una realización, la por lo menos una carga inerte es vidrio.
- En una realización, la segunda fase estacionaria comprende más que, o igual al 50 por ciento en peso de vidrio, preferentemente más que, o igual al 60 por ciento en peso de vidrio, basado en la suma del peso del vidrio y del carbono grafitico. En una realización, el vidrio está en forma de esferas. En una realización adicional, las esferas tienen un diámetro de 10 a 150 μm (micrómetros), o de 15 a 100 μm (micrómetros), o de 20 a 50 μm (micrómetros).
- En una realización, la primera fase estacionaria y la segunda fase estacionaria, cada una independientemente, comprende más que, o igual al 50 por ciento en peso de carga inerte, preferentemente más que, o igual al 60 por ciento en peso de carga inerte, basado en la suma del peso de la carga inerte y del carbono grafitico. En una realización, el vidrio está en forma de esferas. En una realización adicional, las esferas tienen un diámetro de 10 a 150 μm (micrómetros), o de 15 a 100 μm (micrómetros), o de 20 a 50 μm (micrómetros).
- En una realización, la por lo menos una carga inerte es vidrio.
- En una realización, la primera fase estacionaria y la segunda fase estacionaria, cada una independientemente, comprende más que, o igual al 50 por ciento en peso de vidrio, preferentemente más que, o igual al 60 por ciento en peso de vidrio, basado en la suma del peso del vidrio y del carbono grafitico. En una realización, el vidrio está en forma de esferas. En una realización adicional, las esferas tienen un diámetro de 10 a 150 μm (micrómetros), o de 15 a 100 μm (micrómetros), o de 20 a 50 μm (micrómetros).
- En una realización, la primera fase estacionaria está contenida en una columna que tiene una relación L/D mayor de 8, preferentemente mayor de 20, más preferentemente mayor de 50, más preferentemente mayor de 100, preferentemente mayor de 200, e incluso más preferentemente mayor de 400, en la que L= longitud de la columna, y D = diámetro externo de la columna.
- En una realización, la segunda fase estacionaria está contenida en una columna que tiene una relación L/D mayor de 8, preferentemente mayor de 20, más preferentemente mayor de 50, más preferentemente mayor de 100, preferentemente mayor de 200, e incluso más preferentemente mayor de 400, en la que L= longitud de la columna, y D = diámetro externo de la columna.
- En una realización, la primera fase estacionaria y la segunda fase estacionaria están cada una independientemente contenidas en una columna que tiene una relación L/D mayor de 8, preferentemente mayor de 20, más preferentemente mayor de 50, más preferentemente mayor de 100, preferentemente mayor de 200, e incluso más preferentemente mayor de 400, en la que L= longitud de la columna, y D = diámetro externo de la columna.
- La primera fase estacionaria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.
- La segunda fase estacionaria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un polímero basado en etileno.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina de C3-C10, y preferentemente seleccionada de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina de C3-C10, y preferentemente seleccionada de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un copolímero de etileno y una alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es 1-octeno.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un homopolímero de polietileno.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un polímero basado en propileno.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un interpolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina de C2 o C4-C10, y preferentemente seleccionada de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Tal como se usa aquí, etileno se refiere a una alfa-olefina.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un copolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina de C2 o C4-C10, y preferentemente seleccionada de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- En una realización, el polímero de poliolefina es un copolímero de propileno y una alfa-olefina. En una realización

adicional, la alfa-olefina es etileno.

En una realización, el polímero de poliolefina es un homopolímero de polipropileno.

En una realización, el polímero de poliolefina tiene una densidad menor de, o igual a, 0,92 g/cc; o menor de, o igual a, 0,90 g/cc; o menor de, o igual a, 0,88 g/cc (1 cc = 1 cm³).

- 5 En una realización, el polímero de poliolefina tiene una densidad menor de, o igual a, 0,89 g/cc; o menor de, o igual a, 0,88 g/cc; o menor de, o igual a, 0,87 g/cc (1 cc = 1 cm³).

En una realización, el polímero de poliolefina tiene una densidad de 0,83 g/cc a 0,97 g/cc, o de 0,84 g/cc a 0,95 g/cc, o de 0,85 g/cc a 0,93 g/cc (1 cc = 1 cm³).

- 10 En una realización, el polímero de poliolefina comprende de 1 mol por ciento a 49 mol por ciento de una alfa-olefina, tal como se determina por 13C RMN. Las alfa-olefinas preferidas se discuten anteriormente.

En una realización, el polímero de poliolefina comprende de 2 moles por ciento a 49 moles por ciento de una alfa-olefina, tal como se determina por 13C RMN. Las alfa-olefinas preferidas se discuten anteriormente.

En una realización, el polímero de poliolefina comprende de 5 moles por ciento a 49 moles por ciento de una alfa-olefina, tal como se determina por 13C RMN. Las alfa-olefinas preferidas se discuten anteriormente.

- 15 El polímero de poliolefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

En una realización, la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos está contenida dentro de una columna de GPC.

En una realización, la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos está contenida dentro de una columna de GPC.

- 20 En una realización, la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos y la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos están cada una, independientemente, contenidas dentro de una columna de GPC.

La fase móvil (eluyente) es cualquier disolvente o mezcla disolvente que disolverá el polímero de poliolefina en cuestión. En una realización, la fase móvil es uno o más halo-hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, uno o más cloro-hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, TCB (1,2,4-triclorobenceno), ODCB (orto-diclorobenceno), y sus combinaciones.

- 25 Un método de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

Se proporciona un aparato para la cromatografía de polímero de poliolefina, que comprende una fase estacionaria de cromatografía de líquidos, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía de líquidos carbono grafitico y por lo menos una carga inerte.

- 30 En una realización, el aparato comprende adicionalmente un "dispositivo de gradiente de temperatura" y/o un "dispositivo de gradiente de disolvente". En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

- 35 En una realización, el aparato comprende adicionalmente un "dispositivo de gradiente de temperatura". En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

En una realización, el aparato comprende adicionalmente un "dispositivo de gradiente de disolvente".

- 40 En una realización, el aparato comprende adicionalmente un "dispositivo de gradiente de temperatura" y un "dispositivo de gradiente de disolvente". En una realización adicional, el gradiente de temperatura es mayor de, o igual a 1°C por minuto, preferentemente mayor de, o igual a 2°C por minuto, más preferentemente mayor de, o igual a 3°C por minuto.

Un dispositivo de gradiente de temperatura (por ejemplo, un CEF de PolymerChar) es un instrumento que se usa para tratar térmicamente, o enfriar, una columna (por ejemplo, una columna cromatográfica) de una manera controlada. Un dispositivo de gradiente de disolvente (por ejemplo, como el disponible de PolymerChar) es un instrumento que se usa para mezclar uno o más disolventes de una manera controlada, y en el que la mezcla disolvente se usa como un eluyente en una columna (por ejemplo, una columna cromatográfica).

- 45 Las cargas inertes incluyen, pero no están limitadas a, materiales inorgánicos, tales como, pero no limitados a, vidrio, acero inoxidable, y cobre. Tal como se usa aquí, el término "inerte" se refiere a un material que no reacciona químicamente con la disolución de polímero o el eluyente, usado cada uno en el procedimiento cromatográfico.

En una realización, la fase estacionaria comprende más de, o igual al 50 por ciento en peso de carga inerte, preferentemente más de, o igual al 60 por ciento en peso de carga inerte, basado en el peso de la suma de la carga inerte y del carbono grafitico.

5 En una realización, la carga inerte está en la forma de esferas. En una realización adicional, las esferas tienen un diámetro de 10 a 150 μm (micrómetros), o de 15 a 100 μm (micrómetros), o de 20 a 50 μm (micrómetros).

En una realización, la por lo menos una carga inerte es vidrio.

