

3512

Case 72 137

210

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO PREVIO DE LAMINAS DESTINADAS A LA APLICACION DE CAPAS DE AGENTE DE SORCION PARA LA CROMATOGRAFIA", a favor de la firma alemana E. MERCK AKTIENGESELLSCHAFT, residente en DARMSTADT (Alemania)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- En la preparación de láminas cromatográficas por aplicación de una capa de agente de sorción sobre una lámina de soporte se producen dificultades que radican en las propiedades de las láminas de soporte. Estas
5. últimas están constituidas, por ejemplo, por poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos con alcoholes bivalentes (por ejemplo, ésteres de ácido tereftálico y polietilenglicol) o por polietileno o polipropileno (de preferencia, polietileno y polipropileno de presión baja).
 10. Son muy hidrófobas y por lo tanto difíciles de recubrir

21 DIC.



con una suspensión acuosa del material de adsorción, porque ésta, a causa de la humectación defectuosa, tiene tendencia a contraerse irregularmente antes del secado, por la influencia de la tensión superficial. Además, después del secado la adherencia de la capa de agente de sorción a la lámina de soporte hidrófoba es extremadamente defectuosa, de modo que resulta impropia para empleo en la cromatografía. La buena adherencia de la capa de agente de sorción a la lámina de soporte es sin embargo indudiblemente necesaria, pues aún con un manejo habilidoso se produce siempre cierto esfuerzo mecánico durante una separación cromatográfica. Para permitir la evaluación y la documentación de las separaciones obtenidas, no debe producirse, aún después de la cromatografía, ningún desprendimiento de la capa cromatográficamente activa aparte de la lámina de soporte.

Existía pues el problema de influir en la lámina de soporte, por medio de un tratamiento previo apropiado, de manera que fuera posible la aplicación de la capa hidrófila de agente de sorción sobre el material de soporte y que además se lograra buena adherencia de la capa, sin mermar sus propiedades cromatográficas ni perturbar las reacciones de prueba usuales con reactivos en parte muy agresivos.

Se ha intentado ya de diversas maneras lo-



5. 10. 15. 20. 25.

grar una hidrofiliación de tales superficies laminares ya de sí hidrófobas; por ejemplo, en la aplicación de capas fotográficas sobre láminas de poliéster. Así, se conoce, por ejemplo, el tratamiento previo de las láminas de poliéster con ácido dicloroacético para lograr una hidrofiliación que permita la aplicación de capas de gelatina. Asimismo se ha descrito ya la asperización de diversas láminas de plástico con ácidos oxidantes (ácido tricloroacético con ácido crómico o con ácido cromosulfónico). Estos procedimientos, sin embargo, son inapropiados como tratamiento previo de las láminas de poliéster que han de servir de material de soporte para las láminas cromatográficas, porque cabe esperar trastornos en las separaciones cromatográficas a causa de las superficies ácidas que de aquel modo se originan.

20. 25.

La hidrofiliación, igualmente conocida, de las láminas de poliéster por aplicación de capas intermedias de polímeros degradados (por ejemplo, poliésteres) que son solubles en los disolventes usuales proporciona una buena base de adhesión, cuya desventaja está constituida, sin embargo, por la solubilidad en algunos disolventes orgánicos, como por ejemplo en los hidrocarburos clorados. Pero precisamente estos disolventes son los que suelen emplearse para eluir en las separaciones cromatográficas. De ahí que en dichas láminas la capa adhesiva emigre en su mayor parte con el

29 DIC



5. eluente hacia dentro de la capa de agente de sorción, de modo que (además de la eventual perturbación de los resultados) la capa de agente de sorción se desfolia de la lámina de soporte después de la cromatografía y hace así difícil o incluso imposible la evaluación de las separaciones logradas.

10. También se han dado a conocer ya láminas en las que la capa de agente de sorción está unida a la lámina de soporte con ayuda de un adhesivo, por ejemplo alcohol polivinílico. Sin embargo, la capacidad de adhesión obtenible con tales adhesivos no es todavía satisfactoria en la práctica, pues las capas de agente de sorción se desprenden con mucha frecuencia. Además de eso, las capas de agente de sorción que contienen alcohol polivinílico presentan la considerable desventaja de que el adhesivo orgánico produce
15. decoloraciones si los cromatogramas se revelan con reactivos de rociado agresivos, por ejemplo ácido sulfúrico concentrado. Tales revelados pertenecen, sin embargo, a los métodos corrientes de las investigaciones cromatográficas.

