



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60265

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 18.I.1967 (P 118 555)

Pierwszeństwo: 20.I.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 30.VI.1970

Kl. 42 1, 3/02

MKP G 01 n, 31/08

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: E. Merck Aktiengesellschaft, Darmstadt (Niemiecka
Republika Federalna)

Srodek sorpcyjny dla chromatografii i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest srodek sorpcyjny dla chromatografii i sposób jego wytwarzania.

Jako środki sorpcyjne dla chromatografii stosuje się w zasadzie żel krzemionkowy, ziemie okrzemkową, tlenek glinowy, krzemiany magnezowe, celulozę, fosforan wapniowy, poliamidy i poliwęglany. Jednakże warstwy tych adsorbentów, naniesione na płyty lub folie, nie mają dostatecznej przyczepności. Są one wrażliwe na naprężenia mechaniczne, a przy zanurzaniu płyt lub folii w rozpuszczalnikach stosowanych do wywoływania, część warstwy znajdująca się w cieczy często łuszczy się, co powoduje, że wywoływanie chromatogramu nie jest zupełne. W związku z tym proponowano stosowanie różnych środków zwiększających przyczepność lub środków wiążących jak na przykład krochmal, gips, karboksymetyloceluloza lub polialkohol winylowy. Wiadomo także, że dodatek silnie rozdrobnionego dwutlenku krzemowego lub tlenku glinowego powoduje zwiększenie przyczepności.

Jednak wszystkie dotychczas znane nieorganiczne środki podwyższania przyczepności są niewystarczające dla sporządzenia warstw sorpcyjnych odpornych na ścieranie, choćby nawet stosować tak duży ich udział, że wyraźnie spada koncentracja środka sorpcyjnego. Zastosowanie gipsu do wytwarzania odpornych na ścieranie warstw sorpcyjnych ma ponadto tę wadę, że trudnorozpuszczalne sole wapniowe i siarczany są zatrzymywane w początkowym punkcie chromatogramu. Wadę stanowi

2

również zachodzące tuż po rozrobieniu twardnienie gipsu, które zmusza do natychmiastowego przerabiania masy. Z tych względów, środki sorpcyjne zawierające gips nie są odpowiednie dla chromatografii substancji organicznych.

Stosowane dotychczas spoiwa organiczne mają tę poważną wadę, że nie są odporne na wszystkie środki wywołujące. W przypadku konieczności natryskiwania odczynnikami agresywnymi, zwłaszcza stężonymi kwasami i następującego po tym ogrzewania warstwa sorpcyjna zabarwia się ciemno, co utrudnia wykrywanie substancji organicznych, a nawet zupełnie je uniemożliwia. Ponadto stosowane dotychczas spoiwa nie nadają warstwom sorpcyjnym dostatecznej odporności na ścieranie i wytrzymałości mechanicznej.

Sporządzenie warstwy sorpcyjnej odpornej na ścieranie ma istotne znaczenie, gdyż umożliwiałoby nakładanie płyt lub folii bezpośrednio na siebie, bez obawy uszkodzenia warstwy sorpcyjnej. Bardzo znacznie ułatwiałoby to składowanie, pakowanie i transport materiałów sorpcyjnych naniesionych na płyty lub folie. Zaleta ta nabiera szczególnego znaczenia, jeśli chodzi o przechowywanie chromatogramów dla celów dokumentacji. Duża wytrzymałość środka adsorpcyjnego jest ważna dla sporządzenia samonośnych warstw adsorpcyjnych, nie mających podkładu.

Stwierdzono, że wymaganiom tym odpowiada srodek sorpcyjny na bazie żelu krzemionkowego,

ziemi krzemkowej, tlenku glinowego, krzemianów magnezu, fosforanu wapniowego, celulozy, poliamidów lub poliwęglanów, zawierający około 0,1–10%, a korzystnie 2–6%, co najmniej jednego polimeru otrzymanego z monomeru o niżej podanym wzorze ogólnym, w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru lub niższe grupy alkilowe, a R_3 oznacza atom wodoru lub grupę metylową.

