

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 931 423**

51 Int. Cl.:

A01N 33/02	(2006.01) B01J 20/28	(2006.01)
A01N 61/00	(2006.01)	
A01P 1/00	(2006.01)	
C02F 1/50	(2006.01)	
C02F 1/28	(2006.01)	
C02F 1/00	(2006.01)	
B01J 20/26	(2006.01)	
B01D 27/00	(2006.01)	
B01D 39/04	(2006.01)	
B01J 20/30	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2018 PCT/EP2018/070866**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2019 WO19025488**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2018 E 18750158 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2022 EP 3661364**

54 Título: **Eliminación de las bacterias del agua potable mediante filtración**

30 Prioridad:

01.08.2017 DE 102017007273

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2022

73 Titular/es:

**INSTRUCTION GMBH (100.0%)
Carl-Friedrich-Gauß-Ring 5
69124 Heidelberg, DE**

72 Inventor/es:

**WELTER, MARTIN;
MEYER, CHRISTIAN y
LUNGFIEL, KRISTIAN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 931 423 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

Eliminación de las bacterias del agua potable mediante filtración

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de partículas porosas biocidas de un polímero reticulado, y a las propias partículas porosas que son producibles mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Además, la presente invención también se refiere a partículas porosas de un polímero que contiene un grupo amino (poliamina) con un factor de hinchamiento relativamente bajo. Las partículas porosas de acuerdo con la invención se utilizan para eliminar las impurezas biológicas del agua y para unir los iones que contienen metales de las soluciones. La presente invención también se refiere a un cartucho filtrante que contiene partículas porosas de un polímero reticulado de acuerdo con la invención.

La contaminación biológica del agua potable es un problema bien conocido y particularmente crítico en las regiones más cálidas del mundo. Los pozos también se contaminan con bacterias y gérmenes tras las catástrofes naturales. La contaminación se suele contrarrestar con la adición de hipoclorito, que reduce considerablemente la calidad del agua. Las alternativas son el ion ozono, la irradiación UV, la filtración por membrana y otras similares. Estos procedimientos son a veces muy intensivos en energía (alta presión) y costosos, requieren el uso de productos químicos o reducen la calidad del agua en otros aspectos, por ejemplo debido a un considerable sabor a cloro. Puede ser necesario hervir el agua o filtrarla a través de carbón activado para eliminar el cloro. Repetidamente existen sospechas de que los sistemas de purificación de agua más modernos, como los sistemas de ablandamiento y los dispensadores de agua con y sin módulos de purificación, están contaminados y deben limpiarse cuidadosamente. Las piscinas que no cloran el agua y utilizan etapas de depuración biológica suelen tener problemas de contaminación bacteriana en los meses más cálidos. En los hogares con depósito de agua caliente, éste debe mantenerse siempre por encima de una determinada temperatura alta para contrarrestar la contaminación por listeria. Las plantas con circuitos de agua cerrados también requieren procedimientos de desinfección para mantener la calidad del agua, por ejemplo en los circuitos de agua industrial (de refrigeración).

La eliminación de los iones metálicos indeseables, especialmente los iones de metales pesados del agua potable, también es importante en este contexto.

Los documentos WO 2017/089523 y WO 2016/030021 desvelan un sorbente para eliminar iones metálicos e iones de metales pesados del agua, así como un procedimiento de fabricación de dicho sorbente. Sin embargo, los materiales desvelados en estas impresiones sólo tienen un bajo efecto biocida. Esto se refleja en la formación de biopelículas en la superficie de estos materiales, lo que, por un lado, conduce a una disminución de la capacidad de unión de los metales y, por otro, sólo es condicionalmente adecuado para la eliminación de contaminantes biológicos.

Por lo tanto, el objetivo de la invención era proporcionar un sorbente mejorado que no tuviera estas desventajas.

El objetivo se logró mediante un procedimiento para la preparación de partículas biocidas y porosas de una poliamina reticulada que comprende las siguientes etapas:

(a) Proporcionar una suspensión acuosa que comprenda una poliamina, un reticulante y un material de soporte inorgánico poroso en forma de partículas en un mezclador a una temperatura inferior o igual a 10°C para revestir el material de soporte inorgánico con la poliamina;

(b) Reticular la poliamina en los poros del material de soporte inorgánico y eliminar simultáneamente el agua;

(c) Disolver el material de soporte inorgánico para obtener las partículas porosas biocidas a partir de una poliamina reticulada; en el que el material de soporte inorgánico poroso es un material que puede disolverse en condiciones alcalinas acuosas a un pH > 10.

Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, las etapas (a) y (b) se repiten al menos una vez.

Sorprendentemente, se encontró que, por un lado, este procedimiento puede proporcionar un procedimiento de fabricación menos costoso para el sorbente en comparación con el estado de la técnica. Además, el sorbente producido de este modo no tiende a formar biopelículas y muestra un efecto biocida muy elevado contra bacterias, gérmenes, levaduras, hongos y virus.

De acuerdo con la invención, las partículas porosas de un polímero reticulado también pueden denominarse sorbentes en el sentido mencionado anteriormente. Además, los términos poliamina y polímero se utilizan aquí como sinónimos.

De acuerdo con la invención, el revestimiento y la reticulación se realizan preferentemente en un reactor agitado, por ejemplo un mezclador Lödige. Esto tiene la ventaja, en comparación con la reticulación en suspensión, de que la reticulación puede realizarse simplemente en los poros del polímero ya parcialmente reticulado y en agua no crítica. En este procedimiento, la temperatura en la etapa (b) se incrementa en contraste con el revestimiento de la etapa

(a). En este caso, la reticulación se produce casi predominantemente en los poros del material de soporte poroso y, al mismo tiempo, el agua del disolvente se elimina durante la reticulación, de modo que la etapa (a) y, en consecuencia, la etapa (b) pueden repetirse en el mismo aparato. Las etapas (a) y (b) pueden repetirse hasta conseguir el grado de revestimiento y la densidad de grupos aminos deseados. Es preferente revestir y reticular al menos dos veces, pero también es posible revestir y reticular tres, cuatro o más veces. Lo más preferente es dos veces. Preferentemente, al final del revestimiento y la reticulación, es decir, antes de la etapa c), se eleva la temperatura a unos 60 °C durante aproximadamente 1 hora y se mantiene.

En particular, es preferente que el sorbente sea reticulado posteriormente antes de la etapa (c). Preferentemente se hace con epíclorhidrina y diaminoetileno a una temperatura de 80-90 °C, preferentemente 85 °C.

De acuerdo con otra realización de la invención, la poliamina se utiliza en el estado no desalinizado. La hidrólisis de la polivinilformamida accesible por la polimerización con una solución de hidróxido de sodio y el posterior embotamiento con ácido clorhídrico produce sal común y formiato de sodio. La desalinización de la solución polimérica se realiza mediante filtración por membrana, donde el polímero queda retenido mientras las sales penetran a través de la capa de la membrana. La filtración por membrana se continúa hasta que el contenido de sal de acuerdo con el residuo de ceniza sea inferior al 1% del peso inicial (1% del contenido de polímero).

Antes se habla de polímero no desalinizado o parcialmente desalinizado, después se habla de un polímero desalinizado.

Esto ahorra una etapa más de limpieza. Aunque esto puede requerir una etapa de lavado adicional después de la etapa a), el uso de un polímero no desalinizado puede reducir drásticamente el costo de producción del polímero de revestimiento (por ejemplo, PVA). Esto hace que el procedimiento sea más económico en general.

