

996



328061

Case 65630

328061

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES DE ADSORCION PARA LA CROMATOGRAFIA", a favor de la firma alemana E. MERCK A.-G., domiciliada en DARMSTADT (Alemania).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Como agentes de adsorción para la cromatografía se emplean principalmente el gel de sílice, la tierra de diatomeas, el óxido de aluminio, los silicatos de magnesio, la celulosa, el fosfato cálcico, las poliamidas y los policarbonatos. Las capas de estos adsorbentes extendidas sobre placas u hojas no son, sin embargo, suficientemente adherentes. Resultan sensibles a los esfuerzos mecánicos y, cuando se sumergen las placas o las hojas en los disolventes utilizados para



el revelado, suele ocurrir que se exfolia la parte de la capa que se halla en el líquido y, en consecuencia, el revelado del cromatograma queda incompleto. Por ello se han propuesto ya adhesivos o fijadores de diversa índole, por ejemplo almidón, yeso, carboximetilcelulosa o alcohol polivinílico. Se sabe, además, que la adición de dióxido de silicio o de óxido de aluminio, muy finamente divididos, produce un aumento de la adherencia.

- No obstante, ninguno de los fijadores inorgánicos conocidos hasta ahora basta para preparar capas de adsorción que sean también resistentes al frote, a menos que se elija una proporción de yeso tan elevada que la concentración del agente de adsorción disminuya ya perceptiblemente. Por otra parte, el empleo del yeso para producir capas de adsorción resistentes al frote tiene la desventaja de que las sustancias que forman sales de calcio o sulfato de difícil solubilidad son retenidas en el punto inicial del cromatograma. Asimismo es desventajoso el endurecimiento que se produce pronto después de la agitación y que obliga a la actuación inmediata. En consecuencia, para la cromatografía de materias inorgánicas son poco aptos los agentes de adsorción que contienen yeso.

17 J



= 3 =

328061

Los fijadores orgánicos usuales hasta ahora tienen la considerable desventaja de que las capas para el revelado no pueden ya rociarse de manera universal. Al ser rociada necesariamente con reactivos agresivos, en particular ácidos concentrados, y calentada consecutivamente, la capa de adsorción se obscurece y dificulta la comprobación de las sustancias orgánicas o la hace incluso imposible.

5.

La preparación de capas de adsorción resistentes al frote tiene particular importancia porque las placas o las hojas pueden entonces superponerse directamente sin perjudicar la capa de adsorción. Con ello se facilita de modo muy considerable el almacenamiento, el embalaje y el transporte de las capas de adsorción aplicadas sobre placas u hojas. Particular importancia tienen también esta ventaja para guardar los cromatogramas con fines de documentación. Asimismo para preparar capas de adsorción autosustentantes (sin soporte) es importante un agente de adsorción bien solidificado.

10.

15.

Ahora se ha descubierto que mediante la adición de 0,1 a 10% de ciertos polimerizados a los agentes de adsorción utilizados para la cromatografía pueden obtenerse capas cromatográficas flexibles, de buena adherencia y de muy buena resistencia mecánica. Los agentes de adsorción básicos empleados en la cromatografía de capas son principalmente el gel de sílice, la tierra de diatomeas, el óxido de aluminio, los

20.



- silicatos de magnesio, el fosfato cálcico, la celulosa, las poliamidas y los policarbonatos. A estos agentes de adsorción se añaden, según el invento, uno o más polimerizados del grupo de las substancias siguientes: polimerizados de polivinilo
5. con grupos carboxílicos, y sus sales; poliacrilamida, polimetacrilamida, poliacrilamidas y polimetacrilamidas monosubstituidas o disubstituidas en el amido-nitrógeno por grupos alquílicos inferiores, y los copolimerizados y polimerizados mixtos de estos compuestos.
10. Las propiedades de separación de los agentes adsorbentes no sufren merma a causa de estas adiciones. Las placas o las hojas cuyas capas de adsorción contienen estos fijadores ya no necesitan ser transportadas en receptáculos especiales, sino que pueden ponerse unas directamente sobre
15. otras sin peligro de perjudicar la capa. Además, con estas materias adicionales pueden prepararse también agentes de adsorción tan bien solidificados, que se los puede emplear en capas autosustentantes (sin placas de soporte). Si se desea, los agentes de adsorción de este invento pueden, a
20. causa de su buena flexibilidad, aplicarse también sobre tiras de papel o laminas. Los fijadores mencionados tienen asimismo la sorprendente ventaja de que permiten rociar las capas con ácidos diluídos y también con ácidos concentrados, por ejemplo con ácidos sulfúrico concentrado, así como calentarlas consecutivamente, sin perjuicio para las reacciones
- 25.