Dodatek takiego polimeru lub polimerów umożliwia wytwarzanie warstw chromatograficznych bardzo odpornych na naprężenia mechaniczne, dobrze przyczepnych i giętkich. Dodatek ten nie narusza zdolności rozdzielczej środków adsorpcyjnych, a płyty i folie, których warstwy sorpcyjne zawierają środek według wynalazku mogą być transportowane bez stosowania specjalnych pojemników, nałożone bezpośrednio na siebie. Ponadto, przy użyciu wymienionych domieszek daje się wytworzyć środki sorpcyjne tak wytrzymałe, że można je stosować do wytwarzania warstw somonośnych, to jest warstw bez podłoża.

Wymienione spoiwa mają poza tym tę nieoczekiwaną zaletę, że umożliwiają natryskiwanie warstw kwasami, rozcieńczonymi lub stężonymi, na przykład stężonym kwasem siarkowym i następnie ogrzewanie, co nie wpływa na reakcje wykrywania rozdzielanych substancji. Pomimo dodania spoiwa organicznego, warstwy nieorganiczne nie ulegają bowiem zaciemnieniu po spryskaniu kwasami i po ogrzewaniu. Zaleta ta występuje również przy zastosowaniu wielu innych odczynników wykrywających, często stosowanych w chromatografii cienkowarstwowej, jak na przykład kwasu fosforowego, kwasu nadchlorowego, trójtlenku antymonu w lodowatym kwasie octowym, aldehydu anyżowego z kwasem siarkowym, kwasu p-toluenosulfonowego, kwasu fosforowo-molibdenowego, kwasu fosforowo-wolframowego i waniliny w różnych kwasach. Zwłaszcza wykrywanie aminokwasów za pomocą ninhydryny przebiega zaskakująco dobrze przy użyciu środków sorpcyjnych według wynalazku.

Dalsza zaleta wymienionych spoiw polega na tym, że są one nierozpuszczalne, lub trudnorozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.

Do przygotowania środków sorpcyjnych według wynalazku korzystnie jest stosować homopolimery akryloamidu, metakryloamidu albo akryloamidów lub metakryloamidów podstawionych przy azocie amidowym niższymi grupami alkilowymi (metyl, etyl, propyl, butyl, zwłaszcza III-rzęd. butyl). Można również stosować kopolimery tych akryloamidów, na przykład z kwasem akrylowym lub metakrylowym. Korzystnie jest stosować polimery wielkocząsteczkowe. Jeżeli stosuje się polimery o niższym ciężarze cząsteczkowym, to na ogół konieczne jest użycie spoiw o większym stężeniu niż przy zastosowaniu polimerów wielkocząsteczkowych. Do dobrze nadających poliakryloamidów należy na przykład „Cyanamer”, środek chroniony pod tym znakiem towarowym przez American Cyanamide Comp.

Środki te są dostarczane w postaci suchych, białych, podatnych na zrasanie proszków, łatwo rozpuszczalnych w wodzie. Szczególnie dobrze nadają się tu homopolimery o dużym ciężarze cząsteczko-

wym, jak na przykład produkt „Cyanamer P 250”, stanowiący niejonowy, wielkocząsteczkowy homopolimer akryloamidowy o ciężarze cząsteczkowym rzędu 5–6 milionów. Można również stosować kopolimery akryloamidu i kwasu akrylowego znane w handlu pod nazwą na przykład „Cyanamer P 26”. Jest to anionotwórczy, stosunkowo niskocząsteczkowy kopolimer obu tych składników. Zgodnie z wynalazkiem jako dodatki do adsorbentów nadają się również mieszaniny tych produktów.

Jako podkłady dla środków sorpcyjnych według wynalazku mogą być stosowane wszelkie zwykłe podłoża, jak płytki szklane, płytki metalowe, folie metalowe, jak również papier i folie z tworzyw sztucznych. Przy wystarczająco wysokiej zawartości spoiwa (2–10%) środki sorpcyjne według wynalazku uzyskują tak wysoką wytrzymałość, że mogą być stosowane również bez podłoża, na przykład w postaci pałeczek, kolumnienek lub cienkich płytek. Nowe środki sorpcyjne mają jednak również szczególne znaczenie dla chromatografii cienkowarstwowej, ponieważ właśnie w tym przypadku występuje wybitne zapotrzebowanie na warstwy sorpcyjne już wstępnie przygotowane, to znaczy naniesione na folie lub płyty, wysuszone i uczulone, które wykazują dobrą przyczepność i nadają się do magazynowania.