Mediante la adición simultánea de un reticulante a una suspensión de un polímero orgánico a bajas temperaturas inferiores o iguales a 10 °C durante el revestimiento (etapa (a)), se forma lentamente un hidrogel directamente en los poros del soporte y el polímero se inmoviliza directamente. Cuando se utiliza un polímero no desalinizado, las sales producidas durante la hidrólisis pueden lavarse simplemente con agua. Además, la reticulación posterior como resultado de la reticulación previa durante el revestimiento, por ejemplo o preferentemente con epíclorhidrina y diaminoetileno, puede realizarse en suspensión acuosa y no tiene que llevarse a cabo en un lecho fluidizado, como ha sido el caso en la técnica anterior. Esto conduce a una considerable simplificación del procedimiento. Cuando se utiliza epíclorhidrina, la realización de la reticulación en suspensión acuosa tiene la ventaja adicional de que la epíclorhidrina no reaccionada se hidroliza simplemente con la solución de hidróxido de sodio y, por lo tanto, se vuelve inocua o se convierte en sustancias inocuas (glicerol).

Otra ventaja es que la accesibilidad y capacidad del hidrogel para los iones metálicos se incrementa aún más al disolver el soporte de gel de sílice en la etapa c).

El material de soporte inorgánico poroso en forma de partículas es preferentemente un material de soporte mesoporoso o macroporoso. El tamaño medio de los poros del material de soporte poroso está preferentemente en el intervalo de 6 nm a 400 nm, más preferentemente en el intervalo de 8 a 300 nm y más preferentemente en el intervalo de 10 a 150 nm. Para aplicaciones industriales, también es preferente un intervalo de tamaño de partícula de 100 a 3000 nm. Es preferente además que el material de soporte poroso tenga un volumen de poros en el intervalo de 30% en volumen a 90% en volumen, más preferentemente de 40% a 80% en volumen, y más preferentemente de 60% a 70% en volumen, cada uno en base al volumen total del material de soporte poroso. El tamaño medio de los poros y el volumen de los poros del material de soporte poroso pueden determinarse por el procedimiento de llenado de poros con mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133.

De acuerdo con la invención, el material inorgánico poroso es uno que puede disolverse en condiciones alcalinas acuosas a un pH superior a 10, más preferentemente a un pH superior a 11 y más preferentemente a un pH superior a 12. En otras palabras, la etapa (c) de disolver el material de soporte inorgánico para obtener las partículas porosas de un polímero reticulado tiene lugar en dichas condiciones alcalinas acuosas. El material inorgánico poroso es preferentemente uno a base de o compuesto por dióxido de silicio o gel de sílice.

El material de soporte inorgánico poroso es preferentemente un material particulado que tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 µm a 2000 µm, más preferentemente en el intervalo de 10 µm a 1000 µm. La forma de las partículas puede ser esférica, en forma de barra, lenticular, en forma de dona, elíptica o irregular, siendo preferentes las partículas esféricas.

La cantidad de poliamina usada en la etapa (a) oscila entre el 5% y el 50% en peso, más preferentemente entre el 10% y el 45% en peso, y aún más preferentemente entre el 20% y el 40% en peso, cada uno de ellos en base al peso del material de soporte inorgánico poroso sin poliamina.

La aplicación de la poliamina al material de soporte inorgánico poroso en forma de partículas en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo por varios procedimientos, tales como procedimientos de impregnación o por el procedimiento de llenado de poros, siendo preferente el procedimiento de llenado de poros. El procedimiento de llenado de poros tiene la ventaja sobre los procedimientos de impregnación

convencionales de que se puede aplicar una mayor cantidad total de polímero disuelto al material de soporte inorgánico poroso en una sola etapa, lo que aumenta la capacidad de adhesión y simplifica el procedimiento convencional.

En todos los procedimientos imaginables de la etapa (a), el polímero debe disolverse en un disolvente. El disolvente usado para el polímero aplicado en la etapa (a) es preferentemente uno en el que el polímero es soluble. La concentración del polímero para su aplicación al material de soporte inorgánico poroso está preferentemente en el intervalo de 5 g/L a 200 g/L, más preferentemente en el intervalo de 10 g/L a 180 g/L, más preferentemente en el intervalo de 30 a 160 g/L.

El procedimiento de llenado de poros se entiende generalmente como un procedimiento de revestimiento especial en el que una solución que contiene el polímero a aplicar se aplica al material de soporte inorgánico poroso en la cantidad correspondiente al volumen total de los poros del material de soporte poroso. El volumen total de poros [V] del material de soporte inorgánico poroso puede determinarse mediante la capacidad de absorción de disolventes (CTE) del material de soporte inorgánico poroso. Asimismo, se puede determinar el volumen de poros relativo [% en volumen]. Se trata en cada caso del volumen de los poros libremente accesibles del material de soporte, ya que sólo éste puede ser determinado por la capacidad de retención del disolvente. La capacidad de retención de disolvente indica el volumen de disolvente necesario para llenar completamente el espacio de los poros de un gramo de sorbente seco (preferentemente de fase estacionaria). El agua pura o los medios acuosos, así como los disolventes orgánicos de alta polaridad, como la dimetilformamida, pueden servir aquí como disolventes. Si el sorbente aumenta su volumen durante la humectación (hinchazón), se registra automáticamente la cantidad de disolvente utilizada para ello. Para medir el ETC, se humedece una cantidad exactamente pesada del material inorgánico poroso de soporte con un exceso de disolvente bien humedecido y se elimina el exceso de disolvente del volumen de grano intermedio en una centrifugadora por rotación. El disolvente dentro de los poros del sorbente permanece en los poros debido a las fuerzas capilares. La masa del disolvente retenido se determina por pesaje y se convierte en volumen mediante la densidad del disolvente. El CTE de un sorbente se indica como volumen por gramo de sorbente seco (ml/g).

Durante la reticulación en la etapa (b), el disolvente se elimina secando el material a temperaturas en el intervalo de 40°C a 100°C, más preferentemente en el intervalo de 50°C a 90°C, y más preferentemente en el intervalo de 50°C a 75°C. En particular, el secado se lleva a cabo a una presión del orden de 0,01 a 1 bar, más preferentemente a una presión del orden de 0,01 a 0,5 bar.

La reticulación de la poliamina en los poros del material de soporte inorgánico en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente de manera que el grado de reticulación de la poliamina sea al menos del 10%, en base al número total de grupos reticulables de la poliamina. El grado de reticulación puede ajustarse mediante la correspondiente cantidad deseada de agente reticulante. Se supone que el 100 mol% del agente de reticulación reacciona y forma enlaces cruzados. Esto puede verificarse mediante procedimientos analíticos como la espectroscopia MAS-NMR y la determinación cuantitativa de la cantidad de agente reticulante en relación con la cantidad de polímero utilizado. Este procedimiento es el preferente de acuerdo con la invención. Sin embargo, el grado de reticulación también puede determinarse mediante espectroscopia IR relacionada, por ejemplo, con las vibraciones C-O-C u OH utilizando una curva de calibración. Ambos procedimientos son procedimientos analíticos estándar para un profesional de este campo. El grado máximo de reticulación es preferentemente del 60 %, más preferentemente del 50 % y más preferentemente del 40 %. Si el grado de reticulación está por encima del límite superior especificado, el revestimiento de poliamina no es suficientemente flexible. Si el grado de reticulación es inferior al límite inferior especificado, las partículas porosas de poliamina reticulada resultantes no son lo suficientemente rígidas para ser utilizadas, por ejemplo, como partículas de una fase cromatográfica o en un cartucho de purificación de agua, donde a veces se aplican presiones más altas. Si las partículas porosas resultantes de la poliamina reticulada se utilizan directamente como material para una fase cromatográfica, el grado de reticulación de la poliamina es preferentemente de al menos el 20 %.

