

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 418**

51 Int. Cl.:

**B01D 15/16** (2006.01)

**G01N 30/30** (2006.01)

**G01N 30/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2010 PCT/US2010/061526**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11084786**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10798685 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2516033**

54 Título: **Cromatografía de polímeros poliolefinicos usando una fase estacionaria de carbono grafítico**

30 Prioridad:

**21.12.2009 US 643111**

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

**26.10.2017**

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:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 639 418 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 usando una fase estacionaria de carbono grafitico

**Antecedentes de la invención**

5 La invención descrita es en el campo de la cromatografía líquida. La cromatografía líquida es usada por la técnica para analizar polímeros, con respecto al tamaño molecular, por Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC, por sus siglas en inglés) y, con respecto a la composición química, por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC, por sus siglas en inglés). Esta descripción se refiere a análisis por HPLC de polímeros con respecto a la composición química.

10 Los polímeros poliolefinicos (tales como polímeros y copolímeros que comprenden monómero de etileno y/o monómero de propileno, polimerizado) han sido analizados desde hace mucho tiempo con respecto a la distribución de la composición química por fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF, por sus siglas en inglés) y fraccionamiento por análisis de la temperatura de cristalización (CRYSTAF, por sus siglas en inglés). Sin embargo, ni TREF ni CRYSTAF pueden usarse para analizar polímeros poliolefinicos amorfos. Además, tanto TREF como CRYSTAF requieren un tiempo de análisis relativamente largo. Por lo tanto, la técnica recurrió a HPLC en un intento por reducir el tiempo de análisis y extender el alcance del análisis a polímeros amorfos. Macko et al., fueron aparentemente 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 de polietileno y polipropileno por zeolitas en 2005 (Macromolecules, V. 38, núm. 25 (2005) 10341). Heinz y Pasch usaron una fase estacionaria de sílice para analizar mezclas de polietileno-polipropileno mediante HPLC (Polymer 46 (2005) 12040). Albrecht, et al., usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno-acetato de vinilo mediante HPLC (Macromolecules 2007, 40, 5545). Albrecht, et al., usaron una fase estacionaria de sílice para analizar copolímeros de etileno - propileno mediante HPLC (Macromol. Symp. 2007, 257, 46).

25 Se describen algunas separaciones por cromatografía usando grafito 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, núm. 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 patente de EE. UU. núm. 2010/0093964. Otra cromatografía bidimensional con o sin grafito se describe en lo siguiente: Roy et al., *Development of Comprehensive Two-Dimensional High Temperature Liquid Chromatography x Gel Permeation Chromatography for Characterization of Polyolefins*, Macromolecules (2010), 43, 3710-3720 y Ginzburg et al., *High-Temperature Two-dimensional Liquid Chromatography of Ethylene-Vinylacetate Copolymers*, Journal of Chromatography A, 1217 (2010), 6867-6874.

35 Un problema que permanece para el análisis por HPLC de los polímeros poliolefinicos es la eficacia de separación limitada obtenida por los métodos de la técnica anterior. Queda la necesidad de nuevos métodos cromatográficos para polímeros poliolefinicos que proporcionen eficacias de separación mejoradas y tiempos de análisis reducidos. Estas necesidades y otras se han satisfecho por la siguiente invención.

**Sumario de la invención**

45 La invención proporciona un método para cromatografía unidimensional de un polímero poliolefinico, que comprende introducir una disolución del polímero poliolefinico en un líquido que fluye por una fase estacionaria de cromatografía líquida, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía líquida carbono grafitico y en el que el polímero poliolefinico que resulta de la fase estacionaria de cromatografía líquida presenta un factor de retención mayor que cero y en el que la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida es sometida a un gradiente de temperatura o la disolución es sometida a un gradiente de disolventes y un gradiente de temperatura.

50 La invención también proporciona un aparato para cromatografía de polímeros poliolefinicos, que comprende una fase estacionaria de cromatografía líquida, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía líquida carbono grafitico y al menos una carga inerte en la que el aparato comprende además un "dispositivo de gradiente de temperatura" o un "dispositivo de gradiente de temperatura" y un "dispositivo de gradiente de disolventes".

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura A representa un cromatograma de HPLC teorizado de la elución de Componente A a un volumen de elución máximo a Vr.

55 La Figura 1a es un cromatograma TGIC (Cromatografía de Interacción por Gradiente Térmico, por sus siglas en inglés) de un polímero de etileno-octeno polimerizado por metaloceno.

Figura 1b es una representación gráfica de % en moles de octeno en la fracción recogida a partir de TGIC de un polímero de etileno-octeno polimerizado por metaloceno;

La Figura 2 muestra un cálculo de % en moles de octeno a partir de RMN de <sup>1</sup>H determinado asumiendo que el efecto del grupo terminal es insignificante.

- 5 La Figura 3 es una superposición de cromatogramas TGIC de polímeros de EO-2, Mezcla #1 y Mezcla #2 usando una fase estacionaria de carbono grafitico.

La Figura 4 son cromatogramas TGIC de polímeros de EO-4 a EO-12 con columna HYPERCARB.

La Figura 5 es una representación gráfica de la temperatura máxima de cromatogramas TGIC de polímeros de EO-4 a EO-12 frente a % en moles de octeno, usando columna HYPERCARB.

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

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

### Descripción detallada

- 15 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona un método para cromatografía unidimensional de un polímero poliolefínico, que comprende introducir una disolución del polímero poliolefínico en un líquido que fluye por una fase estacionaria de cromatografía líquida, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía líquida carbono grafitico y en la que el polímero poliolefínico resultante de la fase estacionaria de cromatografía líquida presenta un factor de retención mayor que cero y en el que la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a un gradiente de temperatura y/o la disolución se somete a un gradiente de disolventes y un gradiente de temperatura.
- 20

- En una realización, la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a un gradiente de temperatura. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que o igual a 1°C por minuto, preferiblemente mayor que o igual a 2°C por minuto, más preferiblemente mayor que o igual a 3°C por minuto.
- 25

En una realización, la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a tanto un gradiente de temperatura como un gradiente de disolventes. En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 1°C por minuto, preferiblemente mayor que, o igual a, 2°C por minuto, más preferiblemente mayor que, o igual a, 3°C por minuto.

- 30 En una realización, la fase estacionaria de cromatografía líquida comprende además al menos una carga inerte. Las cargas inertes incluyen materiales inorgánicos, tales como vidrio, acero inoxidable y cobre. Como se usa en la presente memoria, el término "inerte" se refiere a un material que no reacciona químicamente con disolución polimérica o eluyente, cada uno usado en el procedimiento cromatográfico.

- 35 En una realización, la fase estacionaria comprende más de, o igual a, 50 por ciento en peso de carga inerte, preferiblemente más de, o igual a, 60 por ciento en peso de la carga inerte, basado en el peso total de la carga inerte y carbono grafitico.

En una realización, la carga inerte está en forma de esferas. En una realización más, 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, al menos una carga inerte es vidrio.

- 40 En una realización, la fase estacionaria comprende más de, o igual a, 50 por ciento en peso de vidrio, preferiblemente más de, o igual a, 60 por ciento en peso de vidrio, basado en el peso total del vidrio y carbono grafitico.

En una realización, el vidrio está en forma de esferas. En una realización más, 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).