W zasadzie dla nowych środków sorpcyjnych według wynalazku jako podstawowe środki sorpcyjne nadają się wszystkie substancje, które zazwyczaj stosowane są w chromatografii warstwowej, to znaczy zarówno w chromatografii cienkowarstwowej jak i warstwowej chromatografii preparacyjnej. Dobrze na przykład nadają się tu żele krzemionkowe, które są średnio porowate i mają powierzchnię właściwą około 500–600 m²/gr, średnią średnicę porów około 30–50 Å, objętość porów około 0,6–0,9 cm³/g, oraz następujący rozkład uziarnienia w stosunku wagowym: 30μ–2%, 6–30μ–63% i poniżej 6μ–34%.

Jako ziemia krzemkowa, która zgodnie z wynalazkiem może być stosowana do środków sorpcyjnych wchodzi pod uwagę tylko taka, która została wypłukana kwasem solnym i wyżarzona i której uziarnienie wykazuje w stosunku wagowym około 85% ziarn o wielkości 5 do 30μ. Jako krzemian magnezu może być brany pod uwagę tylko taki, który zawiera około 15,5% MgO i około 84% SiO₂ i którego cząstki są mniejsze od 75μ.

Dalej można stosować wszelkie tlenki glinu, które zazwyczaj są stosowane dla celów chromatografii. Mogą tu być stosowane materiały zasadowe, obojętne i kwaśne o następującej korzystnej charakterystyce uziarnienia w stosunku wagowym: powyżej 26μ–2%, 6–26μ–69% i poniżej 6μ–29%.

Spośród fosforanów wapniowych można stosować wszelkie gatunki znajdujące się w handlu w szczególności wytrącane z roztworów. Szczególnie odpowiednie hydroksyapatyty wytwarza się metodą opisaną w Arch. Biochem. Biophys. 1956, 132,65.

Mogą też znaleźć zastosowanie proszki celulozowe, stosowane zwykle dla celów chromatografii. Te proszki mają zwykle pozostałość po prażeniu maksymalnie 0,08% w stosunku wagowym, przeciętny stopień polimeryzacji około 400–500 i średnią dłu-

gość zieren 2—20 mikronów. Również mikrokryształiczne produkty reakcji rozkładu celulozy można brać pod uwagę. Znajdują już one zastosowanie dla celów chromatografii i są dostępne w handlu. To samo dotyczy również poliamidów i poliwęglanów stosowanych jako podstawowe środki sorpcyjne.

Do środków sorpcyjnych według wynalazku można jeszcze, jeżeli jest to pożądane, dodawać inne nieograniczone spoiwa, na przykład najbardziej drobnoziarnisty dwutlenek krzemu o wielkości ziarn 3—30 milimikronów, który można wytworzyć na przykład przez termohydrolizę czterochloru krzemu. Tak rozdrobniony dwutlenek krzemu dodaje się w ilości 2—7%, korzystnie 3—5%. Szczególnie korzystne jest dodawanie drobnoziarnistego dwutlenku krzemu do takich podstawowych środków sorpcyjnych jak żel krzemionkowy, ziemia okrzemkowa i krzemian magnezu.

Jeżeli jako podstawowy środek sorpcyjny stosuje się tlenek glinu, to jako dodatkowego środka zwiększającego przyczepność można użyć najbardziej drobnoziarnistego wodorotlenku glinu. Korzystne jest dodawanie żeli wodorotlenku glinu (alumożeli) otrzymywanych z roztworów soli glinowych przez strącenie zasadami, przefiltrowanie, wypłukanie i ostrożne suszenie. Wielkość ziarna tych żeli jest mniejsza od 1 mikrona i korzystnie wynosi 0,001—0,1 mikrona.