En una realización, la fase estacionaria comprende más de, o igual al 50 por ciento en peso de vidrio, preferentemente más de, o igual al 60 por ciento en peso de vidrio, basado en el peso de la suma del vidrio y del carbono grafitico.

10 En una realización, la carga inerte está en la forma de esferas. En una realización adicional, las esferas tienen un diámetro de 10 a 150 μm (micrómetros), o de 15 a 100 μm (micrómetros), o de 20 a 50 μm (micrómetros).

15 En una realización, la fase estacionaria está contenida en una columna que tiene una relación L/D mayor de 8, preferentemente mayor de 20, más preferentemente mayor de 50, más preferentemente mayor de 100, más preferentemente mayor de 200, e incluso más preferentemente mayor de 400, en la que L = longitud de la columna, y D = diámetro externo de la columna.

La fase estacionaria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

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

20 En una realización, el polímero de olefina es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina de C3-C10, y preferentemente seleccionada de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno.

En una realización, el polímero de olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina de C3-C10, y preferentemente seleccionada de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno.

25 En una realización, el polímero de poliolefina es un copolímero de etileno y una alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es 1-octeno.

En una realización, el polímero de olefina es un homopolímero de polietileno.

En una realización, el polímero de poliolefina es un polímero basado en propileno.

30 En una realización, el polímero de poliolefina es un interpolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina de C2 o C4-C10, y preferentemente seleccionada de etileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno. Tal como se usa aquí, al etileno se le denomina una alfa-olefina.

En una realización, el polímero de poliolefina es un copolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es una alfa-olefina de C2 o C4-C10, y preferentemente seleccionada de etileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno.

35 En una realización, el polímero de poliolefina es un copolímero de propileno y una alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina es etileno.

En una realización, el polímero de poliolefina es un homopolímero de polipropileno.

En una realización, el polímero de poliolefina tiene una densidad menor de, o igual a, 0,92 g/cc; o menor de, o igual a 0,90 g/cc; o menor de, o igual a 0,88 g/cc (1 cc = 1 cm³)

40 En una realización, el polímero de poliolefina tiene una densidad menor de, o igual a, 0,89 g/cc; o menor de, o igual a 0,88 g/cc; o menor de, o igual a 0,87 g/cc (1 cc = 1 cm³)

En una realización, el polímero de poliolefina tiene una densidad de 0,83 g/cc a 0,97 g/cc, o de 0,84 g/cc a 0,95 g/cc; o de 0,85 a g/cc a 0,93 g/cc (1 cc = 1 cm³)

En una realización, el polímero de poliolefina comprende de 1 mol por ciento a 49 moles por ciento de una alfa-olefina, como se determina por 13C RMN. Las alfa-olefinas preferidas se discuten anteriormente.

45 En una realización, el polímero de poliolefina comprende de 2 moles por ciento a 49 moles por ciento de una alfa-olefina, como se determina por 13C RMN. Las alfa-olefinas preferidas se discuten anteriormente.

En una realización, el polímero de poliolefina comprende de 5 moles por ciento a 49 moles por ciento de una alfa-olefina, como se determina por 13C RMN. Las alfa-olefinas preferidas se discuten anteriormente.

El polímero de poliolefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

La fase móvil (eluyente) es cualquier disolvente o mezcla disolvente que disolverá la poliolefina en cuestión. En una realización, la fase móvil es uno o más halo-hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, uno o más cloro-hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, TCB (1,2,4-triclorobenceno), ODCB (orto-diclorobenceno), y sus combinaciones.

En una realización, la fase estacionaria cromatográfica está contenida dentro de una columna de GPC.

Un aparato puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe aquí.

Como se discute anteriormente, en una realización, la invención es un método para cromatografía multidimensional de un polímero de poliolefina, que comprende introducir una disolución de un polímero de poliolefina en un líquido que fluye a través de una primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos o un dispositivo de fraccionamiento de flujo con un campo y subsecuentemente hacer fluir la disolución a través de una segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico, emergiendo el polímero de poliolefina de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos con un factor de retención mayor de cero, preferentemente en el que la disolución introducida en la primera o segunda, o ambas, fases estacionarias de cromatografía de líquidos se somete a un gradiente de temperatura.

También preferentemente, la disolución introducida en la primera, o segunda o ambas fases estacionarias de cromatografía de líquidos se puede someter a un gradiente de disolvente.

La disolución introducida en la primera, o segunda, o ambas fases estacionarias de cromatografía de líquidos se puede someter también a un gradiente tanto de temperatura como de disolvente. Preferentemente el polímero de poliolefina es un copolímero que consiste esencialmente en etileno y una alfa-olefina, especialmente en el que la alfa-olefina consiste esencialmente en 1-octeno, o en el que el polímero de poliolefina es un copolímero que consiste esencialmente en propileno y una alfa-olefina. También se prefiere en el que la alfa-olefina consiste esencialmente en etileno. Deseablemente, el polímero de poliolefina tiene una concentración en la disolución de polímero de poliolefina de más de 0,1 miligramos por mililitro de disolución.

La segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos preferentemente consiste esencialmente en carbono grafitico. La primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos puede también consistir esencialmente en una columna de GPC o la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos consiste esencialmente en una columna de GPC.

Alternativamente, la primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos puede consistir esencialmente en carbono grafitico.

Como se discute anteriormente, esta descripción proporciona un método para la cromatografía de un polímero de poliolefina, que comprende la etapa de: introducir una disolución de polímero de poliolefina 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, emergiendo el polímero de poliolefina de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos con un factor de retención mayor de cero. La mejora de esta descripción se centra en el uso de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico, en combinación con las características adicionales descritas aquí.

Esta descripción también proporciona 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 efluente de fase móvil líquida desde la fase estacionaria; (b) introducir una disolución del copolímero en la fase móvil líquida, de modo que el copolímero emerja 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.

La expresión "polímero de poliolefina," en esta descripción se define como todos los polímeros y copolímeros (incluyendo polietileno de baja densidad (LDPE) de alta presión, polímeros heterogéneos, polímeros, interpolímeros y copolímeros al azar, de bloques y de injerto), 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 acetilénicamente insaturados que tienen 2-20 átomos de carbono, 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 de Ziegler-Natta, tales como LLDPE y HDPE, e incluyen productos tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) DOWLEX™ fabricado por The Dow Chemical Company. Los copolímeros al azar incluyen los polimerizados usando metaloceno o tecnología de catalizador de geometría restringida, e incluyen polímeros tales como plastómero de poliolefina AFFINITY™ y elastómero de poliolefina ENGAGE™, ambos disponibles de The Dow Chemical Company, y la poliolefina EXACT™ disponible de Exxon-Mobil. Los métodos para polimerizar estos copolímeros al azar son bien conocidos en la técnica, e incluyen los descritos en los documentos USP 5.272.236 y

USP 5.278.272. Los copolímeros de bloques incluyen aquellos polimerizados usando la tecnología de transferencia de cadena y dos especies de catalizador, tal como se describe en el documento USP 7.355.089, e incluyen polímeros tales como copolímero de bloque olefínicos INFUSE™ fabricados por The Dow Chemical Company.

Además, la expresión "polímero de poliolefina" en esta descripción se define como un polímero que tiene un peso molecular medio, como se determina por dispersión de la luz, mayor de 1.000 gramos por mol (preferentemente mayor de 2.000 gramos por mol y más preferentemente mayor de 4.000 gramos por mol, y puede ser tan alto como 10 millones de gramos por mol). El polímero de poliolefina puede ser un copolímero que consiste esencialmente en monómero de etileno polimerizado y un monómero de alfa olefina polimerizada tal como 1-octeno. El polímero de poliolefina puede ser un copolímero que consiste esencialmente en monómero de propileno polimerizado y un monómero de alfa-olefina polimerizada, tal como etileno. Tales polímeros basados en propileno incluyen homopolímero de polipropileno, copolímeros de impacto basados en propileno, y copolímeros al azar basados en propileno. Otros polímeros más especializados también se benefician del método y aparato descrito aquí e incluyen copolímeros 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.