El agente reticulante utilizado para la reticulación tiene preferentemente dos, tres o más grupos funcionales, a través de cuya unión a la poliamina tiene lugar la reticulación. El agente reticulante utilizado para reticular la poliamina aplicada en la etapa b) se selecciona preferentemente del grupo formado por los ácidos dicarboxílicos, los ácidos tricarboxílicos, la urea, los bis-epóxidos o los tris-epóxidos, los diisocianatos o los trisocianatos, los dihaloalquilos o los trihaloalquilos y los haloepóxidos, con ácidos dicarboxílicos. Son preferentes los bis-epóxidos y haloepóxidos, como el ácido tereftálico, el ácido bifenilicarboxílico, el éter diglicidílico de etilenglicol (EGDGE), el 1,12-bis-(5-norborneno-2,3-dicarboximido)decanedicarboxílico y epíclorhidrina, siendo más preferentes el éter diglicidílico de etilenglicol, el ácido 1,12-bis(5-norborneno-2,3-dicarboximido)decanedicarboxílico y la epíclorhidrina. En una realización de la presente invención, el agente reticulante es preferentemente una molécula lineal que tiene una longitud de entre 3 y 20 átomos.

La poliamina utilizada en la etapa (a) tiene preferentemente un grupo amino por unidad de repetición. Una unidad repetitiva es la unidad más pequeña de un polímero que se repite a intervalos periódicos a lo largo de la cadena polimérica. Las poliaminas son preferentemente polímeros que tienen grupos amino primarios y/o secundarios. Puede ser un polímero de las mismas unidades de repetición, pero también puede ser un copolímero, teniendo

preferentemente como comonómeros monómeros simples de alqueno o monómeros polares e inertes como la vinilpirrolidona.

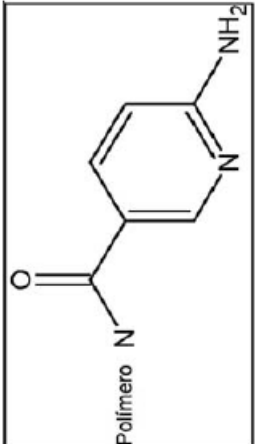
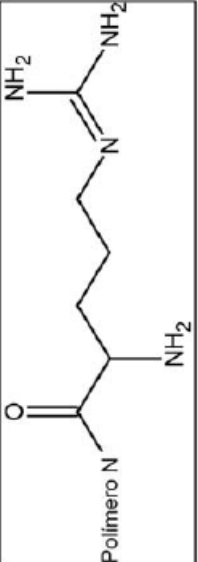
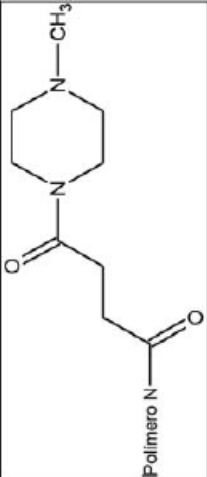
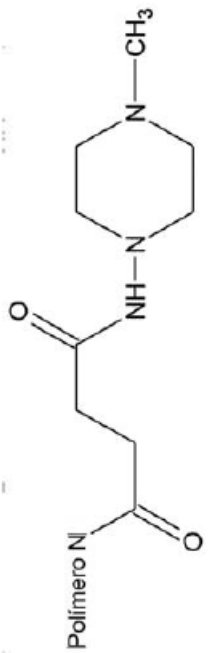
5 Entre los ejemplos de poliaminas se encuentran los siguientes: Poliaminas, como cualquier polialquilamina, por ejemplo, polivinilamina, polialquilamina, polietilenimina y polilisina, etc. Entre ellas, se prefieren las polialquilaminas, siendo aún más preferentes la polivinilamina y la polialilamina, siendo particularmente preferente la polivinilamina.

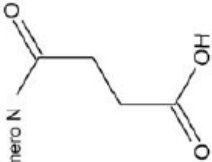
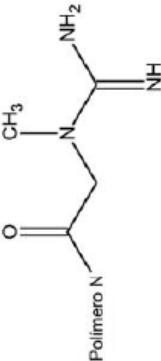
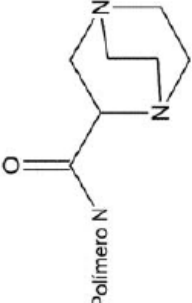

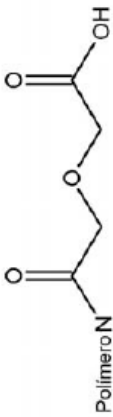
El peso molecular preferente de la poliamina utilizada en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención está preferentemente en el intervalo de 5.000 a 50.000 g/mol, lo que se aplica en particular a la polivinilamina indicada.

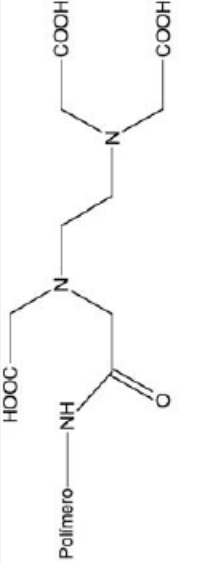
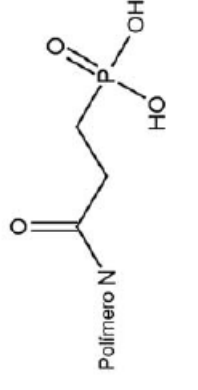
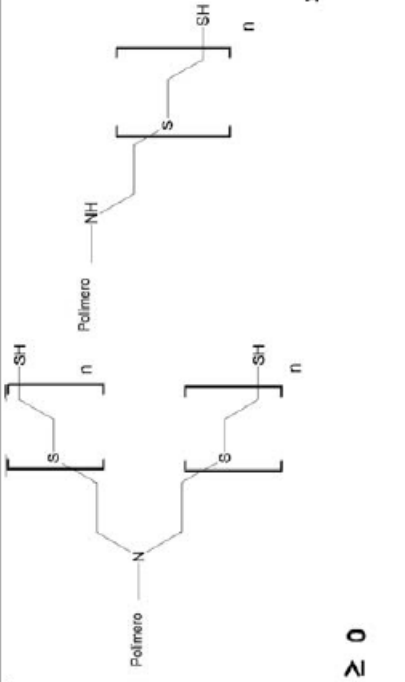
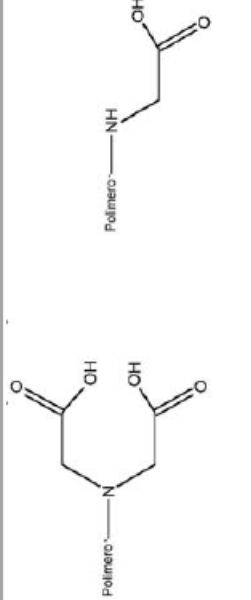
10 Por disolución del material de soporte inorgánico en la etapa (c) se entiende que el material de soporte inorgánico se retira de las partículas compuestas de material de soporte inorgánico poroso y la poliamina aplicada obtenida después de la etapa (b). La etapa (c) de disolución del material de soporte inorgánico para obtener las partículas porosas de un polímero reticulado se realiza preferentemente en una solución acuosa alcalina que tiene un pH superior a 10, más preferentemente un pH superior a 11, incluso más preferentemente un pH superior a 12. En este caso, se utiliza preferentemente un hidróxido alcalino, más preferentemente hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, incluso más preferentemente hidróxido de sodio, como base. Es preferente que la concentración del hidróxido de álcali en la solución acuosa sea al menos del 10% en peso, incluso más preferentemente del 25% en peso, en base al peso total de la solución. En la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención, las partículas obtenidas en la etapa (b) se ponen en contacto con la correspondiente solución alcalina acuosa durante varias horas. Posteriormente, el material de soporte inorgánico disuelto se lava con agua de las partículas porosas del polímero reticulado hasta que el material de soporte inorgánico ya no está contenido en el producto. Esto tiene la ventaja de que cuando las partículas porosas de un polímero reticulado producido de acuerdo con la invención se utilizan, por ejemplo, como material de unión para los metales, estos últimos se componen únicamente de material orgánico y, por lo tanto, pueden incinerarse completamente o sin residuos mientras se conservan o recuperan los metales.