= 5 =

17  
328061



- de investigación de las sustancias preparadas. A pesar de la adición de fijador orgánico, las capas inorgánicas quedan claras después del rociado con ácidos y el calentamiento consecutivo. Esta ventaja se presenta también con el empleo de muchos otros reactivos de investigación que se utilizan con frecuencia en la cromatografía de capa delgada; por ejemplo, con ácido fosfórico, ácido perclórico, tricloruro de antimonio (en ácido acético glacial), aldehído anísico/ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico, ácido fosfomolibdénico, ácido fosfotungsténico y vainillina en diversos ácidos. Sobre todo la investigación de los ácidos amínicos con ninhidrina es soportada sorprendentemente bien por los agentes de adsorción de este invento.

- Otra ventaja de los fijadores citados consiste en ser insoluble o poco soluble en los eluentes orgánicos. Los polimerizados de polivinilo con grupos carboxílicos no son levigados de la capa ni aún con empleo de eluentes acuosos, ya que únicamente son soluble en medios de gran viscosidad.

- Como fijadores para los agentes de adsorción según el invento son aptos todos los polimerizados provistos de grupos carboxílicos que se han preparado a partir de compuestos que contienen grupos vinílicos. Entran aquí en consideración en primer término los polímeros de carboxivinilo de alto peso molecular, los ácidos poliacrílicos, los ácidos

17 JUN 1954



= 6 =

328061

polimetacrílicos y los copolímeros de etileno/ácido maleico que se hallan en el comercio.

- Por lo general se emplean, en lugar de las sustancias adicionales provistas de grupos carboxílicos y con grupo COOH libres, sus sales, pues la substancia adicional que produce la adherencia y la resistencia al frote debe coincidir todo lo posible en su pH con el agente de adsorción básico, para no alterar las propiedades adsorbentes de éste. Además, debería evitarse que, en ocasiones, los grupos carboxílicos libres de estos compuestos desplegaran una actividad de cambio de iones propia. Los geles de sílice empleados en la cromatografía de capas son por lo general más o menos neutros o ligeramente ácidos, mientras que para los óxidos de aluminio se utilizan también clases ligeramente alcalinas.
5. Las sales de los polimerizados de alto peso molecular y provistos de grupos carboxílicos deberían ajustarse a la cifras de pH establecidas por ellos. En concepto de sales de las materias adicionales provistas de grupos carboxílicos entran en cuenta principalmente las sales alcalinas, las alcalinotérreas y asimismo las magnésicas. Normalmente, por consideraciones económicas, se recurre a las sales alcalinas, en particular a las sales sódicas.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

Los polímeros de carboxivinilo con alto peso molecular pueden obtenerse, por ejemplo, con la marca registrada Carbopol <sup>(R)</sup> de la B.F. Goodrich Chemical Company. Se

- 25.

17



= 7 =

328061

suministran en forma de los ácidos libres, como polvos secos, blancos y derramables. Se los disuelve en agua y de conveniencia, se los transforma en sales por neutralización con bases. aún en concentraciones muy pequeñas (inferiores a 0,1%) dan soluciones muy viscosas. El grado deseado de viscosidad puede ajustarse mediante la variación de las concentraciones.

10. Polimerizados a base de ácido acrílico y metacrílico se hallan en el comercio, por ejemplo, con la marca registrada Rohagit (R), de la Röhm & Haas GmbH. También son apropiadas aquí las soluciones de las sales, en particular de las sales alcalinas, que pueden emplearse en diversos grados de viscosidad. La disminución de viscosidad de las soluciones de sales alcalinas, al ser diluidas, es muy escasa.
15. Sin embargo, la viscosidad depende también del pH de la solución. Los ácidos libres son insolubles en agua, pero se hinchan a temperaturas altas. Las sales alcalinas y alcalinotérreas, en cambio, son solubles en agua. Las primeras se disuelven con limpidez completa, y las últimas, con opacidad.
20. Las soluciones alcalinas tienen viscosidad estable, mientras que la viscosidad de las soluciones neutras o ácidas se modifica algo con el almacenamiento.