20. Ahora se ha descubierto que puede obtenerse una base de adhesión para láminas cromatográficas que se adhiere bien a las láminas de soporte y que es en alto grado resistente a los disolventes y por lo tanto químicamente inerte, si se aplica en capa delgada a estas láminas una mezcla de un material sintético termoplástico, insoluble a la
25. temperatura normal en los disolventes orgánicos, y uno de



21 DIC 1951

los agentes de sorción que se emplean de ordinario en la cromatografía y si se calientan brevemente las láminas así recubiertas. El material sintético termoplástico se reblandece o funde y produce un anclaje puntual de la capa de base

5. adhesiva a la lámina de soporte.

Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para el tratamiento previo de láminas destinadas a la aplicación de capas de agente de sorción para la cromatografía, procedimiento que consiste en aplicar por reblandecimiento sobre las láminas una capa delgada de una

10. mezcla de un material sintético termoplástico, insoluble a la temperatura normal en los disolventes orgánicos, y un agente de sorción de los que se emplean de ordinario para la cromatografía. De preferencia, esta mezcla contiene de 10 a 50% de polietileno en polvo. Es conveniente que la

15. mezcla se aplique en forma de una suspensión tenue a las láminas.

Objeto del invento es además una lámina apta para la aplicación de capas de agente de sorción destinadas a la cromatografía, lámina que se caracteriza por contener

20. una capa delgada, aplicada sobre ella por reblandecimiento, de una mezcla a base de un material sintético termoplástico, insoluble a la temperatura normal en los disolventes orgánicos, y un agente de sorción de los que se emplean de ordinario para la cromatografía. De preferencia, la capa aplicada

25. por reblandecimiento contiene de 10 a 50 % de polvo de



polietileno.

Asimismo es objeto del invento una lámina cromatográfica que entre la lámina de soporte y la capa de agente de absorción propiamente activa contiene, aplicada por
5. reblandecimiento sobre la lámina, una capa intermedia constituida por un material sintético termoplástico, insoluble a la temperatura normal en los disolventes orgánicos, y un agente de sorción de los que se emplean de ordinario en la cromatografía.

10. En calidad de materiales sintéticos termoplásticos, prácticamente insolubles a la temperatura normal en los disolventes orgánicos, entran en cuenta preferentemente el polietileno y el polipropileno; pero pueden emplearse también otros materiales sintéticos con las propiedades
15. necesarias, en particular por ejemplo, poliamidas, de preferencia caprolactamos polimerizados. De preferencia estos materiales sintéticos se emplean en forma de polvo relativamente fino. Así, por ejemplo existe en el comercio un polietileno de alta presión, precipitado, con un tamaño granular máximo de 30 micras, el cual es sumamente apropiado
20. para tales fines. En la elección del material sintético termoplástico debe cuidarse de que el punto de reblandecimiento no sea demasiado alto (a ser posible, no superior a 180°), para que el calentamiento necesario, que produce el anclaje de la capa en la lámina de soporte, no perjudique
25.



esta lámina.

- Para mezclar con estos materiales sintéticos termoplásticos que son prácticamente insolubles en los disolventes orgánicos usuales puede recurrirse a todos los
5. agentes de sorción que se emplean de ordinario para separaciones cromatográficas, o sea, por ejemplo, gel de sílice, kieselgur, óxido de aluminio, silicato de magnesio, fosfatos cálcicos y asimismo celulosa y sus derivados.

- Normalmente resultará conveniente emplear,
10. para el tratamiento previo de las láminas, o sea para la preparación de la base adhesiva, el mismo agente de sorción a que ha de recurrirse para la capa de agente de sorción que debe aplicarse más tarde.

- La proporción de mezcla del material sintético
15. termoplástico con el agente de sorción puede variar dentro de límites considerables; pero una proporción demasiado grande del componente hidrófobo (o sea del material sintético termoplástico) es desfavorable por la hidrofación resultante de la base adhesiva. Se logran buenos resultados
20. si la proporción del material sintético termoplástico en la mezcla utilizada para la preparación de la capa intermedia se halla entre 10 y 50%.