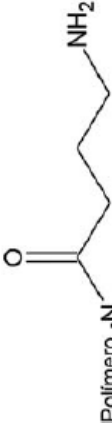

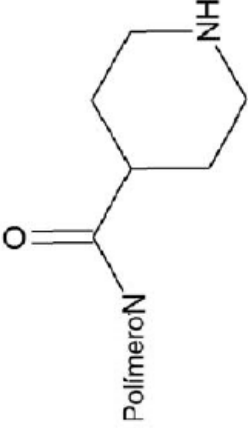
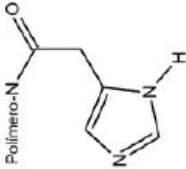
25 Además, la poliamina reticulada puede ser derivatizada en sus grupos laterales después de la etapa (c). Preferentemente, un residuo orgánico está unido al polímero. Este radical puede ser cualquier radical concebible, como un grupo alifático y aromático, que también puede tener heteroátomos. Estos grupos también pueden ser sustituidos con radicales aniónicos o catiónicos o con radicales protonables o desprotonables. Cuando la poliamina porosa reticulada obtenida por el procedimiento de la invención se utiliza para unir metales a partir de soluciones, el grupo con el que se derivan los grupos colgantes del polímero es un grupo que tiene la propiedad de una base de Lewis. Se entiende por radical orgánico que tiene la propiedad de una base de Lewis, en particular, los radicales que forman un enlace complejo con el metal a unir. Los residuos orgánicos que tienen una base Lewis son, por ejemplo, los que tienen heteroátomos con pares de electrones libres, como N, O, P, As o S.

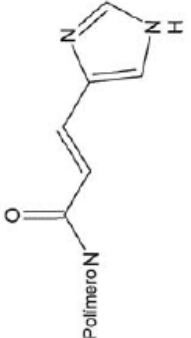
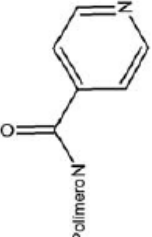
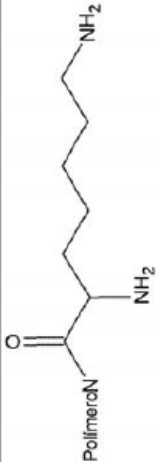
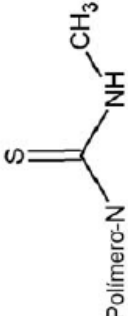
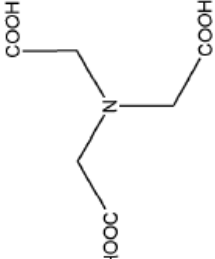
35 Los residuos orgánicos preferentes para la derivatización del polímero son los ligandos que se muestran a continuación:

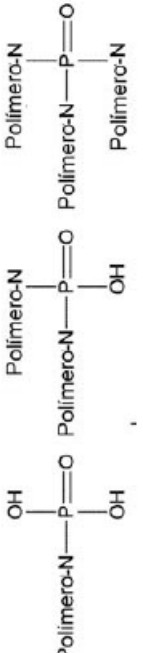
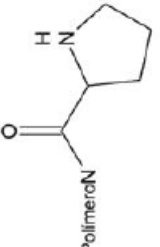
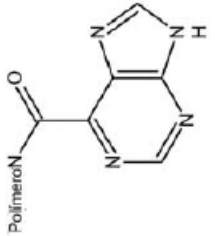
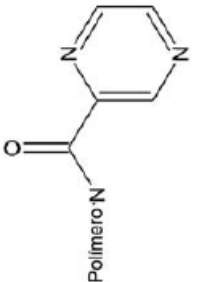
Nombre	Estructura del ligando en el polímero
Grupos de ácido 6-aminonicotínico	
Grupos de arginina	
Ácido succínico-N-metil-piperazina	
Grupos de ácido 4-[(4-aminopiperazin-1-il)amino]-4-oxobutánico	

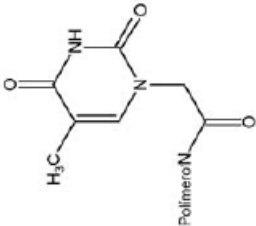
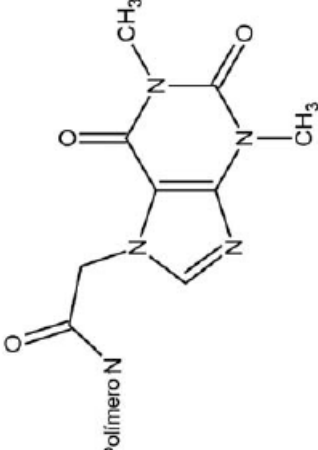
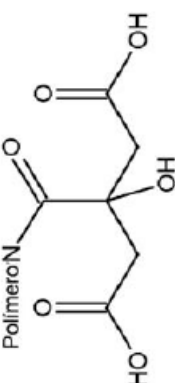
Nombre	Estructura del ligando en el polímero
Grupos de ácido succínico	 <p>Polímero N</p>
Creación de creatina	 <p>Polímero N</p>
Ácido diaminobis(ciclooctanocarboxílico)	 <p>Polímero N</p>
Dietilentriamina	 <p>Polímero N</p>
Grupos de ácido diglicólico	 <p>Polímero N</p>

Nombre	Estructura del ligando en el polímero
Grupos de ácido etilendiaminotetraacético La unión puede tener lugar con 1-4 grupos de ácido	
Grupo etilfosfonilcarbonilo	
Grupos N-etanolol	
Grupos de ácido N,N-dietanoico El ácido cloroacético puede mono o di-sustituir al grupo amino (EtSr)	

Nombre	Estructura del ligando en el polímero
grupos de ácido 4-aminobutírico	 <p>Polímero-N</p>
Grupos de ácido glutárico	 <p>PolímeroN</p>
Grupos de ácido carboxílico de la 4-piperidina	 <p>PolímeroN</p>
Grupos 4-imidazolilacetilo	 <p>Polímero-N</p>

Nombre	Estructura del ligando en el polímero
Grupos de ácido 4-imidazoliacrilico	
Grupos de ácido isonicotínico	
Grupos de ácidos de lisina	
Grupos de metiltiourea	
Ácido nitrilotriacético La unión se produce a través de 1-3 grupos de ácido carboxílico	

Nombre	Estructura del ligando en el polímero
Grupo de ácido fosfórico Puede actuar de forma reticulada.	
Prolina	
Grupos de ácido purin-6-carboxílico	
Grupos de ácido pirazin-2-carboxílico	

Nombre	Estructura del ligando en el polímero
Grupos de ácido timin-N-acético	
Grupos de ácido teofilin-7-acético	
Grupos de ácido cítrico	

Son particularmente preferentes los ligandos PVA, es decir, el grupo amino de PVA, EtSr, NTA, EtSH, MeSH, EDTA e iNic o combinaciones de los anteriores. Por ejemplo, es preferente una combinación de PVA con EtSr, NTA o EtSH.