En la mayoría de aplicaciones, la temperatura de la disolución del polímero de poliolefina, la temperatura de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos, y la temperatura del detector, se controlarán a una temperatura elevada para incrementar la solubilidad del polímero de poliolefina; es decir para hacer soluble el polímero de poliolefina. La concentración del polímero de poliolefina en la disolución de polímero de poliolefina es preferentemente mayor de 0,1 miligramos por mililitro de disolución (mg/ml), especialmente mayor de 2 mg/ml. El disolvente usado para la disolución del polímero de poliolefina es preferentemente decanol cuando el polímero de poliolefina es polietileno o polipropileno. Cualquier fase móvil líquida apropiada se puede usar en el método de esta descripción. Una fase móvil de gradiente de temperatura es preferida en el método de esta descripción. La temperatura de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos se puede incrementar durante el método de esta descripción y/o la composición de disolvente puede ser un gradiente durante este método. Una fase móvil que no tiene contenido de hidrógeno alifático (tal como 1,2,4-triclorobenceno) facilita el uso de un detector de infrarrojos para el método de esta descripción.

Cualquier fase estacionaria de cromatografía de líquidos que comprende carbono grafitico se puede usar 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, con independencia de la presencia de defectos estructurales, si el orden de largo alcance cristalino hexagonal tridimensional del grafito se puede detectar en el material por métodos de difracción (tales como espectroscopia de difracción de rayos X), independientemente de la fracción de volumen y de la homogeneidad de distribución de tales dominios cristalinos. Los nanotubos de carbono y "fulerenos" de carbono son ejemplos de formas de carbono grafitico que son útiles en el método de esta descripción. Preferentemente, la fase estacionaria de cromatografía de líquidos consiste esencialmente en carbono grafitico, especialmente carbono grafitico poroso. El carbono grafitico está usualmente empaquetado en columnas y comprende láminas planas de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente a nivel molecular. En una realización, el carbono grafitico tiene un tamaño de partícula de 1 a 10 μm (micrómetros), preferentemente un tamaño medio de partícula de alrededor de 3 μm (micrómetros), o 5 micrómetros o 7 micrómetros, y preferentemente tiene un tamaño medio de poro de 0,02 a 0,03 μm (de 200 a 300 Angstroms), más preferentemente un tamaño medio de poro de alrededor de 0,025 μm (250 Angstroms). En una realización, la superficie interna del carbono grafitico tiene un área de 10 a 140 metros cuadrados/gramo, o de 50 a 140 metros cuadrados/gramo, o de 100 a 140 metros cuadrados/gramo, y preferentemente de alrededor de 120 metros cuadrados/gramo. En una realización, la longitud de las columnas es típicamente de 30 mm a 100 mm, y el diámetro de la columna es de 2 mm a 5 mm.

Un ejemplo de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos disponible comercialmente que consiste esencialmente en carbono grafitico incluye la columna de HPLC de la marca Hypercarb de Thermo Scientific, Waltham MA. Un ejemplo de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos disponible comercialmente que comprende carbono grafitico incluye la columna de HPLC marca DISCOVERY ZR-CARBON de Sigma Aldrich, St. Louis, MO. Lebeda, et al., Materials Chemistry and Physics 55 (1998) páginas 1-29, proporciona una revisión de la bibliografía de adsorbentes de carbono para HPLC.

El método de esta descripción se puede acoplar, dentro o fuera de la línea, con otros métodos analíticos. Por ejemplo, el efluente de una columna de SEC que contiene un copolímero de poliolefina de 1-octeno y etileno 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. 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.

El método de esta descripción se puede ampliar para incluir fraccionamientos a gran escala de muchos gramos o muchas libras de polímero ampliando el tamaño del aparato y la columna de grafito.

Esta descripción puede incluir un gradiente de temperatura, además de, y/o, un gradiente de disolvente, como un modo de realizar el fraccionamiento.

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

5 La técnica de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) se basa en la cristalización dinámica de polímero en un vehículo en movimiento. El sustrato de cristalización es normalmente bolas de vidrio esféricas o quizás granalla de acero inoxidable, y es más o menos inerte con respecto a la interacción física con el polímero. Una modificación de la técnica substituye un sustrato más interactivo, en este caso una superficie de carbono en una columna comercial conocida como "Hypercarb," potencialmente posibles materiales de relleno de nanotubos de carbono o nanotubos de silicio para la superficie específica y propiedades de la superficie, y no se basa en la cristalización dinámica del polímero. En otras palabras, la adsorción a la superficie de carbono a una temperatura fija ha reemplazado la cristalización dinámica. La nueva técnica es conocida como cromatografía de interacción por gradiente térmico (TGIC). Tanto el CEF como la TGIC se basan en un gradiente térmico para eluir polímero.

10 Para investigar el mecanismo de la separación más completamente, se recoge material de la columna de TGIC con el propósito de análisis e identificación adicional. Debido a que el eluyente de la columna está relativamente diluido con respecto a las concentraciones necesarias para las técnicas instrumentales usadas para la identificación, tales como RMN, es necesario hacer múltiples inyecciones, y recoger y combinar las fracciones respectivas.

Definiciones

20 El término "polímero", tal como se usa aquí, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de un tipo diferente. El término genérico polímero de este modo abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define aquí a continuación.

25 El término "interpolímero", tal como se usa aquí, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en olefina," tal como se usa aquí, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de olefina polimerizada, por ejemplo etileno o propileno, (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, por lo menos un comonomero.

30 La expresión "polímero basado en etileno", tal como se usa aquí, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, por lo menos un comonomero.

La expresión "interpolímero de etileno/alfa-olefina", tal como se usa aquí, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y por lo menos una α -olefina.

35 La expresión "copolímero de etileno/ α -olefina", tal como se usa aquí, 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 únicos dos tipos de monómero.

40 La expresión "polímero basado en propileno," tal como se usa aquí, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, por lo menos un comonomero.

La expresión "interpolímero de propileno/ α -olefina", tal como se usa aquí, se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de propileno polimerizado (basado en el peso del interpolímero) y por lo menos una α -olefina.

45 La expresión, "copolímero de propileno/ α -olefina", tal como se usa aquí, 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 monómero.

El término "composición", tal como se usa aquí, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

50 La expresión "cromatografía multidimensional", tal como se usa aquí, se refiere al acoplamiento conjuntamente de múltiples mecanismos de separación (por ejemplo, véase "J.C. Giddings (1990), Use of Multiple Dimensions in Analytical Separations, en Hernan Cortes Editor, Multidimensional Chromatography: Techniques and Applications (1st ed. pp. 1.), New York, NY: Marcel Dekker, Inc.)".

La expresión "factor de retención" se define como se muestra en la figura A. Esta figura representa un cromatograma de HPLC teórico, y representa la elución de componente A a un volumen de elución con un máximo a V_r . Un componente de bajo peso molecular no retenido que se eluye de la fase estacionaria se eluiría a V_o . El factor de retención (k) para el componente A es $(V_r - V_o) \div V_o$.