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

- 50 La fase estacionaria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- En una realización, el polímero poliolefínico es un polímero a base de etileno.
- En una realización, el polímero poliolefínico es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10 y preferiblemente se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- 5 En una realización, el polímero poliolefínico es un copolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10 y preferiblemente se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- En una realización, el polímero poliolefínico es un copolímero de etileno y una alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es 1-octeno.
- En una realización, el polímero poliolefínico es un homopolímero de polietileno.
- En una realización, el polímero poliolefínico es un polímero a base de propileno.
- 10 En una realización, el polímero poliolefínico es un interpolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C2 o C4-C10 y preferiblemente se selecciona de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Como se usa en la presente memoria, etileno se refiere como una alfa-olefina.
- En una realización, el polímero poliolefínico es un copolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C2 o C4-C10 y preferiblemente se selecciona de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- 15 En una realización, el polímero poliolefínico es un copolímero de propileno y una alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es etileno.
- En una realización, el polímero poliolefínico es un homopolímero de polipropileno.
- En una realización, el polímero poliolefínico presenta una concentración en la disolución de polímero poliolefínico de más de 0,1 miligramos por mililitro de disolución.
- 20 En una realización, el polímero poliolefínico presenta una densidad menor que, o igual a, 0,92 g/cc o menor que, o igual a, 0,90 g/cc o menor que, o igual a, 0,88 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).
- En una realización, el polímero poliolefínico presenta una densidad menor que, o igual a, 0,89 g/cc o menor que, o igual a, 0,88 g/cc o menor que, o igual a, 0,87 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).
- 25 En una realización, el polímero poliolefínico presenta una densidad de 0,83 g/cc a 0,97 g/cc o de 0,84 g/cc a 0,95 g/cc o de 0,85 g/cc a 0,93 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).
- En una realización, el polímero poliolefínico comprende de 1 por ciento en moles a 49 por ciento en moles de una alfa-olefina, cuando se determina por RMN de 13C. Las alfa-olefinas preferidas se discutieron anteriormente.
- 30 En una realización, el polímero poliolefínico comprende de 2 por ciento en moles a 49 por ciento en moles de una alfa-olefina, cuando se determina por RMN de 13C. Las alfa-olefinas preferidas se discutieron anteriormente.
- En una realización, el polímero poliolefínico comprende de 5 por ciento en moles a 49 por ciento en moles de una alfa-olefina, cuando se determina por RMN de 13C. Las alfa-olefinas preferidas se discutieron anteriormente.
- El polímero poliolefínico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- 35 En una realización, la fase estacionaria de la cromatografía está contenida en una columna de GPC.
- La fase móvil (eluyente) es cualquier disolvente o mezcla de disolventes que disuelva el polímero poliolefínico en cuestión. En una realización, la fase móvil es uno o más halohidrocarburos aromáticos, por ejemplo, uno o más clorohidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, TCB (1,2,4-triclorobenceno), ODCB (orto-diclorobenceno) y combinaciones de los mismos.
- 40 Un método inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- La invención también proporciona un aparato para cromatografía de polímeros poliolefínicos, que comprende una fase estacionaria de cromatografía líquida, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía líquida carbono grafito y al menos una carga inerte.
- 45 En una realización, el aparato comprende además un "dispositivo de gradiente de temperatura" y/o un "dispositivo de gradiente de disolventes". En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 1°C por minuto, preferiblemente mayor que, o igual a, 2°C por minuto, más preferiblemente mayor que, o igual a, 3°C por minuto.

## ES 2 639 418 T3

En una realización, el aparato comprende además un "dispositivo de gradiente de temperatura." En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 1°C por minuto, preferiblemente mayor que, o igual a, 2°C por minuto, más preferiblemente mayor que, o igual a, 3°C por minuto.

En una realización, el aparato comprende además un "dispositivo de gradiente de disolventes".

- 5 En una realización, el aparato comprende además un "dispositivo de gradiente de temperatura" y un "dispositivo de gradiente de disolventes". En una realización más, el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a, 1°C por minuto, preferiblemente mayor que, o igual a, 2°C por minuto, más preferiblemente mayor que, o igual a, 3°C por minuto.

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

- 15 Las cargas inertes, incluyen, pero no se limitan a, materiales inorgánicos tales como, pero no limitado a, vidrio, acero inoxidable y cobre. Como se usa en la presente memoria, el término "inerte" se refiere a un material que no reacciona químicamente con disolución polimérica o eluyente, cada uno usado en el procedimiento cromatográfico.

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

- 20 En una realización, la carga inerte está en forma de esferas. En una realización más, 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, al menos una carga inerte es vidrio.

- 25 En una realización, la fase estacionaria comprende más de, o igual a, 50 por ciento en peso de vidrio, preferiblemente más de, o igual a, 60 por ciento en peso de vidrio, basado en el peso total del vidrio y carbono grafitico.

En una realización, el vidrio está en forma de esferas. En una realización más, 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).

- 30 En una realización, la fase estacionaria está contenida en una columna que presenta una relación L/D mayor que 8, preferiblemente mayor que 20, más preferiblemente mayor que 50, más preferiblemente mayor que 100, más preferiblemente mayor que 200 e incluso más preferiblemente mayor que 400, donde 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 en la presente memoria.

En una realización, el polímero poliolefínico es un polímero a base de etileno.

- 35 En una realización, el polímero poliolefínico es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10 y preferiblemente se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero poliolefínico es un copolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C3-C10 y preferiblemente se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 40 En una realización, el polímero poliolefínico es un copolímero de etileno y una alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es 1-octeno.

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

En una realización, el polímero poliolefínico es un polímero a base de propileno.

- 45 En una realización, el polímero poliolefínico es un interpolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C2 o C4-C10 y preferiblemente se selecciona de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Como se usa en la presente memoria, etileno se refiere como una alfa-olefina.

En una realización, el polímero poliolefínico es un copolímero de propileno/alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es una alfa-olefina C2 o C4-C10 y preferiblemente se selecciona de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 50 En una realización, el polímero poliolefínico es un copolímero de propileno y una alfa-olefina. En una realización más, la alfa-olefina es etileno.

## ES 2 639 418 T3

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

En una realización, el polímero poliolefínico presenta una densidad menor que, o igual a, 0,92 g/cc o menor que, o igual a, 0,90 g/cc o menor que, o igual a, 0,88 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).

5 En una realización, el polímero poliolefínico presenta una densidad menor que, o igual a, 0,89 g/cc o menor que, o igual a, 0,88 g/cc o menor que, o igual a, 0,87 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).

En una realización, el polímero poliolefínico presenta una densidad de 0,83 g/cc a 0,97 g/cc o de 0,84 g/cc a 0,95 g/cc o de 0,85 g/cc a 0,93 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).

En una realización, el polímero poliolefínico comprende de 1 por ciento en moles a 49 por ciento en moles de una alfa-olefina, cuando se determina por RMN de 13C. Las alfa-olefinas preferidas se discutieron anteriormente.

10 En una realización, el polímero poliolefínico comprende de 2 por ciento en moles a 49 por ciento en moles de una alfa-olefina, cuando se determina por RMN de 13C. Las alfa-olefinas preferidas se discutieron anteriormente.