25. También de los polimerizados mixtos a base de etileno/ácido maleico se emplean preferentemente las soluciones de sales, en particular de las alcalinas. Se preparan por copolimerización de etileno y anhídrido maleico, saponi-



= 8 =

328061

- ficación del anhídrido y neutralización (en ocasiones, parcial). Productos de esta clase se hallan en el comercio con el nombre EMM (R) (marca registrada de la Monsanto Comp.). Se hallan disponibles en una gran escala de diversos pesos moleculares y tanto en forma de copolímeros lineales como de copolímeros reticulados. Con agua o numerosos disolventes orgánicos pueden prepararse soluciones de diversa viscosidad. De preferencia se emplean las sales monosódicas o disódicas de estos copolimerizados, o mezclas de estas sales.
- 5.
10. Otros fijadores aptos como aditivos según el invento aquí expuesto son, por ejemplo, los homopolimerizados de acrilamida, metacrilamida o acrilamidas o metacrilamidas substituidas en el amido nitrógeno por grupos alquílicos inferiores (metilo, etilo, propilo y butilo; en particular, butilo terciario). Entran además en cuenta los copolimerizados de estas acrilamidas, así como los polimerizados mixtos de estas acrilamidas con ácido acrílico o ácido metacrílico. De preferencia se emplean polimerizados de peso molecular elevado. Si se agregan polimerizados con peso molecular más bajo, deben introducirse por lo general, para lograr la misma solidificación, mayores concentraciones de fijador que cuando se emplean los polimerizados de peso molecular más alto.
- 15.
- 20.

Poliacrilamidas aptas son, por ejemplo, las que se obtienen con la marca registrada "CYANAMER" (R), de la Ame-



= 9 =

32806 f

- rican Cyanamide Comp. Se suministran en forma de polvos secos, blancos y derramables, de buena solubilidad en agua. Sumamente aptos son los homopolimerizados de peso molecular mas alto, como por ejemplo el producto "Cyanamer<sup>(R)</sup> P 250",
5. que constituye un homopolimerizado de acrilamida no ionógeno y de un peso molecular elevado, de 5 a 6 millones. También se hallan en el comercio con estas designaciones polimerizados mixtos de acrilamida y ácido acrílico; por ejemplo, el "Cyanamer<sup>(R)</sup> P 26", un polimerizado mixto de dichos dos componentes que es anionógeno y de peso molecular relativamente
10. bajo. También las mezclas de estos productos, que entonces presentan diversas proporciones de peso molecular, son aptas, según el invento aquí expuesto, como aditivos para los adsorbentes.
15. Si se desea, a los agentes de adsorción básicos pueden añadirse también varios de los fijadores citados. Sin embargo, la proporción total de fijador en el agente de adsorción se mantiene siempre entre 0,1 y 10%. Los polimerizados de polivinilo provistos de grupos carboxílicos, o sus sales, en particular las sales de ácidos poliacrílicos y ácidos polimetacrílicos, se añaden preferentemente en cantidad de 0,5 a
20. 5%. Para las poliacrilamidas o polimetacrilamidas, sus derivados, copolimerizados y polimerizados mixtos con ácido acrílico y/o ácido metacrílico, la escala preferida se halla entre 2% aproximadamente y 6%.



Las capas de adsorción preparadas con los nuevos adsorbentes según este invento, en particular las preparadas con adición de polimerizados de polivinilo provistos de grupos carboxílicos, o sus sales, son tan resistentes a la erosión, que no es posible desprender las capas de los soportes (por ejemplo, mediante soplo de aire comprimido), a diferencia de lo que ocurre con los adsorbentes que se usaban hasta ahora.