- 5 La expresión "fase estacionaria de cromatografía," tal como se usa aquí, se refiere a un material que sale en la corriente de fluido (líquido o gas) de un procedimiento cromatográfico, y que interacciona con el(los) analito(s) y/o la corriente de fluido de interés. Como se conoce en la técnica, el término "líquido" en la frase "fase estacionaria de cromatografía de líquidos" se refiere al tipo de método de cromatografía, por ejemplo, un método de cromatografía de líquidos, tal como HPLC o GPC.
- 10 La expresión "dispositivo de fraccionamiento de flujo con un campo (FFF)", tal como se usa aquí, se refiere a una técnica de separación, en la que se aplica un campo a una mezcla (por ejemplo, una disolución de polímero), perpendicular al flujo de la mezcla, para provocar la separación debido a las diferentes movilidades de los diferentes componentes (por ejemplo, componentes de polímero) en el campo. Véase también "Giddings, Yang, and Myers, Flow-field-flow Fractionation: A versatile New Separation Method". Science 193.4259 (1976): 1244-1245".
- 15 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivadas, no se pretende que excluyan la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya se describa o no específicamente el mismo. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas por el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, con la excepción de aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente definido o listado.
- 20

Métodos de ensayo

La densidad del polímero se midió según la ASTM D-792-08.

- 25 El índice de fusión (I_2) de un polímero basado en etileno se mide según la ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg. Para los polímeros basados en propileno, el índice de fluidez (MFR) se mide según la ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg.

Experimental

Ejemplo 1

- 30 Se escoge un producto de copolímero de etileno-octeno polimerizado con metaloceno (EO-1) para el fraccionamiento. El EO-1 tiene un índice de fusión de 0,82 g/10 minutos y una densidad de 0,885 g/cm³. La muestra para uso en TGIG (Cromatografía interactiva por gradiente térmico) se prepara pesando aproximadamente 32 mg de polímero en un vial de vidrio para GC de "10 ml" que se tapa y coloca en un automuestreador de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) (PolymerChar, España). El instrumento añade o-diclorobenceno (ODCB), que contiene
- 35 300 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) como inhibidor de oxidación, al vial, produciendo una disolución que es aproximadamente de "4 mg/ml" de polímero. La disolución se realiza por el automuestreador a 160°C durante 90 minutos. El CEF está equipado con un detector IR-4 que funciona a 150°C. El volumen de retardo (el volumen que la primera fracción de polímero tiene que viajar antes de llegar al detector) es 1,5 ml.

- 40 La columna es una columna HYPERCARB de "10 cm de larga", número de referencia 35005-104646, y la fase móvil es ODCB. El volumen de inyección es de 300 μ l, y la temperatura de inyección es de 150°C. La disolución de polímero se carga en la columna a 110°C. La disolución de polímero se mantiene a 110°C durante dos minutos, y a continuación se enfría hasta 90°C, a 10°C/min, y se mantiene a 90°C durante dos minutos para el equilibrio térmico. No se usa flujo de disolvente durante las etapas de enfriamiento y de equilibrio térmico. La disolución de polímero se eluye de 90°C a 165°C a 3°C/min, a un caudal de 0,7 ml/min. El cromatograma se muestra en la Figura 1a.

- 45 La recogida de fracciones se realiza usando un colector de fracciones Spectra Chrom CF-1. El colector se hace funcionar en modo de tiempo, cambiando los viales de recogida cada dos minutos (cada 6°C). Los viales son de vidrio. Se usa una línea de disolvente separada para conectar la columna directamente a la válvula de desvío del colector de fracciones. Se circunvala el detector de CEF. La recogida se inicia manualmente, cada vez, en el momento en el que se inician el programa de temperatura y flujo de la bomba del procedimiento de elución. Se usan
- 50 los mismos viales para cada inyección, de modo que se acumulan fracciones sincronizadas. Se recogen un total de 12 fracciones de 90 a 165°C.

- Después de que se completan 11 inyecciones, los doce viales se tapan con papel de aluminio y se colocan en un horno de vacío a 140°C para retirar el ODCB. La evaporación del disolvente dejó una fina capa de polímero en los lados y fondo de los viales. Los viales de la fracción nº 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 12 se presentan para análisis de ¹H
- 55 RMN.

Las condiciones experimentales para el análisis de ^1H RMN son las siguientes: se añaden "1,4 g de tetracloroetano- d_2 que contiene $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 0,001 M" al vial que contiene el polímero. La disolución se calienta a 120°C para lavar el polímero. La disolución se transfiere a un tubo de RMN de 10 mm. El procedimiento se repite dos veces. El ^1H RMN se obtiene con una criosonda de 10 mm en un Bruker AV400 a 120°C . La señal de agua residual está muy cerca de las señales de metino y metileno. Para medir el contenido de octeno con precisión, se desarrolla un nuevo método que reduce el efecto del agua residual. El método usa tres gotas de DMSO-d_6 para mover la señal de agua campo abajo para obtener integrales de señal relativamente precisas de metino y metileno. Se recogieron dos espectros de RMN de protón para obtener el contenido de octeno. El primero es un ^1H RMN normal, la integral de la señal de metino y metileno se obtiene después de establecer la integral de la señal residual del TCE- d_2 a 100. El segundo es un ^1H RMN, con una ligera presaturación de la señal de metino y metileno para obtener una integral más precisa de metilo con relación a la señal residual del TCE- d_2 , que se establece en 100 de nuevo. El contenido de octeno se calcula según la Figura 2. La gráfica del % en moles de comonomero de cada fracción se representa frente a la temperatura de inicio de cada fracción (véase la Figura 1b).

Ejemplo 2

La cromatografía de interacción por gradiente térmico (TGIC) en polímeros y mezclas de etileno-octeno (EO) polimerizado. El EO-2 tiene un índice de fusión de 1 g/10 minutos y una densidad de $0,865 \text{ g/cm}^3$. El EO-3 tiene un índice de fusión de 66 g/10 minutos y una densidad de $0,882 \text{ g/cm}^3$. Mezcla no. 1 es una "mezcla de disolución 50:50 (peso/peso)" de EO3 y un homopolímero de polietileno de alta densidad con un índice de fusión de 1 g/10 min y una densidad de $0,953 \text{ g/cm}^3$. La Mezcla no. 2 es una "mezcla de disolución 50:50 (peso/peso)" de polipropileno isotáctico con MFR (ASTM D 1238 condición 2,16 kg/230°C) de 13 g/10 minutos, y polietileno lineal SRM 1484a del NIST.

El tiempo de disolución es de 120 minutos a 160°C . Las disoluciones de polímero se cargan en la columna a 100°C . La disolución de polímero se mantiene a 100°C , durante dos minutos, y a continuación se enfría a 80°C , a 20°C/min , y se mantiene a 80°C durante cinco minutos para el equilibrio térmico. La disolución de polímero se eluye de 80°C a 165°C , a 4°C/min , a un caudal de 0,5 ml/min. Otras condiciones experimentales son las mismas que en el Ejemplo 1. El cromatograma para EO-2, Mezcla no. 1 y no. 2 se muestra en la Figura 3.

Para resumir, la figura 1b muestra la separación basada en la composición de EO-1, que muestra el contenido de comonomero de 0 a por lo menos 20 por ciento en moles usando la invención, mientras que usando técnicas de la técnica anterior, tales como el fraccionamiento de elución con elevación de la temperatura (TREF) y fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF), tal separación en una amplia gama de contenido de comonomero no es posible. Además, el uso de TGIC ofrece una fracción del tiempo de análisis requerido de otro modo para TREF o CRYSTAF. Por ejemplo, alrededor de 30 minutos para un análisis de TGIC, en comparación con alrededor de 480 minutos para un TREF y alrededor de 300 minutos para el análisis de CRYSTAF.

Además dado que el mecanismo de fraccionamiento es diferente del de TREF y CRYSTAF (Ambos basados en la capacidad de cristalización), el uso de TGIC permite la separación basada en comonomero solamente, no en efectos de cocrystalización. Dado que no hay gradiente de disolvente, esto abre una amplia ventana de detectores para TGIC, tales como detectores de dispersión de luz, viscosímetros y el detector IR-5 (PolymerChar) comercialmente disponibles. Los otros beneficios de usar TGIC es la libertad de usar múltiples detectores, detector de dispersión de luz (los ejemplos son detectores de dispersión de luz de ángulo múltiple, dispersión de la luz en dos ángulos), detectores IR-4 con diferentes filtros de longitud de onda, viscosímetros en línea (los ejemplos son dos viscosímetros capilares, tres viscosímetros), y detectores de FT-IR en línea.