En una realización, el polímero poliolefínico comprende de 5 por ciento en moles a 49 por ciento en moles de una alfa-olefina, cuando se determina por RMN de 13C. Las alfa-olefinas preferidas se discutieron anteriormente.

15 El polímero poliolefínico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La fase móvil (eluyente) es cualquier disolvente o mezcla de disolventes que disuelva la poliolefina en cuestión. En una realización, la fase móvil es uno o más halohidrocarburos aromáticos, por ejemplo, uno o más clorohidrocarburos aromáticos. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, TCB (1,2,4-triclorobenceno), ODCB (orto-diclorobenceno) y combinaciones de los mismos.

20 En una realización, la fase estacionaria de la cromatografía está contenida en una columna de GPC.

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

25 En otra realización, la invención es un método para cromatografía unidimensional de un polímero poliolefínico, que comprende introducir una disolución del polímero poliolefínico en un líquido que fluye por una fase estacionaria de cromatografía líquida, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía líquida carbono grafitico, resultando el polímero poliolefínico de la fase estacionaria de cromatografía líquida con un factor de retención mayor que cero, preferiblemente, en el que la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a un gradiente de temperatura, también preferiblemente, en el que la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a un gradiente de disolventes o en el que la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a tanto una temperatura como un gradiente de disolventes.

30 Como se discutió anteriormente, esta descripción proporciona un método para cromatografía de un polímero poliolefínico, que comprende la etapa de: introducir una disolución del polímero poliolefínico en un líquido que fluye por una fase estacionaria de cromatografía líquida, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía líquida carbono grafitico, resultando el polímero poliolefínico de la fase estacionaria de cromatografía líquida con un factor de retención mayor que cero. La mejora de esta descripción se centra en el uso de una fase estacionaria de cromatografía líquida que comprende carbono grafitico, junto con las características adicionales descritas en la presente memoria.

35 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 líquida que comprende carbono grafitico para producir una corriente de efluente de fase móvil líquida a partir de la fase estacionaria; (b) introducir una disolución del copolímero en la fase móvil líquida, para que resulte el copolímero en la corriente de efluente con un factor de retención que varíe como una función matemática de la relación monómero a comonómero del copolímero.

40 El término "polímero poliolefínico", en esta descripción se define como todos los polímeros y copolímeros (incluyendo polietileno de baja densidad de alta presión (LDPE, por sus siglas en inglés), polímeros heterogéneos, polímeros, interpolímeros y copolímeros aleatorios, de bloque y de injerto), que comprenden uno o más monómeros polimerizados, seleccionados del grupo que consiste en etileno, una alfa-olefina con 3-20 átomos de carbono (tales como 1-propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno), 4-metil-1-penteno y/o monómeros acetilénicamente insaturados con 2-20 carbonos y/o diolefinas con 4-18 carbonos y cualquier otro monómero usado en la técnica para modificar la densidad de un polímero. Los polímeros heterogéneos incluyen polímeros polimerizados con Ziegler-Natta, tales como LLDPE y HDPE e incluyen productos tales como Polietileno de Baja Densidad Lineal (LLDPE, por sus siglas en inglés) DOWLEX™ fabricado por The Dow Chemical Company. Los copolímeros aleatorios incluyen los polimerizados usando metalloceno o tecnología de catalizador geométrico restringido e incluyen polímeros tales

como Plastómero de Poliolefina AFFINITY™ y Elastómero de Poliolefina ENGAGE™, disponibles los dos en The Dow Chemical Company y Poliolefina EXACT™ disponible en Exxon-Mobil. Los métodos para polimerizar estos copolímeros aleatorios son conocidos en la técnica e incluyen los descritos en la patente de EE. UU. USP 5.272.236 y la patente de EE. UU. USP 5.278.272. Los copolímeros de bloque incluyen los polimerizados usando tecnología de transporte de cadenas y dos especies catalíticas, tal como se describe en la patente de EE. UU. USP 7.355.089 e incluyen polímeros tales como Copolímeros de Bloque Olefínicos INFUSE™ fabricados por The Dow Chemical Company.

Además, el término "polímero poliolefínico" en esta descripción se define como un polímero con un peso molecular promedio, cuando se determina 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 y puede ser tan alto como 10 millones de 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 un monómero de propileno polimerizado y un monómero de alfa-olefina polimerizado tal como etileno. Dichos polímeros a base de propileno incluyen polipropileno homopolímero, copolímeros a base de propileno de impacto y copolímeros a base de propileno aleatorios. Otros polímeros más especializados también se benefician del método y aparato descritos en la presente memoria 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 anhídrido maleico.

En la mayoría de las aplicaciones, la temperatura de la disolución del polímero poliolefínico, la temperatura de la fase estacionaria de cromatografía líquida y la temperatura del detector, se controlarán a una temperatura elevada para aumentar la solubilidad del polímero poliolefínico; esto es para hacer soluble el polímero poliolefínico. La concentración del polímero poliolefínico en la disolución de polímero poliolefínico es preferiblemente mayor que 0,1 miligramos por mililitro de disolución (mg/ml), especialmente mayor que 2 mg/ml. El disolvente usado para la disolución del polímero poliolefínico es preferiblemente decanol cuando el polímero poliolefínico es polietileno o polipropileno. Puede usarse cualquier fase móvil líquida, adecuada, en el método de esta descripción. Se prefiere una fase móvil de gradiente de temperatura en el método de esta descripción. La temperatura de la fase estacionaria de cromatografía líquida puede aumentarse durante el método de esta descripción y/o la composición de disolvente puede ser un gradiente durante este método. Una fase móvil sin contenido en 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 la cromatografía líquida que comprenda carbono grafitico puede usarse en el método de esta descripción. El término "carbono grafitico" en esta descripción se define como todas las variedades de materiales que comprenden el carbono elemental en la forma alotrópica de grafito, sin tener en cuenta la presencia de defectos estructurales, si puede detectarse el orden de rango largo cristalino hexagonal, tridimensional, de grafito en el material por métodos de difracción (tales como espectroscopia de difracción de rayos X), independiente de la fracción de volumen y la homogeneidad de distribución de dichos dominios cristalinos. Los nanotubos de carbono y las "esferas de fullereno" de carbono son ejemplos de formas de carbono grafitico que son útiles en el método de esta descripción. Preferiblemente, la fase estacionaria de cromatografía líquida consiste esencialmente en carbono grafitico, especialmente carbono grafitico poroso. El carbono grafitico se empaqueta normalmente en columnas y comprende láminas planas de átomos de carbono dispuestos de manera hexagonal a nivel molecular. En una realización, el carbono grafitico presenta un tamaño de partícula de desde 1 a 10  $\mu\text{m}$  (micrómetros), preferiblemente un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  (micrómetros) o 5  $\mu\text{m}$  (micrómetros) o 7  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y preferiblemente presenta un tamaño de poro promedio de aproximadamente 20 a 30 nm (200 a aproximadamente 300) Angstroms, más preferiblemente un tamaño de poro promedio de aproximadamente 25 nm (250 Angstroms). En una realización, la superficie interna del carbono grafitico presenta 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 preferiblemente 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 fase estacionaria de cromatografía líquida comercialmente disponible que consiste esencialmente en carbono grafitico incluye la columna de HPLC de marca HYPERCARB de Thermo Scientific, Waltham MA. Un ejemplo de una fase estacionaria de cromatografía líquida comercialmente disponible que comprende carbono grafitico 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) páginas 1-29, proporcionan una revisión bibliográfica de adsorbentes de carbono de HPLC.