Como soportes para los adsorbentes según el invento pueden emplearse todas las bases corrientes, como placas de vidrio, placas de metal, hojas de metal o también papel u hojas de plástico. Con un contenido suficientemente alto de fijador (alrededor de 2 a 10%), los adsorbentes de este invento adquieren en gran parte una solidez tan grande, que se pueden emplear aún sin soporte, por ejemplo en forma de varillas, columnas o placas delgadas. Sin embargo, los nuevos adsorbentes tienen también particular importancia para la cromatografía de cap delgada, pues precisamente aquí siente el usuario en alto grado el deseo de emplear capas de adsorción ya preparadas de antemano, es decir, extendidas sobre placas u hojas, secadas y activadas, que sean adherentes y aptas para guardar.

En esencia, para los nuevos adsorbentes según el invento pueden utilizarse como adsorbentes de base todos los que se usan de ordinario en la cromatografía de capas,



= 11 = 328061

es decir, tanto en la cromatografía de capa delgada como en la cromatografía de capa preparatoria. Tienen buena aptitud, por ejemplo, los geles de sílice de porosidad mediana, con una superficie específica de unos 500 a 600 m<sup>2</sup>/g, un diámetro medio de los poros de 30 a 50 Å aproximadamente, un volumen de poros de 0,6 a 0,9 cm<sup>3</sup>/g aproximadamente y más o menos las siguientes distribuciones de tamaños granulares:

10.	30 micras	2%	en peso
	6-30 "	63%	"
	6 "	34%	"

15. Como tierra de diatomeas que puede emplearse para los agentes de adsorción según el invento, cabe considerar principalmente la que ha sido lavada con ácido clorhídrico y calcinada y que tiene una distribución de tamaños granulares en la que alrededor del 85% en peso de las partículas se halla entre 5 y 30 micras. Como silicato magnésico entra en cuenta el que contiene alrededor de 15,5% de MgO y alrededor de 84% de SiO<sub>2</sub> y cuyas partículas presentan tamaño inferior a las 75 micras.

20. Asimismo pueden emplearse todos los óxidos de aluminio que de ordinario se utilizan para fines cromatográficos. Pueden usarse las clases básicas, neutras o ácidas, de preferencia con la siguiente característica aproximada de tamaños granulares:

7 JUN



= 12 =

328061

26 micras	2%	en peso
6-26 "	69%	"
6 "	29%	"

- Como fosfatos cálcicos pueden emplearse todos
5. los tipos corrientes en el comercio, en particular los que han sido precipitados de soluciones. Sumamente aptas son las hidroxilapatitas preparadas según Arch. Biochem. Biophys. 65, 132 (1956).

- Pueden utilizarse además polvos de celulosa
10. como los que suelen emplearse para la cromatografía, Estos polvos de celulosa tienen por lo general un residuo de calcinación de 0,08% en peso como máximo, un grado medio de polimerización de 400 a 500 aproximadamente y una longitud media de fase de 2 a 20 micras. También entran en consideración
15. los puntos microcristalinos de desintegración de la celulosa, tales como los que ya se emplean para fines cromatográficos y que se obtienen en el comercio.

- Lo mismo cabe decir para las poliamidas y policarbonatos utilizables como adsorbentes de base, de los
20. cuales pueden utilizarse también todos los tipos empleados ordinariamente para la cromatografía.

A los agentes de adsorción de este invento pueden agregarse asimismo, siempre que se desee, aun otros fijadores inorgánicos, por ejemplo dióxido de silicio finamen-



= 13 =

328061

- te dividido (3 a 30 milimicras), preparado por ejemplo mediante termohidrólisis de tetracloruro de silicio, en cantidad de 2 a 7%, y preferentemente de 3 a 5%. Sumamente apta es la adición de este dióxido de silicio finamente dividido
5. a los adsorbentes de base gel de sílice, tierra de diatomeas y silicato de magnesio. Si como adsorbente de base se emplean óxido de aluminio, como fijador adicional puede agregarse también hidróxido de aluminio finísimamente dividido. De preferencia se emplean geles de hidróxido de aluminio (alumogeles), como los que se preparan, por ejemplo, a partir de soluciones de sales aluminicas por precipitación con bases,
  10. filtración, lavado y secado cuidadoso, cuyo tamaño de partículas sea inferior a 1 micra (de preferencia, de 0,001 a 0,1 micra).
  15. Para el mejor reconocimiento de las materias incoloras pero que absorben en la región ultravioleta, pueden añadirse además a los agentes de adsorción según este invento, de manera ya conocida, materias fosforescentes inorgánicas, por ejemplo silicato de zinc activado con manganeso,
  20. volframato de magnesio o halofosfato de cadmio, fosfato cálcico activado con estaño, silicato cálcico activado con manganeso o con manganeso y plomo o halofosfato calcico activado con antimonio o con antimonio y manganeso. Para las materias incoloras que absorben en la región ultravioleta por debajo
  25. de las 220 milimicras puede emplearse también un indicador