La Figura 3 muestra una resolución mejorada para polímeros de poliolefina con diferente composición. Por ejemplo, para la Mezcla no. 2, la separación entre polipropileno isotáctico y HDPE es de por lo menos 60°C , mientras que ATREF proporcionaría una separación de alrededor de 20°C , y CRYSTAF tendría menos de una separación de 10°C .

Ejemplo 3

Ocho copolímeros de etileno-octeno (EO) (de EO-4 a EO-11) y un copolímero de etileno-octeno (EO-12) se polimerizaron usando catalizadores de CGC. El porcentaje en moles de octeno de cada uno de los polímeros de EO (Tabla 1) se midió por ^{13}C RMN. De EO-4 a EO-12 se analizan por TGIC con una columna HYPERCARB (dimensión de la columna: 100 mm x 4,6 mm, el tamaño de partícula de 7 μm , y S/N: 0501919K4), y un instrumento comercialmente disponible de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) (PolymerChar, España). El CEF está equipado con detector IR-4. Se usa ODCB como disolvente. Las muestras se preparan por medio del automuestreador de CEF. Los parámetros experimentales detallados, exportados con la herramienta del instrumento de CEF en forma de una hoja de Excel, se listan en la Tabla 2. Los cromatogramas de EO-4 a EO-12 se muestran en la Figura 4. La temperatura máxima del cromatograma disminuye con el % en moles de octeno. La temperatura máxima de elución está en un orden de EO-12 < EO-11 < EO-10 < EO-9 < EO-8 < EO-7 < EO-6 < EO-5 < EO-4 (solo se tiene en cuenta la fracción de polímero de EO-4). El eicosano es soluble en ODCB a cero grados, mostrando de este modo en forma de una fracción soluble para la mezcla de EO-4). El EO-12 con el más alto % en moles de octeno se eluye a la temperatura más baja, mientras que la fracción de polímero de EO-4 con cero % en moles de

5 octeno se eluye a la temperatura más alta. La temperatura máxima de cada cromatograma se representa frente al % en moles de octeno en la Figura 5. Se obtiene una correlación de la "temperatura máxima del cromatograma de TGIC" frente al "porcentaje en moles de octeno". Esta correlación cubre un intervalo de octeno mucho mayor que otras técnicas basadas en la cristalización, tales como CEF, ATREF y CRYSTAF, que es usualmente menos de 12 por ciento en moles de octeno, basado en la ¹³C RMN (véase Randall, James C, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), 201-317 (1989)).

Tabla 1. % en moles de octeno de EO-4 a EO-12

Descripción de la muestra	% en moles de octeno	Temperatura máxima del cromatograma (°C)
EO-4 mezclado con eicosano	0,00 (el % en moles de octeno se mide solo para la porción polimérica, no eicosano)	153,11
EO-5	1,33	148,93
EO-6	3,99	138,21
EO-7	8,52	123,22
EO-8	13,88	103,76
EO-9	19,00	89,75
EO-10	21,70	83,47
EO-11	32,50	39,89
EO-12	50,70	2,44

Tabla 2. Condiciones experimentales de TGIC para EO-4 a EO-12 con columna HYPERCARB

Tiempo de disolución a 160°C	min	120
Concentración	mg/ml	2
Volumen de bucle de carga	ml	0,2
Temperatura de estabilización	°C	140
Velocidad de estabilización	°C/min	40
Tiempo de estabilización (Pre)	min	2
Tiempo de estabilización (Post)	min	2
Temperatura de cristalización	°C	0
Velocidad de cristalización	°C/min	6
Tiempo de cristalización	min	2
Tiempo de la fracción soluble (SF)	min	2
Temperatura de elución	°C	175
Velocidad de elución	°C/min	3
Caudal de la bomba de cristalización	ml/min	0,03
Caudal de la bomba de elución	ml/min	0,5

Ejemplo 4

Se usa grafito comprado en Panef (una división de Acrotech Industries, Inc, Milwaukee, WI, y vendido con el nombre "Graphite Lubricant" como material de relleno. Se usa ODCB como fase móvil. El lubricante de grafito (33% en peso) se mezcla bien con 67% en peso de "esferas de vidrio de 27 μm " (MO-SCI Specialty Products, LLC, Rolla MI). La mezcla se usa para rellenar una columna hecha de un tubo inoxidable que tiene un diámetro interno de 0,216 cm (0,085 pulgadas), un diámetro externo de 0,318 cm (0,125 pulgadas), y una longitud del tubo de 152,4 cm (60 pulgadas). Las muestras de EO-5 y polietileno estándar 1848a del NIST se analizan por TGIC con esta columna. Los parámetros experimentales de TGIC detallados se listan en la Tabla 3. Los cromatogramas de TGIC de EO-5 y 1484a del NIST se muestran en la Figura 6. El 1484a del NIST se eluye a una temperatura más alta que el EO-5

10 Tabla 3. Condiciones experimentales de TGIC para EO-5 y PE 1484^a del NIST con una columna rellena con una mezcla de grafito y bolas de vidrio de 27 μm .

Tiempo de disolución a 160°C	min	120
Volumen de bucle de carga	ml	0,2
Temperatura de estabilización	°C	150
Velocidad de estabilización	°C/min	40
Tiempo de estabilización (Pre)	min	2
Tiempo de estabilización (Post)	min	2
Temperatura de cristalización	°C	100
Velocidad de cristalización	°C/min	3
Tiempo de cristalización	min	2
Tiempo de SF	min	2
Temperatura de elución	°C	165
Velocidad de elución	°C/min	0,5
Caudal de la bomba de cristalización	ml/min	0,11
Caudal de la bomba de elución	ml/min	0,5

Ejemplo 5

15 Se ha descubierto que usar una columna larga en un análisis de TGIC de la invención es beneficioso para la mejora de la resolución, usando un pequeño flujo de disolvente durante el procedimiento de enfriamiento. También se ha descubierto que un flujo lento durante el procedimiento de enfriamiento de TGIC (la nomenclatura de este procedimiento en el instrumento de CEF se denominó cristalización) permite una separación adicional de las cadenas ancladas (ancladas a la fase estacionaria) de las cadenas sin anclar. El flujo empuja las cadenas sin anclar a lo largo de la columna. Este beneficio se demuestra usando EO-13. El OE-13 se prepara por medio de un catalizador de Z-N, y tiene una densidad de 0,920 g/cm³ y un índice de fusión de 1,0 g/10 min. Un volumen de columna de "2,3 ml" se rellena con una mezcla de 33% en peso de lubricante de grafito (Una división de Acrotech Industries, Inc, Milwaukee, WI) y 67% en peso de bolas de vidrio de 125 μm (MO-SCI Specialty Products, LLC, Rolla, MI). La columna es un tubo inoxidable que tiene un diámetro interno de 0,216 cm (0,085 pulgadas), un diámetro externo de 0,318 cm (0,125 pulgadas), y una longitud de 152,4 cm (60 pulgadas). Se usa ODCB como fase móvil. La

20 Tabla 4 muestra las condiciones experimentales de TGIC para la columna rellena con la mezcla de 33% en peso de grafito y 67% en peso de bolas de vidrio de "125 μm ", y para la columna HYPERCARB (Thermo Scientific) siendo 0,7 ml el volumen medido de la columna. Los respectivos cromatogramas de EO-13, usando estas dos columnas, se muestran en la Figura 6. Como se muestra en la Figura 6, se consigue una mejor separación con la columna más larga, que a su vez, permite el uso de un más alto caudal (0,15 ml/min) durante el procedimiento de enfriamiento, comparado con el menor caudal para la columna HYPERCARB de "100 mm" comercialmente disponible (0,03 ml/min).