5 La polivinilamina es particularmente preferente como polímero en el procedimiento de acuerdo con la invención, ya que los grupos amino de la polivinilamina son en sí mismos bases de Lewis y, además, pueden acoplarse fácilmente a una molécula con un centro electrófilo debido a su propiedad como grupos nucleófilos. Se da preferencia a las reacciones de acoplamiento que producen una amina secundaria en lugar de una amida, ya que así no se pierde la basicidad de Lewis debido a la formación de una amina secundaria.

10 La presente invención también se refiere a partículas porosas de un polímero reticulado obtenibles por el procedimiento anterior de acuerdo con la invención. En este contexto, es preferente que las partículas producidas por el procedimiento de acuerdo con la invención tengan un factor de hinchamiento máximo en agua del 300%, asumiendo que un valor del 100% se aplica a las partículas secas. En otras palabras, las partículas de acuerdo con la invención pueden aumentar su volumen un máximo de tres veces en el agua.

15 Otra materia de la presente solicitud también incluye partículas porosas de una poliamina reticulada, estas partículas también tienen un factor de hinchamiento máximo del 300%, suponiendo que el porcentaje de partículas secas es del 100%. En otras palabras, estas partículas porosas de acuerdo con la invención también pueden tener un aumento de volumen máximo de tres veces al hincharse en agua.

20 Sin embargo, es aún más preferente que las partículas producidas por el procedimiento de acuerdo con la invención o las partículas de acuerdo con la invención tengan un factor de hinchamiento máximo en agua del 250%, aún más preferentemente del 200% y más preferentemente inferior al 150%, ya que de otro modo la rigidez de las partículas obtenidas no es suficientemente elevada, al menos para aplicaciones cromatográficas y en cartuchos de agua potable a presión.

25 Las partículas porosas biocidas producidas por el procedimiento de acuerdo con la invención están preferentemente hechas de una poliamina reticulada. La poliamina o las partículas porosas que la componen tienen preferentemente una concentración de grupos amino, determinada por titulación, de al menos 300 $\mu\text{mol/ml}$, más preferentemente de al menos 600 $\mu\text{mol/ml}$, y aún más preferentemente de al menos 1000 $\mu\text{mol/ml}$. Se entiende que la concentración de los grupos aminos determinada por titulación es la concentración obtenida por medición de avance con ácido 4-toluenosulfónico de acuerdo con el procedimiento analítico dado en la parte del ejemplo de esta solicitud.

30 Las partículas producidas de acuerdo con la invención tienen preferentemente una densidad aparente seca en el intervalo de 0,25 g/ml a 0,8 g/ml, incluso más preferentemente de 0,3 g/ml a 0,7 g/ml. En otras palabras, las partículas porosas son partículas extremadamente ligeras en su conjunto, lo que está garantizado por la alta porosidad obtenida. A pesar de la alta porosidad y el bajo peso de las partículas, tienen una resistencia mecánica o rigidez relativamente alta y también pueden utilizarse en aplicaciones cromatográficas como fases bajo presión.

35 El tamaño medio de los poros de las partículas porosas biocidas preparadas o de acuerdo con la invención, determinado por cromatografía de exclusión por tamaño inverso, está preferentemente en el intervalo de 1 nm a 100 nm, más preferentemente de 2 nm a 80 nm.

40 Las partículas porosas biocidas producidas de acuerdo con la invención son preferentemente partículas que tienen una forma similar a la del material de soporte inorgánico poroso disuelto, con la condición, sin embargo, de que las partículas porosas biocidas producidas de acuerdo con la invención reflejan esencialmente con su material el sistema de poros del material de soporte inorgánico poroso disuelto, es decir, son la imagen inversa de los poros del material de soporte inorgánico poroso utilizado en el caso de llenado ideal de los poros en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención. es decir, en el caso del llenado ideal de los poros en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, son la imagen inversa de los poros del material de soporte inorgánico poroso utilizado. Las partículas porosas biocidas de acuerdo con la invención tienen preferentemente una forma sustancialmente esférica. Su tamaño medio de partícula está preferentemente en el intervalo de 5 μm a 1000 μm , más preferentemente en el intervalo de 20 a 300 μm .

45 Además, las partículas porosas biocidas del polímero reticulado de acuerdo con la invención se caracterizan por estar constituidas esencialmente por el polímero reticulado. "Sustancialmente" en este caso significa que sólo los residuos inevitables de, por ejemplo, material de soporte inorgánico, pueden seguir estando presentes en las partículas porosas, pero cuya proporción es preferentemente inferior a 2000 ppm, incluso más preferentemente 1000 ppm y más preferentemente 500 ppm. En otras palabras, es preferente que las partículas porosas biocidas del polímero reticulado de acuerdo con la invención estén sustancialmente libres de un material inorgánico, como el material del soporte inorgánico. Esto es también lo que se quiere decir arriba en relación con la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención, cuando se dice que el material de soporte inorgánico ya no está esencialmente contenido en el producto.

Otra realización de la presente invención se refiere al uso de las partículas porosas biocidas de acuerdo con la invención o de las partículas porosas biocidas producidas de acuerdo con la invención para la eliminación de contaminantes biológicos y para la separación de iones metálicos de las soluciones, en particular del agua. Aquí, las

partículas porosas biocidas de acuerdo con la invención o las partículas porosas biocidas producidas de acuerdo con la invención se utilizan preferentemente en procedimientos de filtración o de extracción en fase sólida, que permiten la eliminación de impurezas biológicas del agua o la separación de iones que contienen metales de las soluciones. Por ejemplo, el material de acuerdo con la invención puede utilizarse de forma sencilla en una aplicación de tanque agitado o lecho fluidizado, donde el material simplemente se añade a una solución biológicamente contaminada y que contiene metales y se agita durante un tiempo determinado.

La presente invención también se refiere a un cartucho filtrante, por ejemplo para el tratamiento de agua potable, que contiene partículas porosas biocidas de un polímero reticulado de acuerdo con la invención. El cartucho filtrante tiene preferentemente una forma tal que el agua potable a tratar puede pasar a través del cartucho y entrar en contacto en su interior con las partículas porosas de un polímero reticulado de acuerdo con la invención, con lo que se eliminan las impurezas biológicas y se extraen del agua los iones que contienen metales.

El cartucho filtrante puede contener un material adicional para eliminar los microcontaminantes. Para ello se utiliza preferentemente el carbón activado. Los diferentes materiales pueden estar dispuestos en zonas separadas dentro del cartucho filtrante, o en una mezcla de los dos materiales. El cartucho filtrante también puede contener varios materiales diferentes (con y sin derivación) producidos de acuerdo con el procedimiento de la invención.

El cartucho filtrante puede ser diseñado en todos los tamaños imaginables. Por ejemplo, el cartucho filtrante puede diseñarse en un tamaño que sea suficiente para las necesidades diarias de agua potable de un hogar. Sin embargo, el cartucho filtrante también puede tener un tamaño que permita cubrir las necesidades de agua potable de varios hogares, es decir, una demanda de más de 5 litros al día, por ejemplo.

El cartucho filtrante puede, por ejemplo, tener la forma de un cilindro con flujo lineal o la forma de un cilindro hueco con flujo radial.

La presente invención se explicará ahora con referencia a los siguientes ejemplos, que, sin embargo, deben considerarse únicamente como ejemplares:

Ejemplos:

Procedimientos analíticos:

Determinación de la concentración de grupos aminos de un sorbente con medición de ruptura con ácido 4-toluenosulfónico (análisis de valoración): La capacidad dinámica de intercambio aniónico se determina con una columna de la fase estacionaria que se va a probar. Para ello, todos los aniones intercambiables de la columna se cambian primero por trifluoroacetato. A continuación, la columna se enjuaga con una solución acuosa de reactivo de ácido tolueno-4-sulfónico hasta que esta solución sale al final de la columna en la misma concentración (ruptura). A partir de la concentración de la solución de ácido tolueno-4-sulfónico, el caudal y el área de ruptura en el cromatograma, se calcula la cantidad de ácido tolueno-4-sulfónico ligado a la columna. La cantidad de ácido tolueno-4-sulfónico así determinada indica la concentración de los grupos aminos del sorbente.