orgánico de fluorescencia, como por ejemplo el ácido 3-hidroxipiren-5,8,10-trisulfónico sódico, el ácido 3,5-dihidroxipiren-8,10-disulfónico sódico o la morina.

Para la preparación de los adsorbentes según

5. este invento, se mezclan bien (por ejemplo, mediante sacudimiento o agitación) los fijadores con los adsorbentes de base en suspensión acuosa. El agua necesaria puede añadirse a la mezcla seca de los dos componentes (adsorbente de base y materia aditiva), o bien se añade una suspensión acuosa de
10. uno de los componentes al segundo componente seco o igualmente suspendido en agua. Si los componentes de los agentes de adsorción se combinan primeramente en forma de polvo y sólo entonces se agrega el agua necesaria para la suspensión, debe cuidarse de que se produzca una disolución completa del
15. fijador y una buena mezcla. Los adsorbentes así obtenidos se extienden luego sobre los soportes o se modelan en la forma deseada y se secan y activan de la manera usual, por ejemplo mediante calentamiento a temperaturas de 100 a 150°C aproximadamente.



= 15 =

328061

EJEMPLO 1.

- Se sacude 1 g de Carbopol (R) 934 con 400 cc de agua, durante unos 3 minutos, hasta que se forma una suspensión uniforme, de turbidez lechosa. Prosiguiendo el sacudimiento de cuando en cuando, se añaden a gotas 1 a 2 cc de hidróxido sódico al 10% aproximadamente, hasta que el pH de la solución es de 7 más o menos. A la solución límpida y viscosa se añaden 100 g de un gel de sílice de porosidad mediana y con tamaño granular de unas 30 micras. Se sacude y se añaden todavía unos 400 cc de agua hasta que se presenta una suspensión bien extendible del gel de sílice.
- 5.
- 10.

- Con una anchura de rendija de 750 micras en el aparato extensor, se recubren 20 a 25 placas de vidrio de 200 x 200 mm. Después de un día de secado al aire, se activan las capas mediante calentamiento durante una hora a 130°C. La superficie de las capas es uniforme, sin grietas y resistente a la erosión. El espesor de las capas es de unas 160 micras.
- 15.

EJEMPLO 2.

- 20 g de Carbopol (R) 934 se agitan con 8 litros de agua durante unos 15 minutos, hasta que se forma una suspensión uniforme, de turbidez lechosa. Continuando la agitación, se añaden poco a poco unos 30 cc de una lejía de sosa cáustica al 10% aproximadamente, hasta obtener un pH de la
- 20.



= 16 =

328061

- solucion de 7 más o menos. En la solución viscosa y límpida se deslíen por agitación 990 g de un gel de sílice de porosidad mediana y con tamaño granular de unas 30 micras, así como 10 g de silicato de zinc activado con manganeso, y se
5. añaden todavía unos 5,6 litros de agua, hasta que se produce una suspensión bien extendible del gel silícico.

- Con un aparato de aplicación mecánica en el que se ha ajustado apropiadamente la anchura de la rendija, se recubren unas 400 placas de vidrio, del tamaño 200 x 200 x 1 mm, o respectivamente unos 80 m de una hoja de plástico apropiada de 200 mm de anchura. Después de secar al aire o mediante radiación infrarroja, se activan las capas mediante ulterior secado. Las capas tienen amplia resistencia a la erosión y presentan un espesor de unas 100 micras.
- 10.

15. EJEMPLO 3.

- Se diluyen 20 g de solución al 10% aproximadamente de Rohagit (R) -SL 147 con 180 cc de agua y se añaden a la dilución 99 g de un gel de sílice de porosidad mediana y tamaño granular de unas 30 micras, así como 1 g de silicato de zinc activado con manganeso. Se sacude y se añaden todavía unos 320 cc de agua, hasta que se produce una suspensión bien extendible del gel silícico.
- 20.