Możliwe jest również dodawanie do środków sorpcyjnych według wynalazku innych spoiw organicznych, na przykład polimerów poliwinylowych, zawierających grupy korboksyłowe, takich jak kwasy poliakrylowe, polimetakrylowe lub kopolimery etylenu i kwasu maleinowego lub ich sole lub sól sodowa karboksymetylo-celulozy. Spoiwa te dodaje się w ilości 0,1—10% wagowych. W celu lepszego rozpoznania materiałów bezbarwnych, ale pochłaniających promieniowanie ultrafioletowe, można dodawać do środków sorpcyjnych według wynalazku substancje fluoryzujące, jak na przykład aktywowany manganem krzemia cynku, wolframan magnezu lub halogenofosforan kadmowy, fosforan wapniowy aktywowany cyną, krzemian wapniowy aktywowany manganem i ołowiem, albo halogenofosforan wapniowy aktywowany antymonem lub antymonem i manganem. Dla materiałów bezbarwnych pochłaniających promieniowanie ultrafioletowe o długości fali poniżej 220 milimikronów można też zastosować organiczny wskaźnik luminescencyjny, jak na przykład sól sodową kwasu 3-hydroksypireno-5, 8, 10-trójsulfonowego, sól sodową kwasu 3,5-dwuhydroksypireno-8,10-dwusulfonowego albo moryne.

Nieograniczone wskaźniki luminescencyjne, przy napromienianiu krótkofalowym światłem ultrafioletowym (254 milimikronów) substancji pochłaniających średni zakres promieniowania ultrafioletowego od 230 milimikronów, powodują spadek intensywności luminescencji lub jej wygaszanie tak, że pasma adsorbatu odcinają się ostro od powierzchni fluoryzującej.

Organiczne wskaźniki luminescencyjne powodują zwiększanie intensywności luminescencji pasm adsorbatu przy działaniu długofalowym światłem ul-

trafioletowym (366 milimikronów) tak, że odcinają się one jasno od powierzchni fluoryzującej.

Dla wytworzenia środków sorpcyjnych według wynalazku miesza się starannie spoiwa z podstawowymi środkami sorpcyjnymi w zawieszynie wodnej, na przykład przez wstrząsanie lub mieszanie. Wodę dodaje się albo do suchej mieszaniny obu składników (podstawowy środek sorpcyjny i domieszka), albo wodną zawieszinę jednego składnika dodaje się do suchego składnika drugiego. Jeżeli najpierw miesza się oba składniki środka sorpcyjnego w postaci sproszkowanej, a dopiero potem dodaje wody koniecznej do przygotowania zawiesziny, wówczas należy zwracać uwagę, aby nastąpiło dokładne rozpuszczenie spoiwa i gruntowne wymieszanie. Otrzymane w ten sposób środki sorpcyjne nanosi się następnie na podłoże, albo formuje w żadaną postać i zwykłym sposobem suszy i uaktywnia.

Przykład I. Do 30 g żelu krzemiankowego dodaje się 100 ml 0,65%-owego wodnego roztworu Cyanameru P 250, to jest wielkocząsteczkowego, niejonotwórczego homopolimeru poliakryloamidowego produkcji American Cyanamid Company. Dodatek poliakryloamidu wynosi około 2% w przeliczeniu na zastosowaną ilość żelu krzemionkowego. Po dokładnym wytrząsaniu otrzymuje się masę o niskiej lepkości, nadającą się do malowania pędzlem. Masę tę nanosi się znanym sposobem za pomocą liniału malarskiego na folię z tworzywa sztucznego (folia poliestrowa) oczyszczoną uprzednio alkoholem etylowym i wytwarza warstwę o grubości 250 mikronów. Po wysuszeniu otrzymuje się folię chromatograficzną, której warstwa aktywna odznacza się dobrą odpornością na ścieranie.

Przy użyciu tej folii rozdziela się mieszaniny aminokwasów w roztworze o układzie: alkohol butylowy (kwas octowy lodowaty (woda) 40:40:20). Wykrywanie tych substancji dokonuje się znanym sposobem przez napylenie ninhydryny.

W analogiczny sposób wykonuje się warstwę, zawierającą 4% poliakryloamidu.

Przykład II. Do 30 g żelu krzemionkowego dodaje się 100 ml 2%-go wodnego roztworu Cyanameru P 36 (anionotwórczy, małowcząsteczkowy kopolimer akryloamidu i kwasu akrylowego produkcji American Cyanamid Company). Udział spoiwa wynosi około 6%. Postępując w sposób opisany w przykładzie I pokrywa się otrzymanym produktem folię polichloru winylu.