La capacidad dinámica de intercambio aniónico para el ácido tolueno-4-sulfónico en agua está relacionada con el volumen de la fase y se indica en mmol por litro (mM/L).

Ejemplo 1: Preparación de partículas porosas de un polímero reticulado de acuerdo con la invención:

Producción de polímero adsorbente

Se aspiran 800 g de material de soporte (Grace sílica gel SP542-12110) directamente en el Lödige VT5. El gel de sílice se temple a 10 °C. La mezcladora se opera a 120 rpm. A continuación, se pesan 1133 g de solución de polímero PC 16012 (contenido de polímero 12%) enfriada a 10°C en un recipiente y se añaden 27,5 g de EGDGE. La mezcla se añade al mezclador en 2 min y se mezcla durante 1 h a 10 °C. A continuación, el polímero adsorbido se seca a 80 °C y 50 mbar (aprox. 2 h). A continuación, el polímero adsorbido se enfrió a 10 °C.

Para el 2º Revestimiento, se pesaron 733 g de solución de polímero PC 16012 (contenido de polímero 12%) enfriada a 10°C en un recipiente y se añadieron 18 g de EGDGE. La solución de polímero se introdujo en el tambor de mezclado en 2 minutos. El polímero adsorbido se mezcló durante 1 h a 10 °C. A continuación, la temperatura en el Lödige se elevó de nuevo a 65 °C durante 1 h. El polímero adsorbido se mezcló con 4 L de agua desionizada y la suspensión del Lödige VT se pasó a un Nutsche. Allí, el polímero adsorbido se lavó con 10 BV de agua desionizada.

Conexión a la red

Se añade 1 L de adsorbato polimérico sedimentado a un reactor de 2,5 L con 500 L de agua desionizada y se calienta a 85°C con agitación. A continuación, se añaden lentamente 125 g de epíclorhidrina para que la temperatura del reactor no supere los 90°C. Se sigue agitando durante 20 minutos antes de añadir lentamente 83 g de diaminoetileno. Tras otros 20 minutos, se añaden de nuevo 125 g de epíclorhidrina. A continuación, otros 83 g de diaminoetileno y finalmente otros 125 g de epíclorhidrina. A continuación, se agita la reacción a 85 °C durante 20

minutos. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 25 °C y se añaden 500 ml de NaOH al 50% y se agita durante una hora más.

A continuación, la fase de plantilla se transfiere a una rampa de filtración y se lava con los siguientes disolventes:

- 3 BV 1 M NaOH
- 3 BV Agua
- 3 BV 2 M HCl
- 3 BV Agua
- 6 BV 1 M NaOH
- 6 BV Agua

El producto se obtiene como una torta de filtración húmeda.

Ejemplo 2: Limpieza de metales con eliminación simultánea de bacterias

Las pruebas de limpieza de metales se realizaron de acuerdo con los documentos WO 2017/089523 y WO 2016/030021 se llevaron a cabo con un sorbente del estado de la técnica, así como con el sorbente preparado anteriormente, y las soluciones utilizadas se contaminaron además con cepas bacterianas de *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus aureus*. El rendimiento de la purificación de metales es idéntico al de las soluciones no contaminadas. Sin embargo, tras la purificación, no se pudieron detectar más bacterias en la solución purificada. La formación de biopelículas también estuvo completamente ausente. El material producido de forma convencional, por otro lado, muestra la formación de biopelículas y todavía grandes cantidades de las cepas bacterianas después de la filtración. Además, el material convencional pierde claramente su capacidad, probablemente debido a la formación de biopelículas.

Ejemplos de aplicación (A):

Ejemplo A1: Eliminación de *E. coli* del agua potable

Añadir 7 ml cada uno de una solución de *E. coli* con una carga bacteriana de OD600 1 X 10⁷ UFC/ml a dos cartuchos (volumen de lecho 7 ml) con resina instrAction bactericida a un caudal de 0,5 ml/min y enjuagar con 14 ml de agua. Los eluatos y se recogen y examinan para determinar la carga bacteriana de la siguiente manera:

Las fracciones recogidas se centrifugan durante 12 minutos (4500 rpm). El residuo resuspendido y el sobrenadante se colocan en agar LB. Las placas se incuban durante la noche a 37°C y se cuentan las colonias formadas. Los cartuchos también se lavan durante la noche a temperatura ambiente y a 37°C y de nuevo al día siguiente con 14 ml (2 BV) de agua estéril. El flujo se recoge de nuevo y se analiza en busca de bacterias como en el caso anterior. Este procedimiento se repite durante 4 días. El siguiente cuadro muestra el resultado de las investigaciones

Tabla A1: Incubación de *E. coli* en un cartucho de 7 ml lleno con resina BacCap a diferentes temperaturas

Bacteria	°C	Sobrenadante de flujo (UFC)	Sedimento de flujo (UFC)	Sobrenadante de solución de lavado (UFC)	Sedimento de solución de lavado (UFC)	Bacterias cargadas (UFC)	Reserva %
<i>E. coli</i>	TA	0	0	0	23	1,4 x	99,9%
	37	0	3	0	1	10 ⁷	99,9%

Las figuras 1 y 2 muestran el curso durante cuatro días.

El cartucho de 7 ml lleno de resina instrAction aglutina de forma firme e irreversible 1,4 X 10⁷ UFC de *E. coli* durante un periodo de cuatro días, independientemente de si el cartucho se incubaba a temperatura ambiente o a 37°C.

Ejemplo A2: Eliminación de *Enterococcus faecalis* del agua

Añadir 7 ml de cada una de las soluciones de *Enterococcus faecalis* con una carga bacteriana de 3,2 - 3,9 X 10⁸ UFC/ml a dos cartuchos de gel bactericida instrAction a un caudal de 0,5 ml/min y enjuagar con 14 ml de agua. Los eluatos y se recogen y examinan para determinar la carga bacteriana de la siguiente manera: Las fracciones recogidas se centrifugan durante 12 minutos (4500 rpm). El residuo resuspendido y el sobrenadante se colocan en placas de agar sangre. Las placas se incuban durante la noche a 37°C y se cuentan las colonias formadas.

Los cartuchos también se lavan durante la noche a temperatura ambiente y a 37°C y de nuevo al día siguiente con 14 ml (2 BV) de agua estéril. El flujo se recoge de nuevo y se analiza en busca de bacterias como en el caso anterior. Este procedimiento se repite durante 4 días. El siguiente cuadro muestra el resultado de las investigaciones

Tabla A2: Incubación de *E. faecalis* en un cartucho de 7 ml lleno con resina BacCap a diferentes temperaturas

Medio de elución	°C	Sobrenadante de flujo (UFC)	Sedimento de flujo (UFC)	Sobrenadante de solución de lavado (UFC)	Sedimento de solución de lavado (UFC)	Bacterias cargadas (UFC)	Reserva %
<i>E. faecalis</i>	TA	0	96	0	350	$3,2 \times 10^8$	99,9%
	37	0	15	0	90	$3,9 \times 10^6$	99,9%

5

Las figuras 3 y 4 muestran el curso durante cuatro días.

El cartucho de 7 ml lleno de resina instrAction aglutina de forma firme e irreversible $1,4 \times 10^7$ UFC de *E. faecalis* durante un periodo de cuatro días, independientemente de si el cartucho se incubaba a temperatura ambiente o a 37°C.