El método de esta descripción puede ser acoplado, en línea o fuera de línea, 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, puede ser analizado por el método de esta descripción para determinar la relación de etileno a 1-octeno del copolímero de 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 pudo ser aumentado proporcionalmente para incluir fraccionamientos a gran escala de muchos gramos (o muchas libras) de polímero aumentando proporcionalmente el tamaño del aparato y la

columna gráfica.

Esta descripción podía incluir un gradiente de temperatura o además de un gradiente de disolventes, como una manera para realizar el fraccionamiento.

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

10 La técnica de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF, por sus siglas en inglés) se basa en la cristalización dinámica de polímero de un portador móvil. El sustrato de cristalización son normalmente perlas de vidrio esféricas o quizá granalla de acero inoxidable y es más o menos inerte con respecto a interacción física con el polímero. Una modificación de la técnica sustituye a un sustrato más interactivo, en este caso una superficie de carbono en una columna comercial conocida como "*Hypercarb*", materiales de empaquetamiento potencialmente posibles de nanotubos de carbono o nanotubos de silicio para superficie específica y propiedad de superficie y no se basa en cristalización dinámica del polímero. En otras palabras, la adsorción a la superficie de carbono a una temperatura fijada ha reemplazado a la cristalización dinámica. La nueva técnica se conoce como cromatografía de interacción por gradiente térmico (TGIC). Tanto CEF como TGIC se basan en un gradiente térmico para eluir polímero.

15 Para investigar el mecanismo de separación más completamente, se recoge material de la columna de TGIC con el fin de más análisis e identificación. Debido a que el eluyente de la columna está relativamente diluido con respecto a las concentraciones requeridas por técnicas instrumentales usadas para identificación, tal como RMN, es necesario realizar múltiples inyecciones y recoger y combinar las respectivas fracciones.

### Definiciones

20 El término "polímero," como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiendo que pueden incorporarse cantidades traza de impurezas a la estructura polimérica) y el término interpolímero como se define de ahora en adelante.

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

30 El término "polímero a base de olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero olefínico polimerizado, por ejemplo, etileno o propileno, (basado en peso del polímero) y, opcionalmente, al menos un comonomero.

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

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

40 El término, "copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso del copolímero) y una  $\alpha$ -olefina, como los únicos dos tipos de monómeros.

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

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

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

50 El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mixtura de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término "cromatografía multidimensional", como se usa en la presente memoria, se refiere al acoplamiento de

múltiples mecanismos de separación (por ejemplo, véase, "J. C. Giddings (1990), Use of Multiple Dimensions in Analytical Separations, en Editor Hernan Cortes, Multidimensional Chromatography: Techniques and Applications (1.ª ed., pág., 1), Nueva York, NY: Marcel Dekker, Inc.)".

5 El término "factor de retención" se define como se muestra en la Figura A. Esta figura representa un cromatograma de HPLC teorizado y representa la elución de Componente A a un volumen de elución máximo a  $V_r$ . Un componente no retenido de bajo peso molecular que eluye de la fase estacionaria eluiría a  $V_0$ . El factor de retención ( $k$ ) para el Componente A es  $(V_r - V_0) \div V_0$ .

10 El término "fase estacionaria cromatográfica", como se usa en la presente memoria, se refiere a un material que existe en la corriente fluida (líquido o gas) de un procedimiento cromatográfico y que interacciona con el analito o los analitos y/o la corriente de fluido de interés. Como se conoce la técnica, el término "líquido" en la expresión "fase estacionaria de la cromatografía líquida" se refiere al tipo de método cromatográfico, por ejemplo, un método de cromatografía líquida, tal como HPLC o GPC.

15 El término "dispositivo de fraccionamiento en flujo mediante campos (FFF, por sus siglas en inglés)", como se usa en la presente memoria, se refiere a una técnica de separación, en la que se aplica un campo a una mezcla (por ejemplo, una disolución polimérica), perpendicular al flujo de la mezcla, para producir la separación debido a las diferentes movilidades de los diversos componentes (por ejemplo, componentes poliméricos) en el campo. Véase, también, "Giddings, Yang and Myers, Flow-field-flow Fractionation: A Versatile New Separation Method." Science 193.4259 (1976): 1244-1245."

20 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no se destinan a excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento, adicional, se describa específicamente o no el mismo. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas por el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto, adicional, sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier subsiguiente citación cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquéllos que no sean esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delimitado o enumerado específicamente.

#### Métodos de ensayo

Se midió la densidad polimérica de acuerdo con ASTM D-792-08.

30 El índice de fusión ( $I_2$ ) de un polímero a base de etileno se midió de acuerdo con ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg. Para polímeros a base de propileno, el caudal de masa fundida (CMF) se mide de acuerdo con ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16kg.

#### Experimental

##### Ejemplo 1

35 Se eligió un producto de copolímero de etileno-octeno polimerizado por metaloceno (EO-1) para fraccionamiento. El EO-1 presentó un índice de fusión de 0,82 g/10 minutos y una densidad de 0,885 g/cm<sup>3</sup>. La muestra para uso en TGIC (Cromatografía de Interacción por Gradiente Térmico) se preparó pesando aproximadamente 32 mg de polímero en un vial de vidrio de CG de "10 ml", que se tapó y se puso en un automuestreador de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) (PolymerChar, España). El instrumento añadió o-diclorobenceno (ODCB), que contenía 300 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés) como un inhibidor de la oxidación, al vial, produciendo una disolución que era aproximadamente "4 mg/ml" en polímero. La disolución fue realizada por el automuestreador a 160°C durante 90 minutos. El CEF estaba provisto de un detector de IR-4 que operaba a 150°C. El volumen de retardo (el volumen que tiene la primera fracción polimérica para desplazarse antes de alcanzar el detector) fue 1,5 ml.

45 La columna era una columna de "10 cm de largo" HYPERCARB, parte número 35005-104646 y la fase móvil era ODCB. El volumen de inyección era 300 µl y la temperatura de inyección era 150°C. La disolución polimérica se cargó en la columna a 110°C. La disolución polimérica se mantuvo a 110°C durante dos minutos y después se enfrió a 90°C, a 10°C/min y se mantuvo a 90°C durante dos minutos para equilibrio térmico. No se usó flujo de disolvente durante las etapas de enfriamiento y equilibrio térmico. La disolución polimérica eluyó 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.

50 Se realizó recogida de fracción usando un colector de fracciones Spectra Chrom CF-1. El colector operó en modo programado, cambiando los viales de recogida cada dos minutos (cada 6°C). Los viales eran de vidrio. Se usó una línea de disolventes separada para conectar la columna directamente con la válvula de desvío del colector de fracciones. El detector CEF es omitido. La recogida se empezó de manera manual, cada vez, en el momento en que se iniciaban el programa de temperatura y el flujo de la bomba del procedimiento de elución. Se usaron los mismos viales para cada inyección, de manera que se acumularon las fracciones programadas. Se recogió un total de 12 fracciones de 90 a 165°C.