- La mezcla de material sintético termoplástico y agente de sorción puede aplicarse a la lámina, de manera
25. ya de sí conocida, antes del reblandecimiento. Así, por ejemplo, esta mezcla puede espolvorearse sobre la lámina, o



- depositarse sobre ella de otro modo, en capa fina y derramable. Sin embargo, se ha revelado sumamente favorable aplicar en forma de una suspensión, de preferencia una suspensión tenue, la mezcla destinada a la preparación de la capa intermedia. Si aquí se elige como agente de suspensión un disolvente orgánico volátil, indiferente y con un punto de ebullición no demasiado elevado, se obtiene, después de la evaporación de este disolvente, una capa tenue y uniforme sobre la lámina. Así, por ejemplo, la preparación de una suspensión de esta índole con empleo de metanol, etanol, isopropanol o acetona, solos o en mezcla con agua, resulta sumamente favorable. Naturalmente que, en principio, esta suspensión tenue puede prepararse también con agua sola; cierto que entonces se producen, en comparación con el empleo de los citados disolventes orgánicos, tiempos de secado más largos, pero en cambio los disolventes orgánicos presentan otras desventajas (costen más altos, combustibilidad), de modo que la elección del agente de suspensión depende de muchos factores.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Si para preparar la suspensión se emplea el agua sola o en parte predominante, es conveniente, para lograr una aplicación uniforme sobre la lámina, añadir una pequeña cantidad de un humectante usual que reduzca la tensión superficial del agua. De preferencia se emplean humectantes que no sean atacados fácilmente por la oxidación, ya que
- 25.

210



las láminas deben someterse más tarde, eventualmente, a reactivos de rociado agresivos, como por ejemplo ácido sulfúrico concentrado. Muy aptos son, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno. Pero por lo demás las cantidades del humectante añadido son tan pequeñas que apenas si tienen importancia las eventuales decoloraciones posteriores por obra de los reactivos de prueba. Normalmente se añade sólo alrededor de 0,1 a 1 %. y de preferencia 0,2 a 0,5 %, de humectante, respecto al agente de sorción empleando para preparar la suspensión.

El reblandecimiento sobre la lámina de la mezclasecada se efectúa por calentamiento a temperaturas de unos 60 a 180°, para lo cual es determinante el punto de reblandecimiento del material sintético termoplástico empleado. Normalmente, las temperaturas de reblandecimiento no son superiores^a a 200°, pues a temperaturas mucho más altas se produce, entre otras cosas, el ataque de las láminas. La actuación del calor debe durar solamente hasta que se haya alcanzado reblandecimiento suficiente. Para ello se necesitan, según la rapidez de calentamiento y el tipo de éste, desde pocos segundos hasta varios minutos. El espesor de la capa de la base adhesiva obtenida es por lo general de 5 a 25 micras. Sobre una lámina tratada previamente según el procedimiento de este invento, puede aplicarse luego cualquier agente de sorción de la manera ordinaria, por ejemplo mo-



21 DIC 1961

5. diante extensión, inmersión, calandrado u otros métodos conocidos. Las capas de agente de absorción, a pesar de la proporción de material sintético hidrófobo contenido en la capa intermedia, se adhieren sorprendentemente de manera perfecta a la lámina tratada previamente según el invento.

10. La composición de las capas de agente de sorción cromatográficamente activas que se aplican a la base adhesiva puede elegirse como se quiera. Así, las capas de agente de sorción pueden contener todas las materias aditivas usuales, por ejemplo adhesivos y aglutinantes para la solidificación de la capa, como almidón, yeso, SiO_2 o Al_2O_3 finamente divididos, montmorillonitas, uno o más polimerizados del grupo constituido por los polimerizados de polivinilo provistos de grupos carboxílicos, y sus sales; poliacrilamida, 15. polimetacrilamida, poliacrilamida y polimetacrilanidas monosustituídas o disustituídas en el amidonitrógeno por grupos alquílicos inferiores, y los copolimerizados y polimerizados mixtos de estos compuestos. Además, pueden incorporarse también los indicadores de fluorescencia inorgánicos 20. y orgánicos contenidos de ordinario en las capas de agente de sorción o, por ejemplo, colorantes reactivos ligados a la celulosa. La base adhesiva obtenida según el invento es apta para todos los agentes de sorción.

25. Las propiedades cromatográficas de una lámina cromatográfica así obtenida están determinadas exclusivamente



- por la capa de agente de sorción. No se ha observado ninguna influencia desventajosa de la base adhesiva de este invento sobre las separaciones cromatográficas. La adherencia de las capas de agente de sorción a las láminas de soporte
5. hidrofiladas es excelente y permite el empleo de todos los disolventes usuales, incluso los hidrocarburos clorados, como eluyente. Además de eso, la base adhesiva no perturba tampoco las reacciones de prueba con reactivos muy agresivos, por ejemplo con ácido sulfúrico concentrado. Las láminas cro-
 10. matográficas según este invento son extraordinariamente resistentes a los esfuerzos mecánicos y no presentan ninguna desfoliación de la capa cromatográfica.