Con una anchura de rendija de 500 micras en el aparato extensor, se recubren 25 a 30 placas de vidrio de 200 x 200 mm. Después de secar al aire durante un día, se activan las capas por calentamiento durante 1 hora a 130°C.

5. La superficie de las capas es uniforme, sin grietas y resistente a la erosión. El espesor de las capas es de 165 micras.

EJEMPLO 4.

Se diluyen 50 g de solución al 10% aproximadamente de Rohagit<sup>(R)</sup> Sl 147 con 450 cc de agua y se añaden a la dilución 99 g de un gel de sílice de porosidad mediana y tamaño granular de unas 30 micras, así como 1 g de silicato de zinc activado con manganeso. Se sacude y se agregan todavía unos 240 cc de agua, hasta que se produce una suspensión bien extendible de gel de sílice.

15. Con una anchura de rendija de 500 micras en el aparato extensor, se recubren unas 40 placas de vidrio de 200 x 200 mm. Después de secado previo de las capas por exposición al aire durante varias horas, se las seca por completo y activa mediante radiación infrarroja. El espesor de las capas es de 125 micras.

EJEMPLO 5.

Se sacuden 2 g de Carbopol<sup>(R)</sup> 934 con 800 cc de agua, durante unos 3 minutos, hasta que se forma una sus-



= 18 =

328061

- pensión uniforme, de turbidez lechosa. Prosiguiendo el sacudimiento de cuando en cuando, se añaden a gotas 2 a 4 cc de una lejía de sosa cáustica al 10% aproximadamente, hasta un pH de la solución de 7 más o menos. A la solución viscosa y límpida se añaden 99 g de un óxido de aluminio básico, con tamaño granular de unas 30 micras, así como 1 g de silicato de zinc activado con manganeso. Se sacude y se añaden todavía unos 400 cc de agua, hasta que se produce una suspensión bien extendible.
- 5.
10. Con una anchura de rendija de 750 micras en el aparato extensor, se recubren unas 30 placas de vidrio de 200 x 200 mm. Después de una hora de secado al aire, se activan las capas mediante una hora de calentamiento a 140°C. La superficie de las capas es uniforme, sin grietas y resistente a la erosión. El espesor es de unas 65 micras.
- 15.

EJEMPLO 6.

- Se sacuden 1,6 g de Carbopol<sup>(R)</sup> 934 con 640 cc de agua, durante unos 3 minutos, hasta que se forma una suspensión uniforme, de turbidez lechosa. Prosiguiendo el sacudimiento de cuando en cuando, se añaden a gotas 2 a 3 cc de hidróxido sódico al 10% aproximadamente, hasta que el pH de la solución es de 7 más o menos. A la suspensión límpida y viscosa se añaden 752 g de un gel de sílice de porosidad mediana y tamaño granular de unas 30 micras, 40 g de un dióxido de silicio finamente dividido, con tamaño granular de unas 20 milimicras, y asimismo 8 g de silicato de
- 20.
- 25.



= 19 =

**328061**

zinc activado con manganeso. Se sacude y se agregan todavía unos 1600 cc de agua, hasta que se produce una suspensión bien derranable de gel de sílice.

5. 5 placas de aluminio de tamaño 1000 x 200 x 3 mm, que se hallan en el bastidor de plástico impermeabilizado con materia esponjosa, se recubren vertiendo unos 500 cc de la suspensión y distribuyéndolos uniformemente con el movimiento del bastidor. Después de un día de secado previo en posición horizontal, se activan las capas por secado durante 2 horas a 120°C. El espesor de las capas es entonces de unos 2 mm.
- 10.

EJEMPLO 7.

- 30 g de un gel de sílice se tratan con 100 cc de una solución acuosa al 0,65% de Cyanamer<sup>(R)</sup> P 250, un homopolimerizado de poliacrilamida altopolímero y no ionógeno, de la casa American Cyanamid Company. Después de sacudimiento a fondo, se obtiene una pasta de escasa viscosidad, extendible, que con ayuda de una regla extensora de 250 micras de espesor de rendija se extiende de manera conocida
15. sobre una hoja de plástico (hoja de poliéster) limpiada previamente con etanol. Después de secar, se obtiene una hoja para cromatografía cuya capa activa presenta buena resistencia al frote mecánico.
- 20.