Después de que terminaran 11 inyecciones, se taparon los doce viales con hoja de aluminio y se pusieron en una estufa de vacío a 140 °C para retirar el ODCB. La evaporación del disolvente dejó una capa fina de polímero en los lados y el fondo de los viales. Los viales de fracción #1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 12 fueron sometidos a análisis de RMN de <sup>1</sup>H.

- 5 Las condiciones experimentales para análisis de RMN de <sup>1</sup>H fueron como sigue: "se añadieron 1,4 g de tetracloroetano-d<sub>2</sub> que contenían Cr(AcAc)<sub>3</sub> 0,001 M" al vial que contenía el polímero. Se calentó la disolución a 120 °C para lavar el polímero. Se transfirió la disolución a un tubo de RMN de 10 mm. Se repitió dos veces el procedimiento. Se adquirió RMN de <sup>1</sup>H con una criosonda de 10 mm en un Bruker AV400 a 120°C. La señal de agua residual estaba muy próxima a las señales de metino y metileno. Para medir el contenido en octeno con precisión, se desarrolló un nuevo método, que reducía el efecto del agua residual. El método usó tres gotas de DMSO-d<sub>6</sub> para desplazar la señal del agua campo abajo para conseguir integrales de la señal de metino y metileno relativamente precisas. Se adquirieron dos espectros de RMN de protones para conseguir el contenido en octeno. El primero fue una RMN de <sup>1</sup>H regular, la integral de la señal de metino a metileno se obtuvo después de fijar la integral de la señal residual de TCE-d<sub>2</sub> a 100. El segundo fue una RMN de <sup>1</sup>H con ligera presaturación de la señal de metino a metileno para conseguir una integral más precisa de metilo respecto a la señal residual de TCE-d<sub>2</sub>, que se fijó a 100 de nuevo. El contenido en octeno se calculó de acuerdo con la Figura 2. La representación gráfica del % en moles de comonomero de cada fracción se representó gráficamente frente a la temperatura de partida de cada fracción (véase la Figura 1b).

#### Ejemplo 2

- 20 Cromatografía de Interacción por Gradiente Térmico (TGIC) en polímeros de etileno-octeno (EO) polimerizados y mezclas. El EO-2 presentó un índice de fusión de 1 g/10 minutos y una densidad de 0,865 g/cm<sup>3</sup>. El EO-3 presentó un índice de fusión de 66 g/10 minutos y una densidad de 0,882 g/cm<sup>3</sup>. La mezcla #1 fue "mezcla de disolución 50:50 (p/p)" de EO3 y un polietileno homopolímero de alta densidad a un índice de fusión de 1 g/10 min y una densidad de 0,953 g/cm<sup>3</sup>. La mezcla #2 fue una "mezcla de disolución 50:50 (p/p)" de polipropileno isotáctico a CMF (ASTM D 1238 condición 2,16 kg/230°C) de 13 g/10 minutos y polietileno 1484a lineal NIST SRM.

- El tiempo de disolución fue 120 minutos a 160°C. Las disoluciones poliméricas se cargaron en la columna a 100 °C. La disolución polimérica se mantuvo a 100°C, durante dos minutos y después se enfrió a 80°C, a 20°C/min y se mantuvo a 80°C durante cinco minutos para equilibrio térmico. La disolución polimérica se eluyó de 80°C a 165°C, a 4°C/min, a un caudal de 0,5 ml/min. Otras condiciones experimentales fueron las mismas que en el Ejemplo 1. El cromatograma para EO-2, Mezcla #1 y #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 en comonomero de 0 a al menos 20 por ciento en moles usando la invención, mientras que, usando técnicas de la técnica anterior, tales como fraccionamiento por aumento de la temperatura de elución (TREF) y fraccionamiento por análisis de la temperatura de cristalización (CRYSTAF), no es posible dicha separación en un amplio intervalo de contenido en comonomero. Además, el uso de TGIC ofrece una fracción del tiempo de análisis requerido de otro modo para TREF o CRYSTAF. Por ejemplo, aproximadamente 30 minutos para un análisis TGIC, cuando se compara con aproximadamente 480 minutos para un TREF y aproximadamente 300 minutos para análisis CRYSTAF.

- También, como el mecanismo de fraccionamiento es diferente de TREF y CRYSTAF (ambos basados en capacidad de cristalización), el uso de TGIC permite la separación basada en comonomero solo, no efectos de cocrystalización. Puesto que no hay gradiente de disolventes, esto abre una amplia ventana de detectores para TGIC, tales como detectores de dispersión de luz comercialmente disponibles, viscosímetros y el detector de IR-5 (PolymerChar). Los otros beneficios de usar TGIC son la libertad de usar múltiples detectores, detector de dispersión de luz (son ejemplos detectores de dispersión de luz de múltiples ángulos, dispersión de luz de dos ángulos) detectores de IR-4 con filtros de longitudes de onda diferentes, viscosímetros online (son ejemplos dos viscosímetros capilares, tres viscosímetros) y detectores FT-IR online.

- La Figura 3 muestra una resolución mejorada para los polímeros poliolefínicos con diferente composición. Por ejemplo, para la mezcla #2, la separación entre polipropileno isotáctico y HDPE es al menos 60°C, mientras que ATREF proporcionaría aproximadamente una separación de 20°C y CRYSTAF tendría menos de una separación de 10°C.

#### Ejemplo 3

- Se copolimerizaron ocho copolímeros de etileno-octeno (EO) (EO-4 a EO-11) y un copolímero octeno-etileno (EO-12) usando análisis CGC. El porcentaje en moles de octeno para cada uno de los polímeros de EO (Tabla 1) se midió por RMN de <sup>13</sup>C. Se analizaron EO-4 a EO-12 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 de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) comercialmente disponible (PolymerChar, España). El CEF está provisto de detector de IR-4. El ODCB se usa como disolvente. Se preparan las muestras por el automuestreador de CEF. Los parámetros experimentales detallados, exportados con la herramienta del instrumento de CEF como una hoja excel,

se enumeran en la Tabla 2. Los cromatogramas de EO-4 a EO-12 se muestran en la Figura 4. La temperatura máxima de cromatograma disminuye con % 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 considera la fracción polimérica de EO-4). El eicosano es soluble en ODCB a grado cero, que se muestra así como una fracción soluble para la mezcla de EO-4). EO-12 con el % en moles de octeno más alto eluye a la temperatura más baja, mientras que la fracción polimérica de EO-4 con % en moles de octeno cero eluye a la temperatura más alta. La temperatura máxima de cada cromatograma se representa gráficamente frente al % en moles de octeno en la Figura 5. Se obtiene una correlación de la "temperatura máxima del cromatograma TGIC" frente al "porcentaje en moles de octeno". Esta correlación cubre un intervalo de octeno mucho mayor que otras técnicas basadas en cristalización tales como CEF, ATREF y CRYSTAF, que normalmente es menor que 12 por ciento en moles de octeno, basado en la RMN de <sup>13</sup>C (véase Randall, James C., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 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 de cromatograma (°C)
EO-4 mezclado con Eicosano	0,00 (el % en moles de octeno se mide solo para 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 del bucle de carga	ml	0,2
Temperatura de estabilización	°C	140
Tasa de estabilización	°C / min	40
Tiempo de estabilización (Pre)	min	2
Tiempo de estabilización (Pos)	min	2
Temperatura de cristalización	°C	0
Tasa de cristalización	°C / min	6
Tiempo de cristalización	min	2
Tiempo fracción soluble (FS)	min	2
Temperatura de elución	°C	175
Tasa de elución	°C/min	3
Flujo bomba cristalización	ml / min	0,03
Flujo bomba elución	ml / min	0,5