10 Ejemplo A3: Eliminación de *E. coli* del agua estéril y del agua potable

Se preparan y tratan dos cartuchos como los anteriores y se cargan con *E. coli* ($3-5 \times 10^6$ UFC), utilizando agua estéril en un caso y agua potable como solución de enjuague y elución en el otro. Los cartuchos se enjuagan en dos días consecutivos:

La siguiente tabla muestra el resultado de la investigación

15 Tabla A3: Eliminación de *E. coli* de agua estéril y agua potable con cartuchos llenados con resina BacCap

Medio de elución	Sobrenadante de flujo (UFC)	Sedimento de flujo (UFC)	Sobrenadante de solución de lavado (UFC)	Sedimento de solución de lavado (UFC)	Bacterias cargadas (UFC)	Reserva %
Agua potable	0	0	0	0	$2,9 \times 10^6$	100%
Agua estéril	$2,9 \times 10^3$	260	$1,3 \times 10^3$	80	$5,5 \times 10^6$	99,9%

Las bacterias *E. coli* se retienen independientemente del disolvente de lavado (agua estéril o agua de grifo).

La figura 5 muestra el resultado de dos días de lavado con agua estéril. La figura 6 muestra el resultado de dos días de lavado con agua de grifo:

20 Los resultados cercanos a la aplicación muestran que la cantidad aplicada de bacterias *E. coli* puede ser eliminada de forma segura y completa del agua potable.

Ejemplo A4: Investigaciones cinéticas de dos resinas instrAction BacCap-T con diferentes tamaños de partícula en un procedimiento por lotes:

25 Una suspensión de 1 ml de 1×10^6 UFC de *E. coli* DH5α, en 11 ml de agua de grifo se añade a 500 mg de resina instrAction BacCap (Lote BV 16037: 100 μm y BV 16092: 425 μm) y se incubó a temperatura ambiente en un agitador rotatorio durante 25 h. Se toman muestras a los siguientes intervalos y se analizan las unidades formadoras de colonias mediante placas de agar LB: 0, 1, 3, 6, 12 y 25 horas.

El resultado de las investigaciones se visualiza en la figura 7: Ambas resinas muestran una curva cinética similar en la disminución de la concentración de bacterias con el tiempo, independientemente de su tamaño de partícula.

30 Este resultado demuestra que es un principio de funcionamiento general de las resinas instrAction MetCap-T. El efecto antibacteriano es independiente del tamaño de las partículas y, por tanto, del gel de sílice inicial.

A partir de los datos, se estima una vida media de aproximadamente 10-15 minutos.

Ejemplo A5: Comparación con las resinas comerciales

35 Los intercambiadores de cationes y aniones, así como una resina de poliestireno desnuda, se utilizan en el campo de la purificación del agua potable para el ablandamiento y la eliminación de contaminantes. Por esta razón, se investigó un intercambiador de aniones de amonio cuaternario y un intercambiador de cationes de poliestireno sulfonado, así como poliestireno puro, en comparación con las resinas BacCap.

El poliestireno puro resultó no ser mojable con la suspensión bacteriana y por lo tanto no se investigó más.

5 Una suspensión de 1 ml de 1×10^6 UFC de *E. coli* DH_{5α}, en 11 ml de agua de grifo se añade a 500 mg de resina instrAction BacCap (BV 16092: 425 μm), un intercambiador de cationes (PRC 15035, poliestireno sulfonado de 500 μm) y un intercambiador de aniones (Lewatit M 800) y se incubó a temperatura ambiente en un agitador rotatorio durante 25 h. Se toman muestras a los siguientes intervalos y se analizan las unidades formadoras de colonias mediante placas de agar LB: 0, 6, 12 y 24 horas.

10 El resultado de los dos intercambiadores de iones se muestra en la Figura 8: El material BacCap (500 μm) reduce la concentración de bacterias en 4 niveles logarítmicos en 6 horas, mientras que los intercambiadores de iones simples (poliestireno sulfonado como intercambiador de cationes y amonio cuaternario sobre poliestireno como intercambiador de aniones) no muestran ninguna reducción.

Esto es consistente con la formación de biopelículas en intercambiadores de iones comerciales conocidos en la literatura.

Ejemplo A6: Estimación de la capacidad

15 Una suspensión de 1 ml de 1×10^6 UFC de *E. coli* DH_{5α}, en 11 ml de agua de grifo se añade a 50, 100 y 250 mg de resina instrAction BacCap (BV de Lote 16037: 100 μm) y se incubó a temperatura ambiente en un agitador rotatorio durante 25 h. Se toman muestras en los siguientes intervalos, se colocan en placas y se examinan en busca de unidades formadoras de colonias: 0, 6, 12 y 24 horas.

20 Los datos (véase la figura 9) no muestran ningún agotamiento de la eliminación de bacterias incluso con cantidades drásticamente reducidas de resina. Sólo se observó una ralentización de la eliminación de bacterias en función de la cantidad de resina con el uso de 50 mg de resina en comparación con los enfoques con 100 y 250 mg de resina. Las curvas para la incubación de 100 mg de resina y 250 mg de resina con la cantidad correspondiente de bacterias se superponen directamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar partículas porosas biocidas de una poliamina reticulada que comprende las etapas de:
 - 5 (a) proporcionar una suspensión acuosa que comprenda una poliamina, un reticulante y un material de soporte inorgánico poroso en forma de partículas en un mezclador a una temperatura inferior o igual a 10°C para revestir el material de soporte inorgánico con la poliamina;
 - (b) reticular la poliamina en los poros del material de soporte inorgánico y eliminar simultáneamente el agua;
 - 10 (c) disolver el material de soporte inorgánico para obtener las partículas porosas biocidas a partir de una poliamina reticulada; en el que el material de soporte inorgánico poroso es un material que puede disolverse en condiciones alcalinas acuosas a un pH > 10.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las etapas a) y b) se repiten al menos una vez.
3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la reticulación se lleva a cabo en un reactor agitado.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la poliamina se utiliza en estado no desalinizado.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la poliamina es una polivinilamina.
- 20 6. Partículas porosas biocidas de una poliamina reticulada obtenibles o producidas por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Uso de las partículas porosas biocidas de acuerdo con la reivindicación 6 o producidas por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la eliminación de contaminantes biológicos del agua, mediante contacto del agua contaminada con las partículas porosas biocidas mediante, por ejemplo, la filtración.
- 25 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que los contaminantes biológicos son bacterias, gérmenes, levaduras, hongos o virus.
9. Cartucho filtrante que contiene partículas porosas biocidas de acuerdo con la reivindicación 6 o fabricado u obtenido por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

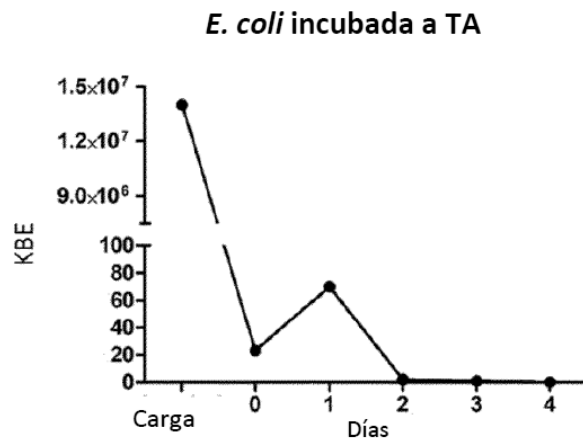


Fig. 1: Retención de *E. coli* en el cartucho BacCap durante 4 días (incubación a temperatura ambiente)