- Del mismo modo se prepara una capa que contiene 4% de poliacrilamida.
- 25.

17 JUN 

= 20 =

328061

EJEMPLO 8.

30 g de gel de sílice se tratan con 100 cc de una solución acuosa al 2% de Cyanamer <sup>(R)</sup>P 26 (polimerizado mixto anionógeno y de peso molecular relativamente bajo, a base de acilamida y ácido acrílico, de la firma American Cyanamid Company). La proporción de fijador es por lo tanto de un 6%. Procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo 7, se recubren una hoja de Nicotherm (cloruro de polivinilo).

EJEMPLO 9.

10. 30 g de gel de sílice se tratan con 100 cc de una solución acuosa al 3% de Cyanamer <sup>(R)</sup> P 26 (polimerizado mixto anionógeno y de viscosidad relativamente baja, a base de acrilamida y ácido acrílico, de la firma American Cyanamid Company). La proporción de fijador es así de un 10% respecto al gel de sílice empleado.

Por el procedimiento que se ha descrito en el ejemplo 1, se recubre 1 placa de vidrio con una capa de 500 micras de altura.

EJEMPLO 10.

20. 30 g de gel de sílice se tratan con 100 cc de una solución acuosa al 3% de Cyanamer <sup>(R)</sup> P 250, un homopolimerizado de poliacrilamida altopolímero y no ionogeno, de la firma American Cyanamid Company (corresponde al 10% apro-



= 21 =

328061

ximadamente respecto al gel de sílice). Se obtiene una pasta de gran viscosidad, que, después de mezclar a fondo y de añadirle 20 cc de agua para mejorar la capacidad de extensión, se aplica a una placa de vidrio en capa de 500 micras de altura.

5.

EJEMPLO 11.

1,5 g de Cyanamer <sup>(R)</sup> P 250, en polvo de polvo, un homopolimerizado de poliacrilamida altopolímero y no ionógeno de la firma American Cyanamid Company, se distribuyen perfectamente en 30 g de gel de sílice mediante molturación en un molino de bolas. La mezcla pulverulenta obtenida se sacude con 100 cc de agua y luego se agita hasta que se origina una pasta homogénea y de viscosidad moderada. A continuación, de la manera ordinaria y con ayuda de un aparato extensor que tiene 250 micras de altura de rendija, se aplica una capa de adsorción sobre una hoja de poliéster trazada previamente con etanol.

10.

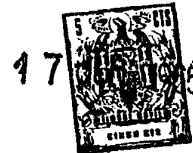
15.

EJEMPLO 12.

100 g de óxido de aluminio se tratan con una mezcla de 125 cc de una solución al 2% de Cyanamer <sup>(R)</sup> P 250 y 40 cc de agua. Agitando a fondo se produce una distribución homogénea, y con ayuda de un aparato extensor, se aplica la pasta sobre placas de vidrio en capas de 250 micras de espesor. Después de secar, se obtienen placas de cromatografía con capa activa resistente a la erosión.

20.

25.



= 22 =

328061

EJEMPLO 13.

100 g de óxido de aluminio, que contienen como indicador de fluorescencia silicato de zinc activado con manganeso, se tratan con una mezcla de 125 g de una solución al 2% de Cyanamer (R) P 250 y 40 cc de agua y se mezclan a fondo. Empleando un aparato extensor, se aplica con la pasta obtenida, de viscosidad moderada, una capa de 100 micras de espesor de la mezcla de adsorbente a una hoja de poliéster.

EJEMPLO 14.