25

30

Tabla 4. Condiciones experimentales de TGIC para EO-13 analizado con columna HYPERCARB y con la columna rellena con una mezcla de grafito y bolas de vidrio de 125 μm .

Condiciones experimentales de TGIC		Para EO-13 con mezcla de 33% en peso de grafito y 64% en peso de bolas de vidrio de 125 μm	Para EO-13 con columna HYPERCARB
Tiempo de disolución a 160°C	min	120	120
Volumen de bucle de carga	ml	0,2	0,2
Concentración	mg/ml	2	2
Temperatura de estabilización	°C	150	140
Velocidad de estabilización	°C/min	40	40
Tiempo de estabilización (Pre)	min	2	2
Tiempo de estabilización (Post)	min	2	2
Temperatura de cristalización	°C	40	40
Velocidad de cristalización	°C/min	10	6
Tiempo de cristalización	min	2	2
Tiempo de SF	min	2	2
Temperatura de elución	°C	180	175
Velocidad de elución	°C/min	3	3
Caudal de la bomba de cristalización	ml/min	0,15	0,03
Caudal de la bomba de elución	ml/min	0,4	0,5

REIVINDICACIONES

1. Un método para cromatografía multidimensional de un polímero de poliolefina, que comprende introducir una disolución del polímero de poliolefina en un líquido que fluye a través de una primera fase estacionaria de cromatografía de líquidos o un dispositivo de fraccionamiento de flujo con un campo, y subsecuentemente hacer fluir la disolución a través de una segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos, comprendiendo la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos carbono grafitico, y en el que el polímero de poliolefina que emerge de la fase estacionaria de cromatografía de líquidos tiene un factor de retención mayor de cero.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la disolución introducida en la primera, o segunda, o ambas, fases estacionarias de cromatografía de líquidos, se somete a un gradiente de temperatura.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la disolución introducida en la primera, o segunda, o ambas, fases estacionarias de cromatografía de líquidos, se somete tanto a un gradiente de temperatura como a un gradiente de disolvente.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la disolución introducida en la primera, o segunda, o ambas, fases estacionarias de cromatografía de líquidos, se somete a un gradiente de disolvente.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el gradiente de temperatura es mayor de o igual a 1°C por minuto.
6. El método de la reivindicación 5, en el que el gradiente de temperatura es mayor de o igual a 2°C por minuto.
7. El método de la reivindicación 6, en el que el gradiente de temperatura es mayor de o igual a 3°C por minuto.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera y/o la segunda fase estacionaria de cromatografía de líquidos comprende adicionalmente por lo menos una carga inerte.
9. El método de la reivindicación 8, en el que por lo menos una carga es vidrio.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que la primera y/o segunda fase estacionaria comprende más de o igual al 50 por ciento en peso de una carga inerte, basado en el peso de la suma de la carga y carbono grafitico.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la carga inerte está en la forma de esferas.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera fase estacionaria y/o la segunda fase estacionaria está contenida en una columna que tiene una relación L/D mayor de 8, en la que L = longitud de la columna, y D = diámetro externo de la columna.