## Ejemplo 4

Se usó grafito adquirido de Panef (una división de Acrotech Industries, Inc, Milwaukee, WI y vendido con el nombre de "Lubricante de Grafito") como un material de empaquetamiento. El ODCB se usó como la fase móvil. El lubricante de grafito (33% en peso) se mezcló con 67 % en peso de "esferas de vidrio de 27  $\mu\text{m}$ " (MO-SCI Specialty Products, LLC, Rolla MI). Se usó la mezcla para empaquetar una columna hecha de un tubo de acero inoxidable con un diámetro interno de 0,22 cm (0,085 pulgadas), un diámetro externo de 0,32 cm (0,125 pulgadas) y una longitud de tubo de 152,4 cm (60 pulgadas). Se analizaron las muestras de EO-5 y polietileno NIST estándar de 1484a por TGIC con esta columna. Los parámetros experimentales de TGIC detallados se enumeran en la Tabla 3. Los cromatogramas de TGIC de EO-5 y NIST 1484a se muestran en la Figura 6. El NIST1484a eluyó a una temperatura mayor que EO-5.

Tabla 3. Condiciones experimentales de TGIC para EO-5 a NIST PE 1484A con una columna empaquetada con grafito y perla de vidrio mezclados de 27  $\mu\text{m}$ .

Tiempo de disolución a 160 °C	min.,	120
Volumen del bucle de carga	ml	0,2
Temperatura de estabilización	°C	150
Tasa de estabilización	°C / min	40
Tiempo de estabilización (Pre)	min	
Tiempo de estabilización (Pos)	min	2
Temperatura de cristalización	°C	100
Tasa de cristalización	°C / min	3
Tiempo de cristalización	min	2
Tiempo FS	min	2
Temperatura de elución	°C	165
Tasa de elución	°C/min	0,5
Flujo bomba cristalización	ml / min	0,11
Flujo bomba elución	ml / min	0,5

## Ejemplo 5

Se ha descubierto que usar una columna larga en un análisis TGIC inventivo es beneficioso para 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 CEF se proporcionó como cristalización) permite una separación adicional de cadenas ancladas (ancladas a la fase estacionaria) de cadenas no ancladas. El flujo empuja las cadenas no ancladas a lo largo de la columna. Este beneficio se demuestra usando EO-13. El EO-13 se realiza por un catalizador Z-N y presenta una densidad de 0,920 g/cm<sup>3</sup> e índice de fusión de 1,0 g/10 min. Se empaquetó un volumen de columna de "2,3 ml" con una mezcla de 33 % en peso de lubricante de grafito (Una división de Acrotech Industries, Inc, Milwaukee, WI.) y 67 % en peso de perla de vidrio de 125  $\mu\text{m}$  (MO-SCI Specialty Products, LLC, Rolla, MI). La columna era un tubo de acero inoxidable con un diámetro interno de 0,22 cm (0,085 pulgadas), un diámetro externo de 0,32 cm (0,125 pulgadas) y una longitud de 152,4 cm (60 pulgadas). Se usó ODCB como la fase móvil. La Tabla 4 muestra las condiciones experimentales de TGIC para la columna empaquetada con esta mezcla de 33 % en peso de grafito y 67 % en peso de perla de vidrio de "125  $\mu\text{m}$ " y para la columna HYPERCARB (Thermo Scientific) con el volumen de columna que se midió como 0,7 ml. 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 caudal mayor (0,15 ml/min) durante el procedimiento de enfriamiento, cuando se compara con el menor caudal para la columna HYPERCARB comercialmente disponible de "100 mm" (0,03 ml/min).

## ES 2 639 418 T3

Tabla 4. Condiciones experimentales de TGIC para EO-13 analizado con columna HYPERCARB y la columna empaquetada con un grafito perla de vidrio mezclados de 125  $\mu\text{m}$ .

Condiciones experimentales de TGIC		Para EO-13 con grafito al 33% en peso y 67 % en peso de perla de vidrio de 125 mm mezclados	Para EO-13 con columna HYPERCARB
Tiempo de disolución a 160 °C	min.,	120	120
Volumen del bucle de carga	ml	0,2	0,2
Concentración	mg/ml	2	2
Temperatura de estabilización	°C	150	140
Tasa de estabilización	°C / min	40	40
Tiempo de estabilización (Pre)	min	2	2
Tiempo de estabilización (Pos)	min	2	2
Temperatura de cristalización	°C	40	40
Tasa de cristalización	°C / min	10	6
Tiempo de cristalización	min	2	2
Tiempo FS	min	2	2
Temperatura de elución	°C	180	175
Tasa de elución	°C/min	3	3
Flujo bomba cristalización	ml / min	0,15	0,03
Flujo bomba elución	ml / min	0,4	0,5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para cromatografía unidimensional de un polímero poliolefínico, que comprende introducir una disolución del polímero poliolefínico en un líquido que fluye por una fase estacionaria de cromatografía líquida, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía líquida carbono grafitico y en el que el polímero poliolefínico resultante de la fase estacionaria de cromatografía líquida presenta un factor de retención mayor que cero, y en el que la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a un gradiente de temperatura o la disolución se somete a un gradiente de disolventes y un gradiente de temperatura.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a un gradiente de temperatura.
- 10 3. El método según la reivindicación 1, en el que la disolución introducida en la fase estacionaria de cromatografía líquida se somete a tanto un gradiente de temperatura como un gradiente de disolventes.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la fase estacionaria de cromatografía líquida comprende además al menos una carga inerte.
5. El método según la reivindicación 4, en el que al menos una carga inerte es vidrio.
- 15 6. El método según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que la fase estacionaria comprende más de, o igual a, 50 por ciento en peso de la carga inerte, basado en el peso total de la carga y carbono grafitico.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en el que la carga inerte está en forma de esferas.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la fase estacionaria está contenida en una columna que presenta una relación L/D mayor que 8, en el que L = longitud de la columna y D = diámetro externo de la columna.
- 20 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones previas, donde el polímero poliolefínico es un copolímero de etileno y una alfa-olefina.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde el polímero poliolefínico es un copolímero de propileno y una alfa-olefina.
- 25 11. Un aparato para cromatografía de polímeros poliolefínicos, que comprende una fase estacionaria de cromatografía líquida, comprendiendo la fase estacionaria de cromatografía líquida carbono grafitico y al menos una carga inerte, en el que el aparato comprende además un "dispositivo de gradiente de temperatura" o un "dispositivo de gradiente de temperatura" y un "dispositivo de gradiente de disolventes".