10. 35 g de gel de sílice con adición de 5% de  $\text{SiO}_2$  finísimamente dividida se tratan en un mortero con 60 cc de una solución al 2% de Cyanamer (R) P 250 (correspondiente a 3,4% aproximadamente de poliacrilamida). Después de anasamiento prolongado, se obtiene una pasta de gran viscosidad, que
15. puede extruirse en veta delgada con ayuda de un dispositivo expresor. Después de secar, se obtiene una varilla delgada y mecánicamente resistente de material de adsorción. Esta varilla se emplea para investigaciones cromatográficas que en otros casos se efectúan con una columna cromatográfica
20. llena de gel de sílice. A causa del empleo de un agente de adsorción autosustentante, huelga aquí el trabajo preliminar para la preparación de la columna. La visualización de las sustancias separadas puede, cuando se utiliza un agente de adsorción solidificado y sin soporte, efectuarse a continua-



= 23 =

328061

- ción inmediata del revelado cromatográfico, por ejemplo mediante rociado con un reactivo; además, de manera sumamente sencilla, por partición mecánica, pueden obtenerse para la elaboración ulterior (por ejemplo, para la elución) las zonas de las sustancias separadas.
- 5.

EJEMPLO 15.

- 50 g de gel de sílice se deslién con 250 cc de una solución acuosa al 1% de un polimerizado mixto autopolímero y no iónógeno a base de acrilanida y butilacrilanida terciaria (relación de los monómeros, 3:1 aproximadamente).
10. La adición de polimerizado mixto de acrilamida es del 5% aproximadamente, respecto al gel de sílice empleado. Después de sacudir a fondo, se mantiene la suspensión algún tiempo en baño maría, para eliminar las burbujas de aire incluidas
15. con ayuda de una regla extensora de 250 micras de anchura de rendija, sobre placas de vidrio limpiadas previamente con etanol.

EJEMPLO 16.

- 80 g de una solución acuosa al 2% de acrilanida, a base de homopolimerizado acrilamídico autopolímero ("Cyanamer P 250 (R)", de la firma American Cyanamid) se mezclan
20. con 80 g de una solución acuosa al 2% de un copolimerizado atopolímero de acrilanida/butilacrilanida terciaria (relación de los monómeros, 3:1 aproximadamente). Añadiendo con

17 JUN 1954



= 24 =

328061

- agitación 50 g de un gel de sílice, se obtiene una suspensión extendible de gel de sílice. La adición de fijador es así de 5% aproximadamente, respecto al gel de sílice empleado. La mezcla se aplica con un aparato extensor apropiado a una
5. hoja de poliéster, de tal modo que después del secado queda una capa de recubrimiento de 120 micras.

EJEMPLO 17.

- 50 g de polvo de gel de sílice, que contiene 2% de la sal sódica de un ácido poliacrílico, se sacuden con
10. 80 g de agua y luego se tratan con 50 g de una solución acuosa al 2% de "Cyanamer (R) P 250". Después de sacudimiento a fondo, se obtiene una pasta extendible, que con ayuda de un aparato extensor de 250 micras de anchura de rendija se aplica a una placa de vidrio.



- 25 -

328061

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades alemanas nº M 65 630 IVa/12d del 18 de Junio de 1965, y nº M 68 072 IVa/12d del 20 de enero de 1966, existiendo en ambas

5. unidad de invención:

1. Procedimiento para la preparación de un agente de adsorción para la cromatografía a base de gel de sílice, tierra de diatomeas, óxido de aluminio, silicatos de magnesio, fosfato cálcico, celulosa, poliamidas o policarbonatos, caracterizado

10. por incorporar a los agentes de adsorción usuales, de 0,1 a 10% aproximadamente de uno o más polimerizados del grupo constituidos por los polimerizados de polivinilo con grupos carboxílicos, y sus sales, la poliacrilanida, la polinetacrilanida, las poliacrilanidas y polinetacrilanidas monosustituídas o

15. disustituídas en el amido-nitrogeno por grupos alquílicos inferiores y los copolimerizados y polimerizados mixtos de estos compuestos hasta obtener una mezcla homogénea.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear sales de ácidos poliacrílicos o ácidos polinetacrílicos.

20. tacrílicos.



17 JUN

- 26 -

328061

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear para la mezcla adicionalmente de 2 a 7 % de un dióxido de silicio finísimamente dividido, con un tamaño de partículas de 3 a 30 milimicras.
5. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por mezclarse íntimamente el fijador con los agentes de adsorción en presencia de agua, y a continuación, secarse.
5. Procedimiento para la preparación de agentes de adsorción para la cromatografía.
- 10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 26 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 JUN. 1966

p. a. JAIME ISERN

D. P.

Director General de Patentes