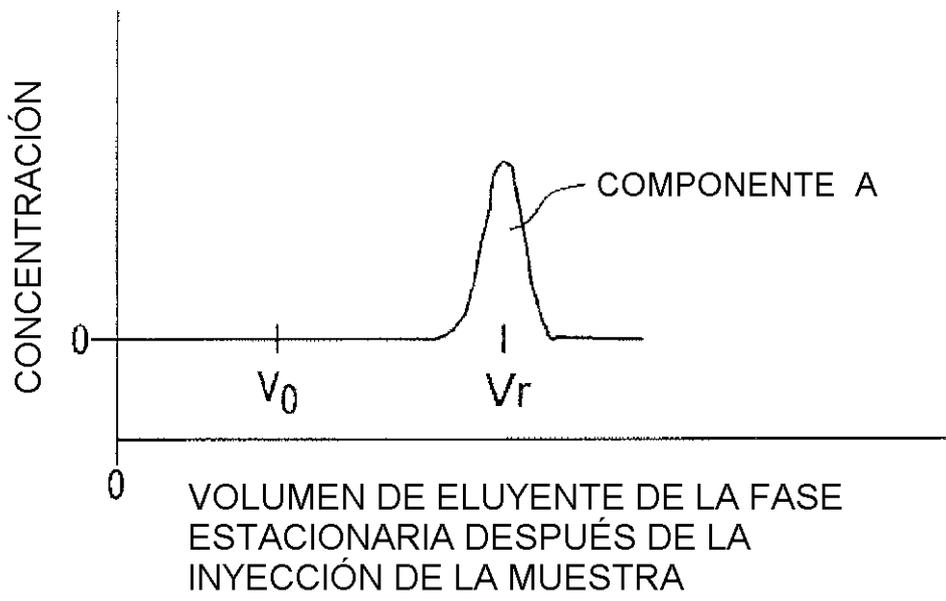


FIGURA A

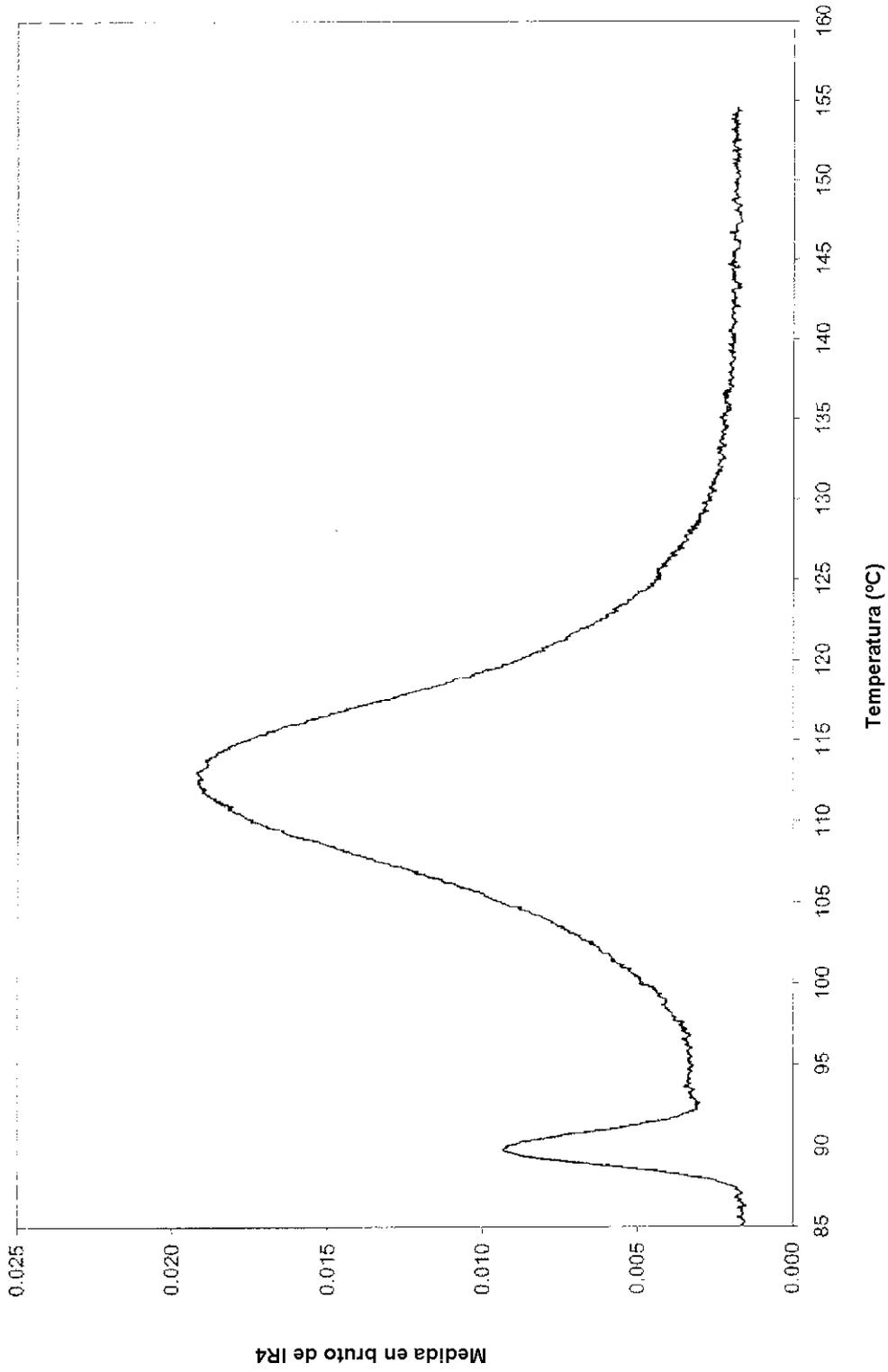


Figura 1a. Cromatograma de TGIC de un polímero de etileno-octeno polimerizado con metaloceno

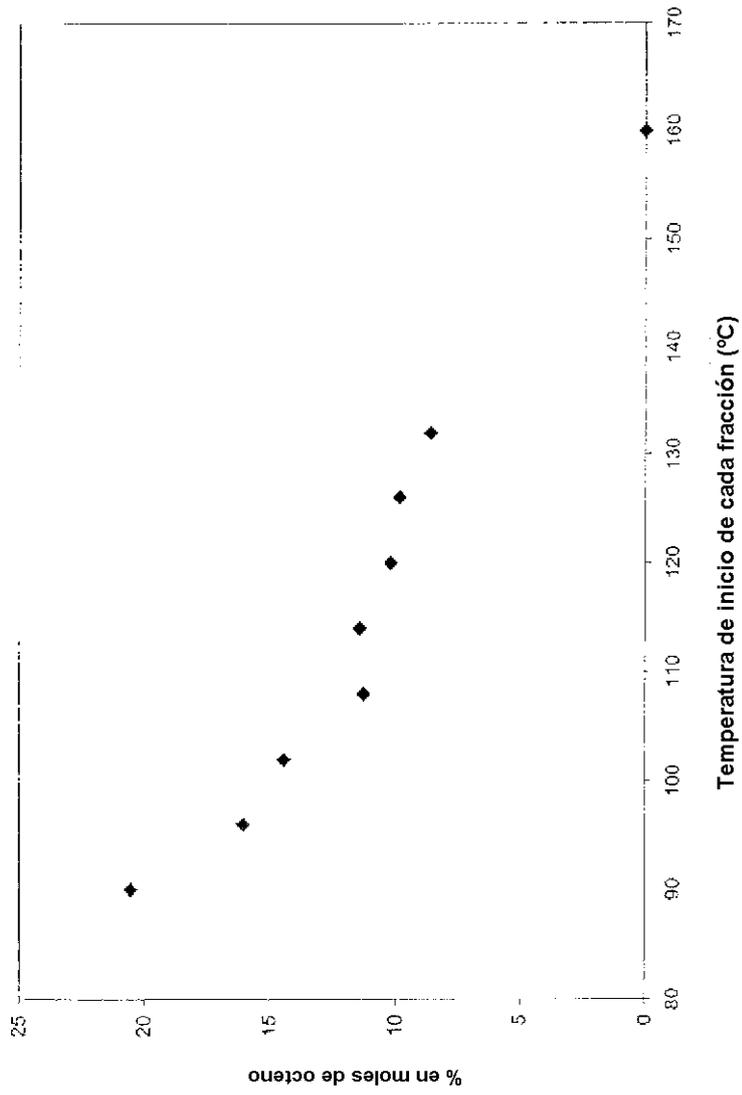
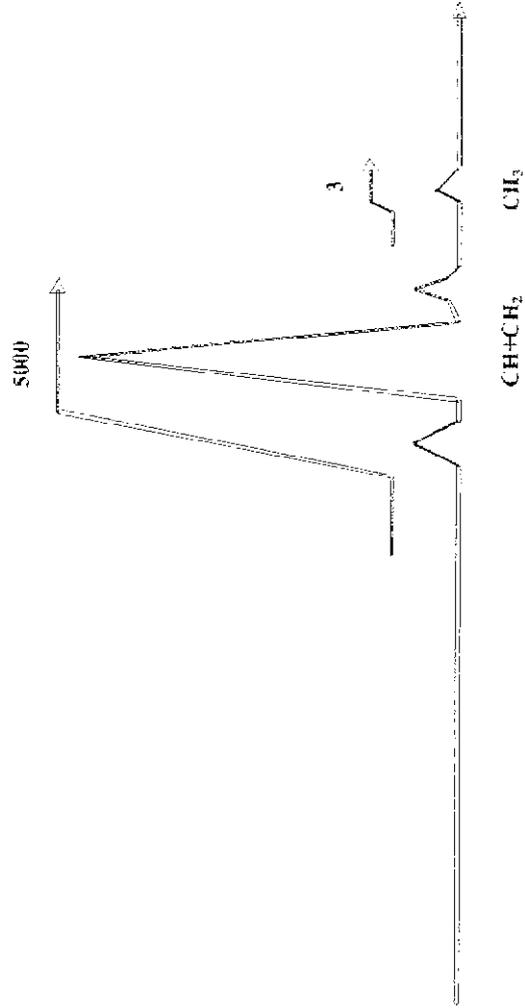


Figura 1b. % en moles de octeno en la fracción recogida de TGIC de un polímero de octeno-etileno polimerizado con metaloceno



Un ejemplo EO: Octeno (Oct) (moles relativos)=3/3=1
 Etileno (Et) (moles relativos)=(5000-13*1)/4=1246.8
 % en moles de octeno=100*Oct/(moles relativos)/(Oct(moles relativos)+Et(moles relativos))

Figura 2. Cálculo del % en moles de octeno por 1H RMN suponiendo que es negligible el efecto del grupo terminal