EJEMPLO 1

- Una mezcla de 35 g de gel de sílice para
15. cromatografía (tamaño granular mediano, alrededor de 15 milimicras) y 15 g de un polietileno finamente pulverizado (polietileno de alta presión, precipitado, de tamaño granular medio 15 micras) se sacude con 125 cc de etanol para formar una suspensión tenue y se aplica en capa delgada sobre una
 20. lámina de poliéster (éster de ácido tereftálico y polietilenglicol) de 200 micras de espesor. Después de la evaporación del disolvente, se calienta la lámina durante 20 minutos a temperatura entre 120 y 130°, lo que hace que el polvo de polietileno se reblandezca o funda. Después del enfriamiento,



se obtiene una lámina de poliéster provista de una base adhesiva resistente al frote, de unas 10 micras de espesor y que puede recubrirse de manera conocida con una suspensión acuosa de gel de sílice. El gel de sílice contiene como

5. aglutinante 5 % de una poliacrilamida de peso molecular elevado. El espesor de la capa de gel de sílice es, después del secado, de 100 micras.

La lámina cromatográfica así preparada es muy resistente a los esfuerzos mecánicos de flexión y puede

10. emplearse bien para todas las separaciones cromatográficas usuales, aún con empleo de hidrocarburos clorados como eliente. La visualización de las manchas de las sustancias separadas sobre la lámina es posible también con ácido sulfúrico concentrado, sin que aparezca decoloración de la capa cromato-

15. gráfica.

EJEMPLO 2

Una mezcla de 80 g de óxido de aluminio para cromatografía de capa delgada y 20 g de un polietileno finamente pulverizado (tamaño granular: 5 a 60 micras; en

20. promedio, alrededor de 30 micras) se sacude con 250 cc de agua, con adición de 0,05 g de un humectante del grupo de los alcoholes grasos etoxilados, para formar una suspensión, y se aplica ésta en capa delgada sobre una lámina de poliéster



- de 200 micras de espesor. Después de la evaporación del disolvente, se calienta la lámina durante 20 minutos a 140°. Dejando enfriar, se obtiene una lámina hidrofílica por una cara, con una base adhesiva de unas 15 micras de espesor de capa, sobre la cual puede aplicarse de la manera ordinaria una capa cromatográfica.
- 5.

EJEMPLO 3

- Una mezcla de 80 g de kieselgur para la cromatografía de capa delgada y 20 g de un polietileno finamente pulverizado (tamaño granular, alrededor de 30 micras) se sacude con 300 cc de una mezcla a base de 60 % de agua y 40 % de metanol, para formar una suspensión tenue, y, con ayuda de un aparato extensor, se aplica en capa delgada sobre una lámina de poliéster de 200 micras de espesor.
- 10.
15. Después de la evaporación del disolvente, se calienta la lámina durante 30 minutos a temperatura de 140°. Dejando enfriar, se obtiene una lámina de poliéster provista de una base adhesiva resistente al frote, de unas 20 micras de espesor, a la cual puede aplicarse de manera conocida una capa cromatográfica.
- 20.



EJEMPLO 4

- Una mezcla de 80 g de celulosa microcristalina y 20 g de un polietileno finamente pulverizado (véase el Ejemplo 2) se sacude con 300 cc de agua, con adición de
5. 0,05 g de un humectante no ionógeno del grupo de los alcoholes grasos o toxilados, para formar una suspensión y, con ayuda de un aparato extensor, se aplica en capa tenue sobre una lámina de poliéster de 200 micras de espesor. Después de la evaporación del disolvente, se calienta la
10. lámina durante unos 30 minutos a temperatura de unos 140°. Dejando enfriar, se obtiene una lámina de poliéster provista de base adhesiva resistente al frote y de 20 micras de espesor, a la cual puede aplicarse de manera conocida una capa cromatográfica, preferentemente de celulosa microcristalina.

21 DIC



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente alemana nº 72 137 IXb/42 I, del 22.12.66

5. 1. Procedimiento para el tratamiento previo de láminas destinadas a la aplicación de capas de agente de sorción para la cromatografía, caracterizado por aplicarse por reblandecimiento a las láminas una capa tenue de una mezcla a base de un material sintético termoplástico, insoluble a la temperatura normal en los disolventes orgánicos, y un agente de sorción de los empleados de ordinario para la cromatografía.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la mezcla contiene de 10 a 50 % de polietileno en polvo.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la mezcla se aplica en forma de una suspensión tenue a las láminas.



4. Procedimiento para el tratamiento previo de láminas destinadas a la aplicación de capas de agente de sorción para la cromatografía.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de Diciembre de 1967

p.a.

JAIMESER

a. p.

Enmenda de la Ley de Patentes