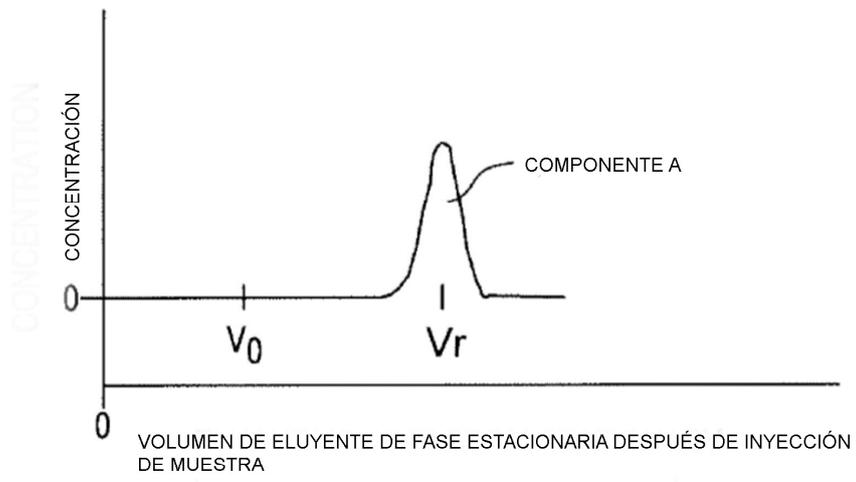


FIGURA A

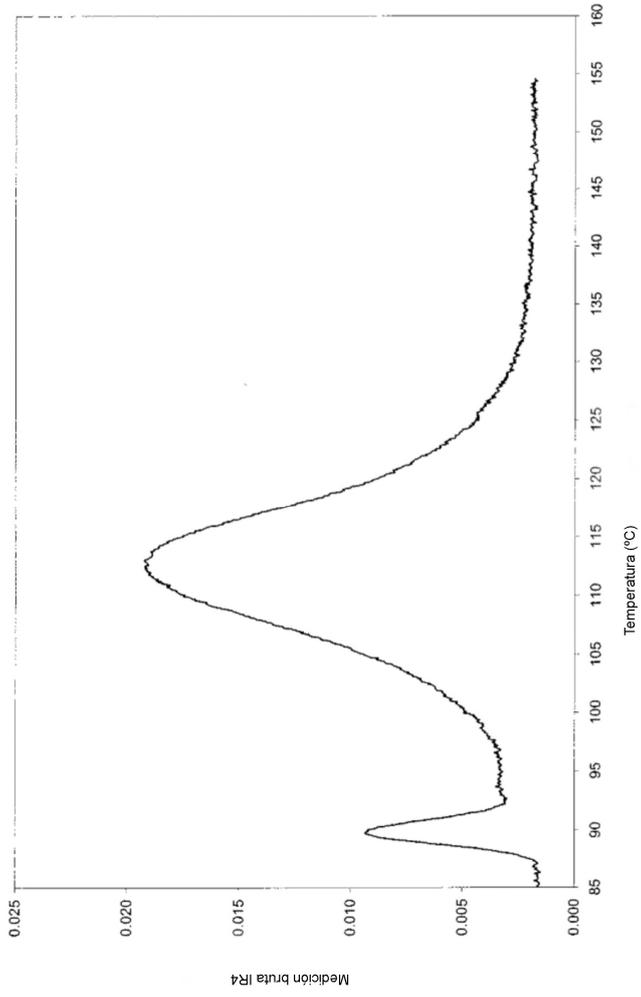


Figura 1a. Cromatograma TGIC de un polímero de etileno-octeno polimerizado por metaloceno.

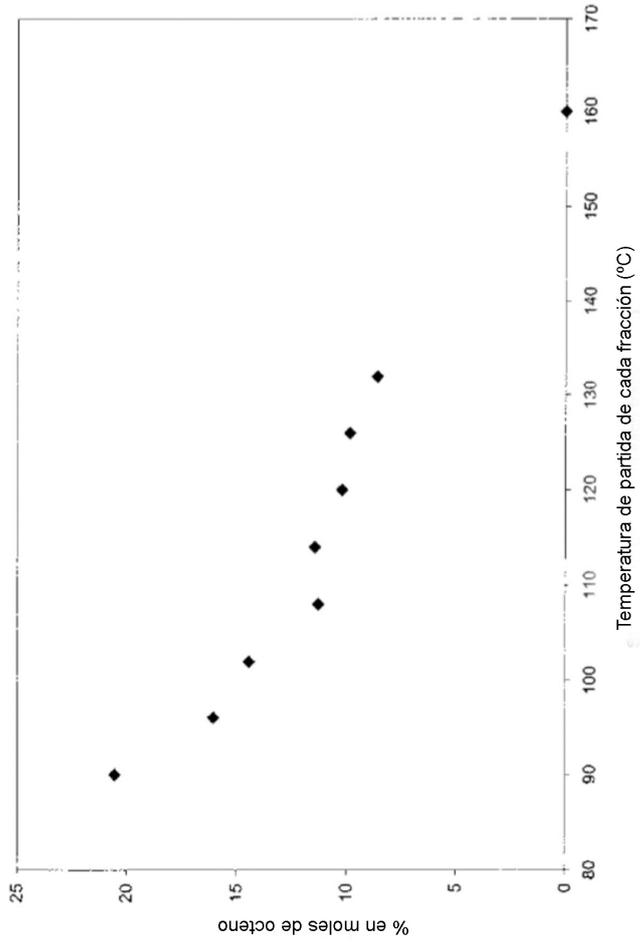
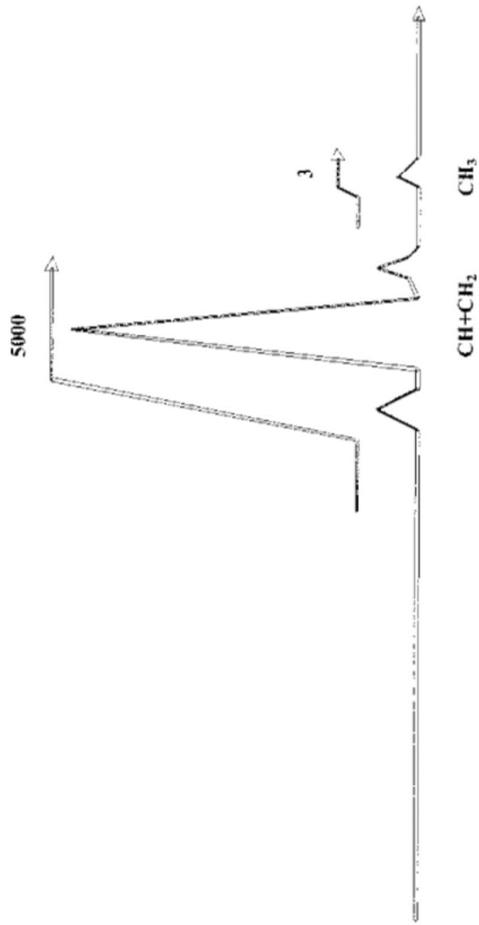


Figura 1b. % en moles de octeno en la fracción recogida de TGIC de un polímero de etileno-octeno polimerizado por metaloceno.