Figura 3. Cromatograma de TGIC de EO-2, Mezcla no. 1 y Mezcla no. 2

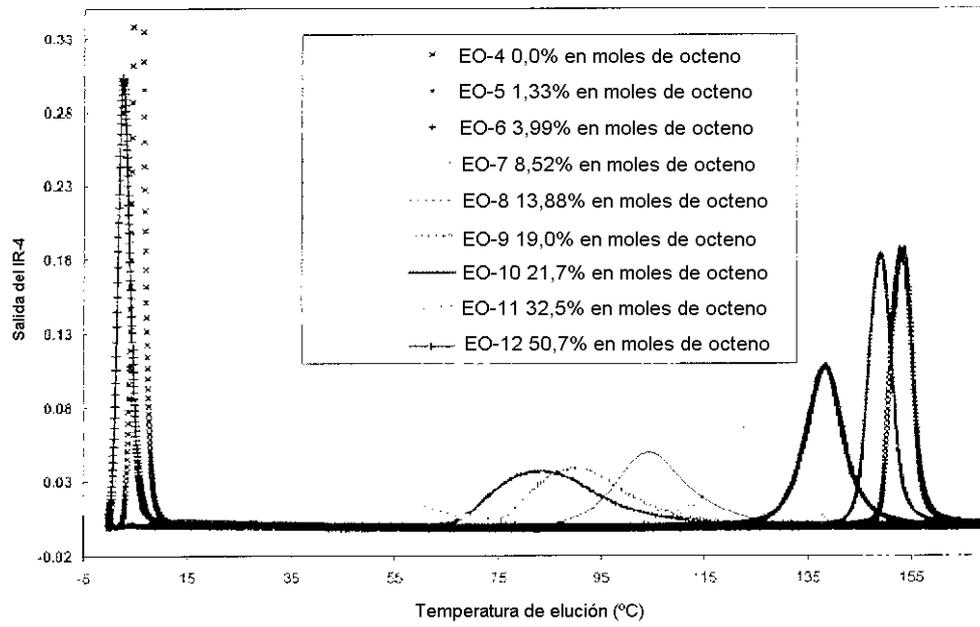


Figura 4

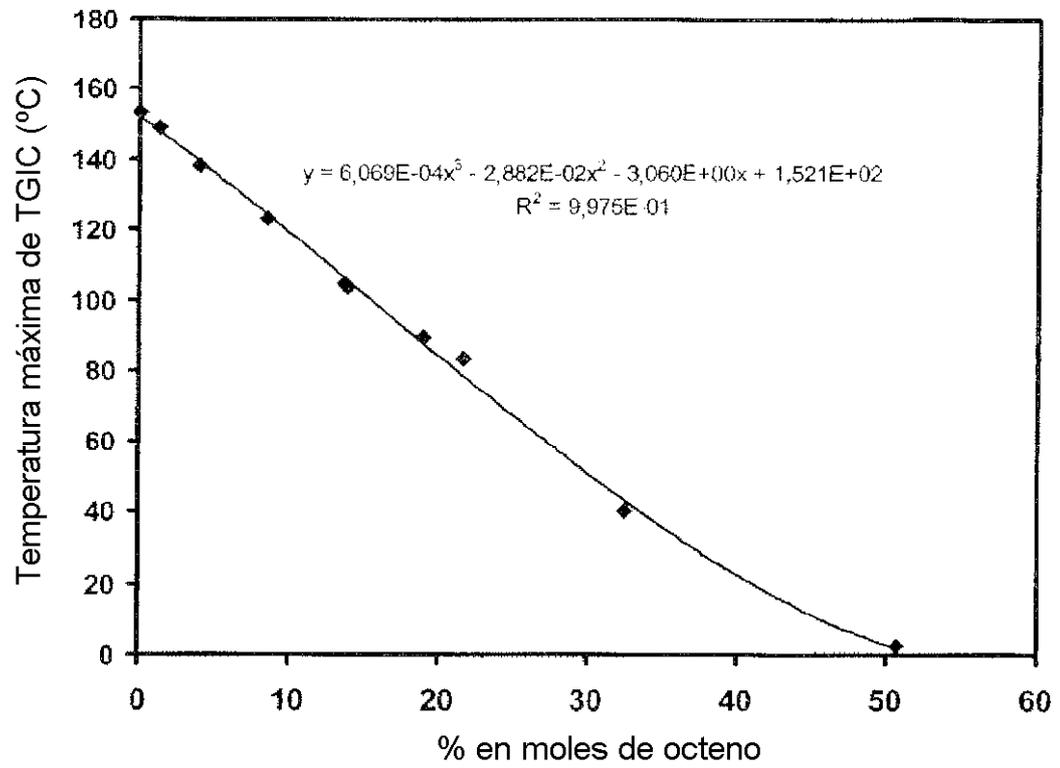


Figura 5

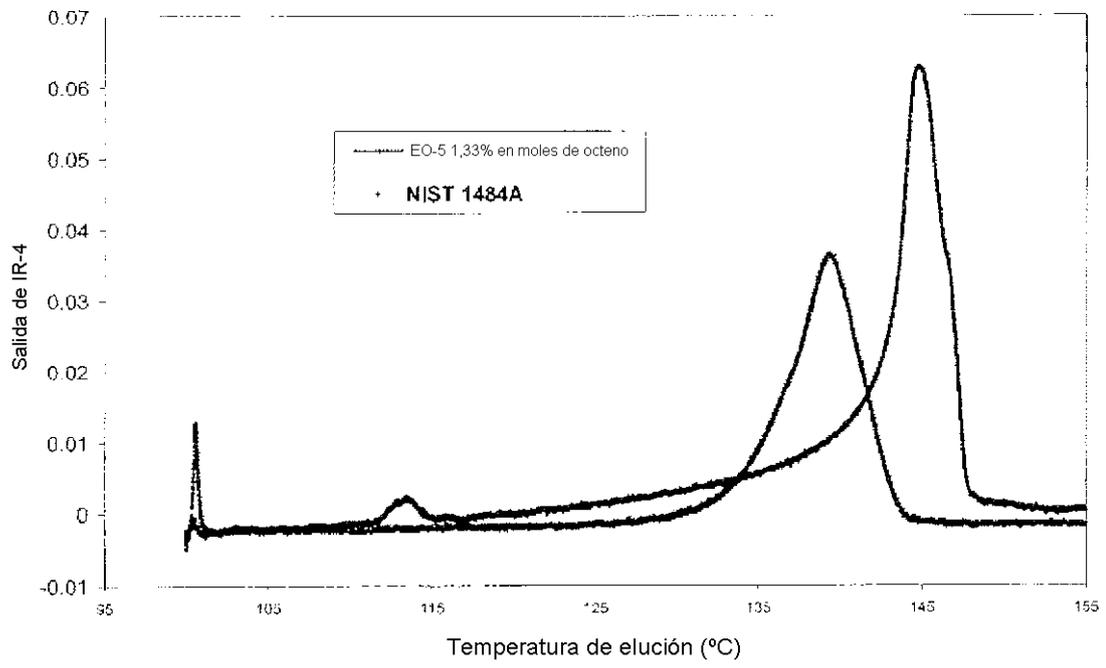


Figura 6

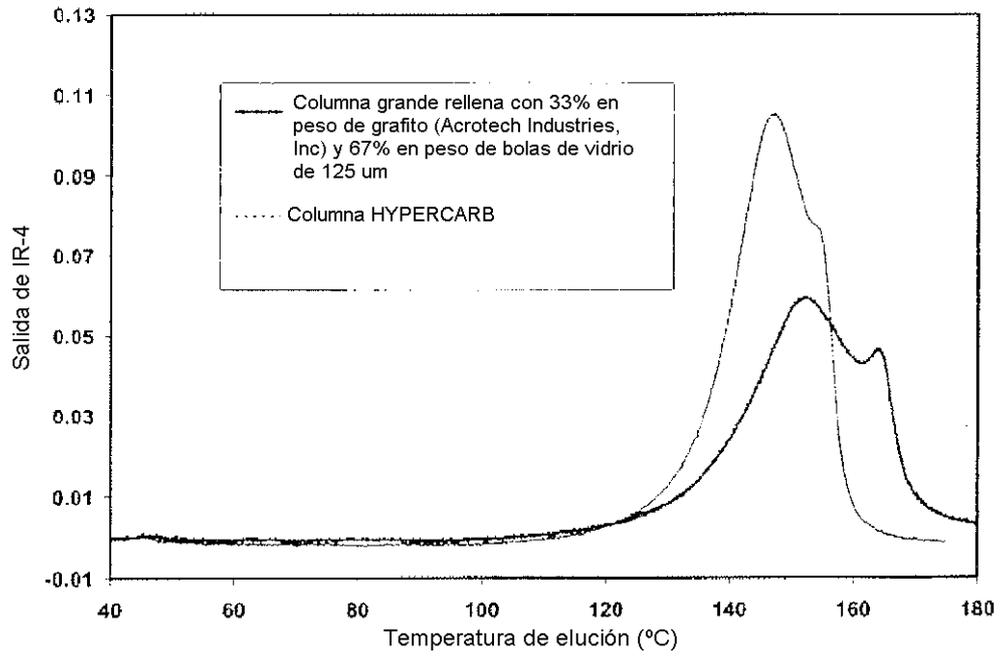


Figura 7