Otrzymana tym sposobem folia chromatograficzna umożliwia dobre rozdzielanie.

Przykład III. Do 30 g żelu krzemiankowego dodaje się 100 ml 3%-go wodnego roztworu Cyanameru P 26 (anionotwórczy, stosunkowo niewielkocząsteczkowy kopolimer akryloamidu i kwasu akrylowego, produkcji American Cyanamid Company). Udział spoiwa wynosi przy tym około 10%, w odniesieniu do ilości użytego żelu krzemionkowego. Postępując w sposób opisany w przykładzie I wytwarza się powłokę o grubości 500 mikronów na płycie szklanej. Otrzymuje się płytę chromatograficzną o dobrej odporności na zmywanie, za pomocą której można dobrze rozdzielać aminokwasy

z takimi samymi upłynniaczami jak w przykładzie I. Wykrywanie substancji dokonuje się za pomocą ninhydryny.

Przykład IV. Do 30 g żelu krzemionkowego dodaje się 100 ml 3%-go wodnego roztworu Cyanameru P 250, wielkocząsteczkowego, niejonotwórczego homopolimeru poliakrylamidu, produkcji American Cyanamid Company, co odpowiada około 10% w odniesieniu do ilości użytego żelu krzemionkowego. Otrzymuje się pastę o dużej lepkości. Pastę tę miesza się dokładnie z 20 ml wody, w celu zwiększenia podatności na nakładanie pędzlem i nanosi płytke na szklaną, tworząc warstwę o grubości 500 mikronów. Otrzymuje się płytke chromatograficzną o wybitnej odporności na ścieranie, za pomocą której można przeprowadzać dobre rozdzielanie.

Przykład V. 1,5 g Cyanameru P 250, w postaci sproszkowanej, wysokocząsteczkowego, niejonotwórczego homopolimeru poliarylamidu, produkcji American Cyanamid Company, miesza się gruntownie w młynie kulowym z 30 g żelu krzemionkowego. Otrzymaną sproszkowaną mieszaninę wstrząsa się, a następnie zarabia z 100 ml wody, aż powstanie jednorodna, umiarkowanie lepka masa.

Następnie zwykłym sposobem, za pomocą przyrządu do nakładania powłok nanosi się warstwę adsorpcyjną o grubości 250 mikronów na folię poliestrową, potraktowaną uprzednio alkoholem etylowym.

Przykład VI. Do 100 g tlenku glinowego dodaje się mieszając 125 ml 2%-owego roztworu Cyanameru P 250 i 40 ml wody, co odpowiada udziałowi spoiwa około 2,5%. Po dokładnym wymieszaniu nanosi się masę na płytke szklaną, tworząc warstwę o grubości 250 mikronów. Po wysuszeniu uzyskuje się płytke chromatograficzną o odpornej na ścieranie warstwie aktywnej.

Przykład VII. Do 100 g tlenku glinowego, zawierającego krzemian cynku aktywowany manganem jako wskaźnik luminescencyjny, dodaje się mieszając 125 g 2%-owego Cyanameru P 250 z 40 ml wody i gruntownie mieszać.

Dodatek poliakrylamidu w przeliczeniu na tlenek glinowy wynosi przy tym 2,5%. Przy użyciu przyrządu do nanoszenia powłok, nanosi się otrzymaną, umiarkowanie lepka masę na folię poliestrową tworząc warstwę o grubości 100 mikronów.

Przykład VIII. Do 35 g żelu krzemionkowego z dodatkiem silnie rozdrobnionego SiO_2 dodaje się w moździerzu 60 ml 2%-owego roztworu Cyanameru P 250, co odpowiadało około 3,4% poliakrylamidu. Po dłuższym wygniataniu otrzymuje się wysokolepką pastę, którą za pomocą dyszy można wytłaczać w cienkie pasma. Po wysuszeniu otrzymuje się cienką, mechanicznie odporną pałeczkę materiału adsorpcyjnego. Pałeczkę tę stosuje się do badań chromatograficznych, które tym razem przeprowadza się za pomocą kolumny chromatograficznej napełnionej żelem krzemionkowym.