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 de % en moles de octeno de RMN de 1H asumiendo que el efecto del grupo terminal es insignificante.**

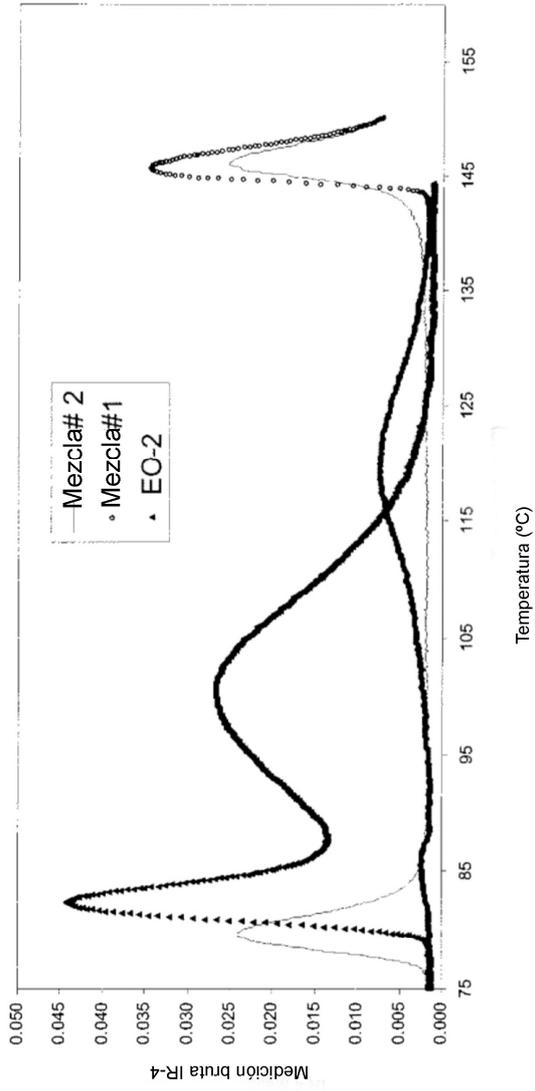


Figura 3. Cromatograma TGIC de EO-2, Mezcla #1 y Mezcla #2.

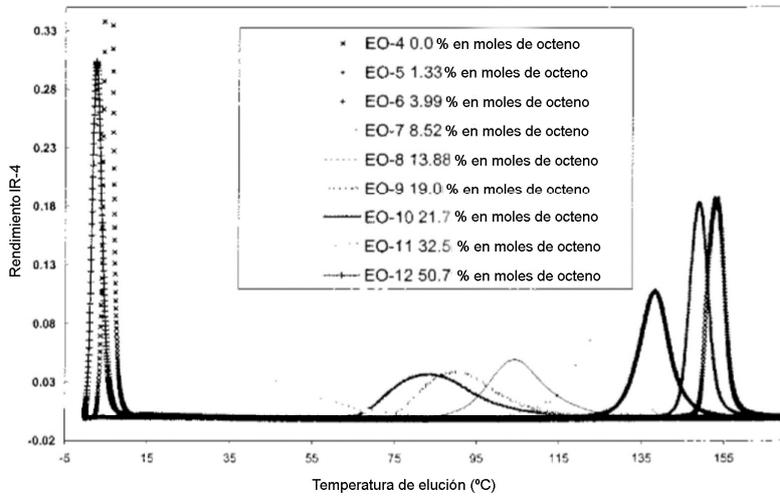


Figura 4

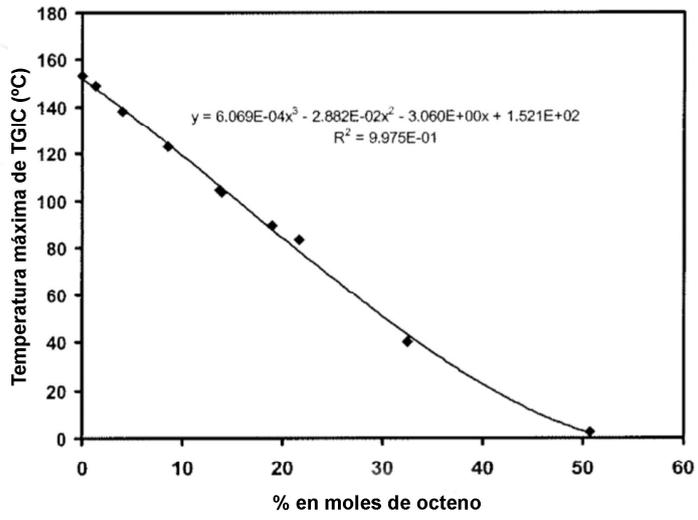


Figura 5

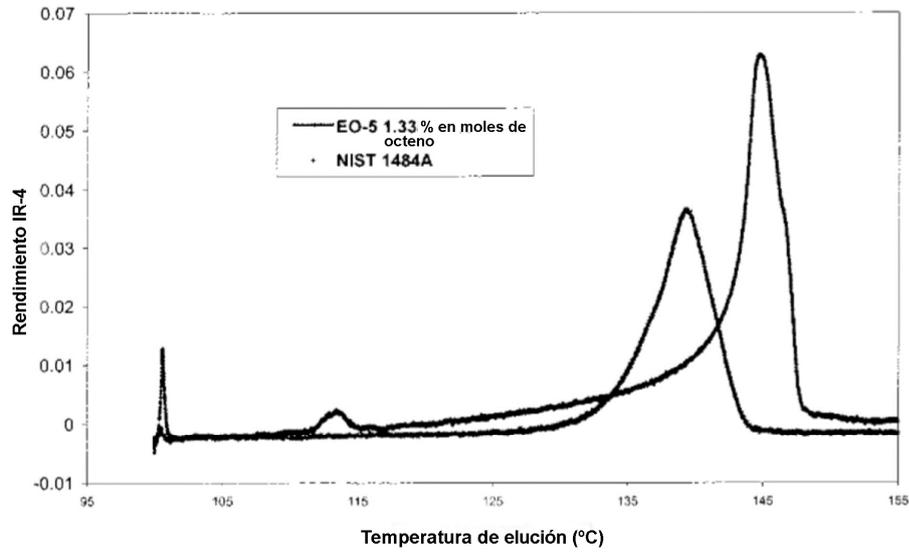


Figura 6

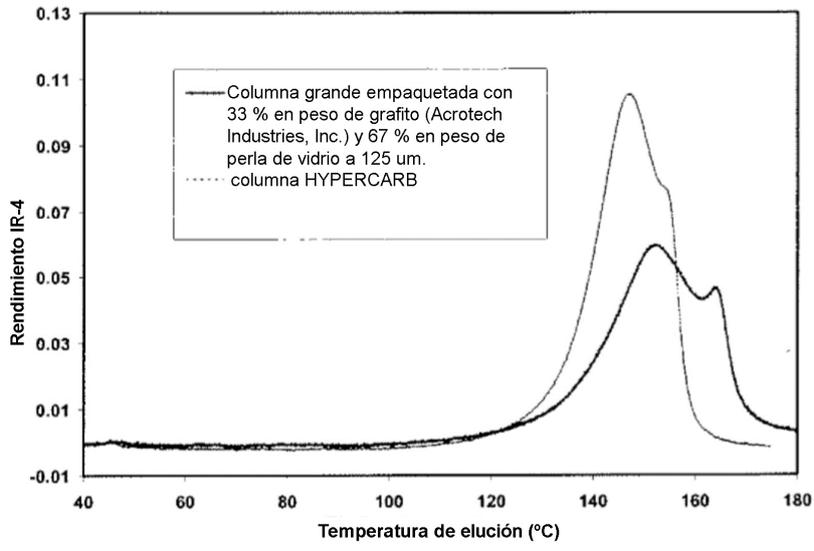


Figura 7