Ze względu na zastosowanie samonośnego środka adsorpcyjnego zbudny jest tu nakład pracy konieczny dla przygotowania kolumny chromatograficznej. Wykrywanie rozdzielanych substancji można

dokonać przez zastosowanie bezpodkładowego, wzmocnionego środka adsorpcyjnego, zaraz po wywołaniu chromatograficznym, na przykład przez napylenie odczynnikami. Poza tym strefy rozdzielonych substancji można w prosty sposób przez podział mechaniczny wykorzystać dla dalszej przeróbki, na przykład dla eluowania.

Przykład IX. 50 g żelu krzemionkowego miesza się z 250 ml 1%-owego wodnego roztworu wysokocząsteczkowego, niejonotwórczego kopolimeru amidu akrylowego i amidu 1,1-dwumetyloetylowego (stosunek monomerów około 3:1). Dodatek kopolimeru akryloamidowego w przeliczeniu na zastosowany żel krzemionkowy wynosi około 5%. Po gruntownym wytrząsaniu pozostawia się zawiesinę w kąpielii wodnej w celu usunięcia zawartych w niej pęcherzyków powietrza, jeszcze raz miesza i za pomocą liniału powłokowego nakłada w znany sposób warstwę o grubości 250 mikronów na płytke szklaną, oczyszczoną uprzednio alkoholem etylowym. Po wysuszeniu otrzymuje się cienkowarstwową płytke chromatograficzną o wzmocnionej warstwie czulej.

Przykład X. 80 g 2%-owego wodnego roztworu akryloamidowego z wysokocząsteczkowego homopolimeru akryloamidowego („Cyanamer P 250” produkcji American Cyanamid Company) zmieszano z 80 g 2%-go wodnego roztworu wysokopolimerowego kopolimeru z akryloamidem i akryloamidem 1,1-dwumetyloetylowego (stosunek monomerów około 3:1). Po domieszaniu 50 g żelu krzemionkowego otrzymuje się zawiesinę żelu krzemionkowego dającą się nakładać pędzlem. Dodatek spoiwa w odniesieniu do użytego żelu krzemionkowego wynosi przy tym około 5%. Mieszaninę nanosi się za pomocą odpowiedniego przyrządu do nanoszenia powłok na folię poliestrową tak, że po wysuszeniu powstaje warstwa o grubości 120 mikronów. Za pomocą otrzymanej w ten sposób mechanicznie odpornej, cienkowarstwowej folii chromatograficznej o dobrej odporności na ścieranie, można przeprowadzać rozdzielanie analityczne, przy czym do wykrywania można stosować stężony kwas siarkowy.

Przykład XI. 50 g sproszkowanego żelu krzemionkowego zawierającego 2% soli sodowej kwasu poliakrylowego, poddaje się wstrząsaniu z 80 g wody, po czym dodaje się 50 g 2%-owego wodnego roztworu „Cyanameru P 250”, wysokocząsteczkowego, niejonotwórczego homopolimeru poliakrylamidu produkcji American Cyanamid Company. Po gruntownym wytrząsaniu otrzymuje się masę dającą się nakładać. Masę tę nakłada się na płytke szklaną, wytwarzając warstwę o grubości 250 mikronów. Po wysuszeniu uzyskuje się płytke chromatograficzną o bardzo dobrej odporności na ścieranie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek sorpcyjny dla chromatografii na bazie żelu krzemionkowego, ziemi okrzemkowej, tlenku glinowego, krzemianów magnezu, fosforanu wapniowego, celulozy, poliamidów lub poliwęglanów, zna-

mienny tym, że zawiera 0,1—10%, korzystnie 2—6% co najmniej jednego polimeru otrzymanego z monomeru o niżej podanym wzorze ogólnym, w którym R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru lub niższe grupy alkilowe, a R_3 atom wodoru lub grupę metylową.

2. Środek sorpcyjny według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowo 0,1—10% innego spoiwa

organicznego, zwłaszcza polimeru winylowego mającego grupy karboksylowe, takiego jak kwas poliakrylowy, kwas polimetakrylowy lub kopolimer etylenu i kwasu maleinowego.

3. Sposób wytwarzania środka sorpcyjnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że spoiwa miesza się w obecności wody bardzo starannie ze środkami sorpcyjnymi, a następnie suszy.