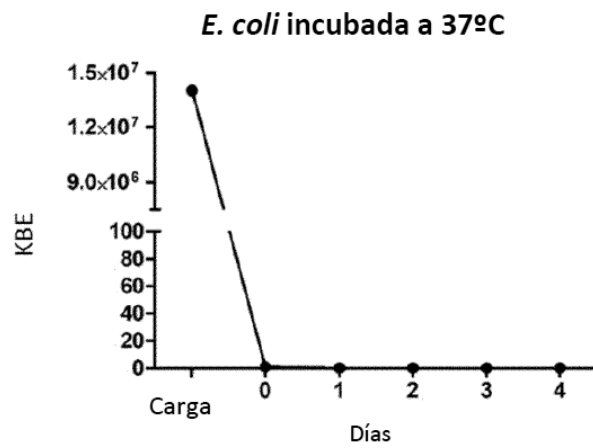


Fig. 2: Retención de *E. coli* en el cartucho BacCap durante 4 días (incubación a 37°C)

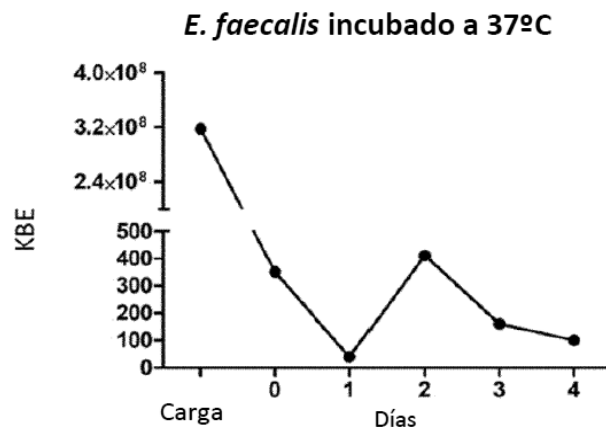


Fig. 3: Retención de *E. faecalis* en el cartucho BacCap durante 4 días (incubación a temperatura ambiente)

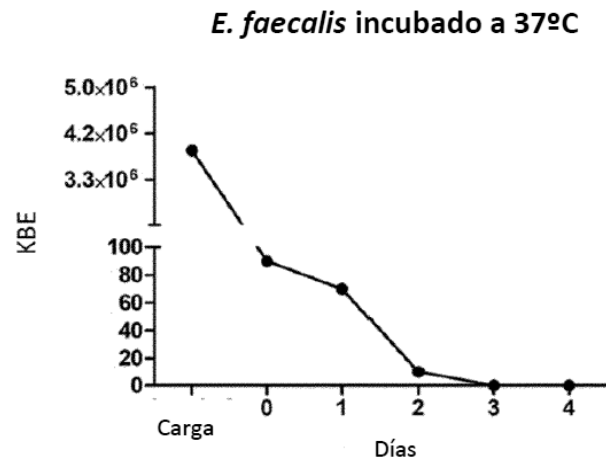


Fig. 4: Retención de *E. faecalis* en el cartucho BacCap durante 4 días (incubación a 37°)

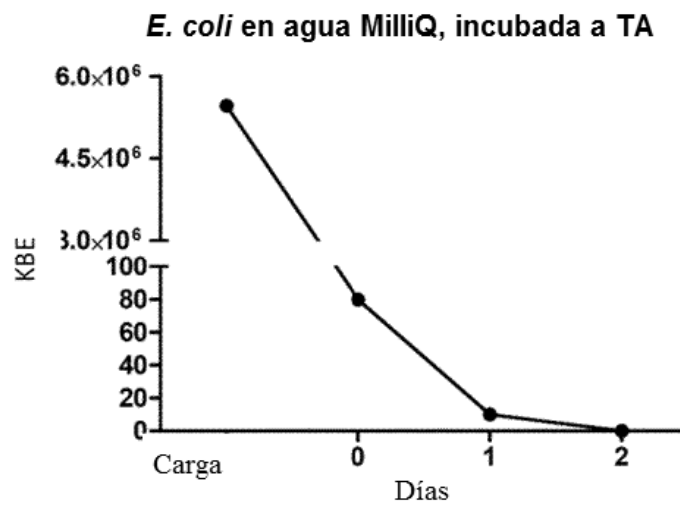


Fig. 5: Retención de *E. coli* en el cartucho BacCap durante 2 días con agua estéril como disolvente de lavado (incubación a temperatura ambiente).

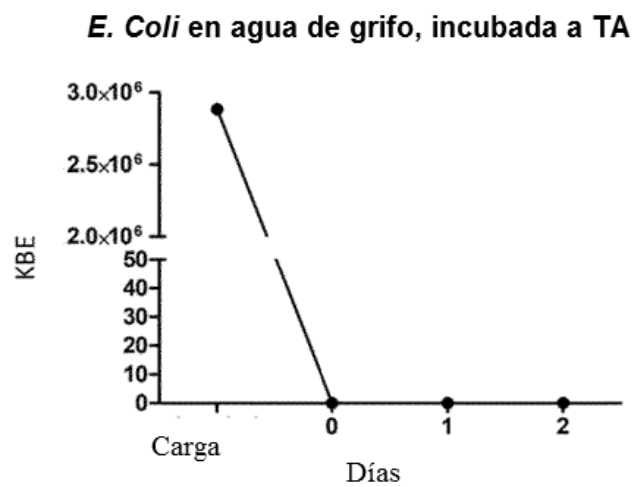


Fig. 6: Retención de *E. coli* en el cartucho BacCap durante 2 días con agua de grifo como disolvente de lavado (incubación a temperatura ambiente).

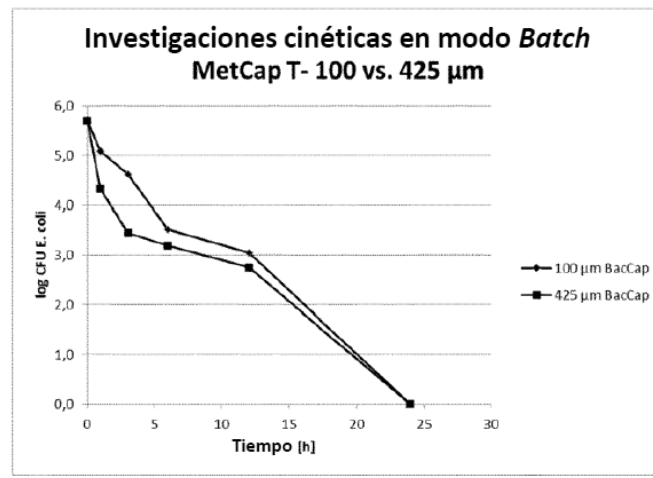


Fig. 7: Curso cinético de la disminución de *E. coli* mediante incubación con resinas BacCap de diferente tamaño de grano

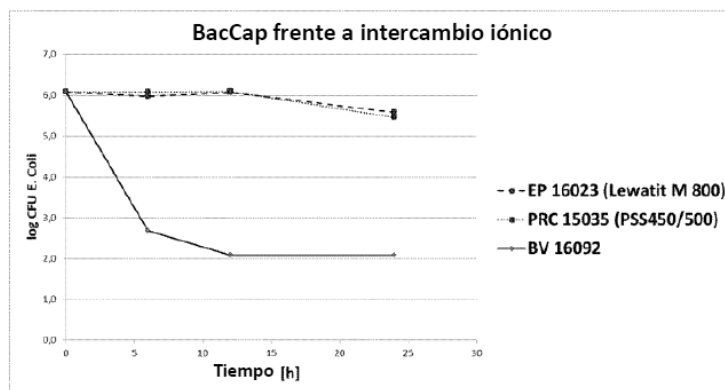


Fig. 8: Comparación del efecto bactericida de BacCap frente a un intercambiador aniónico y catiónico

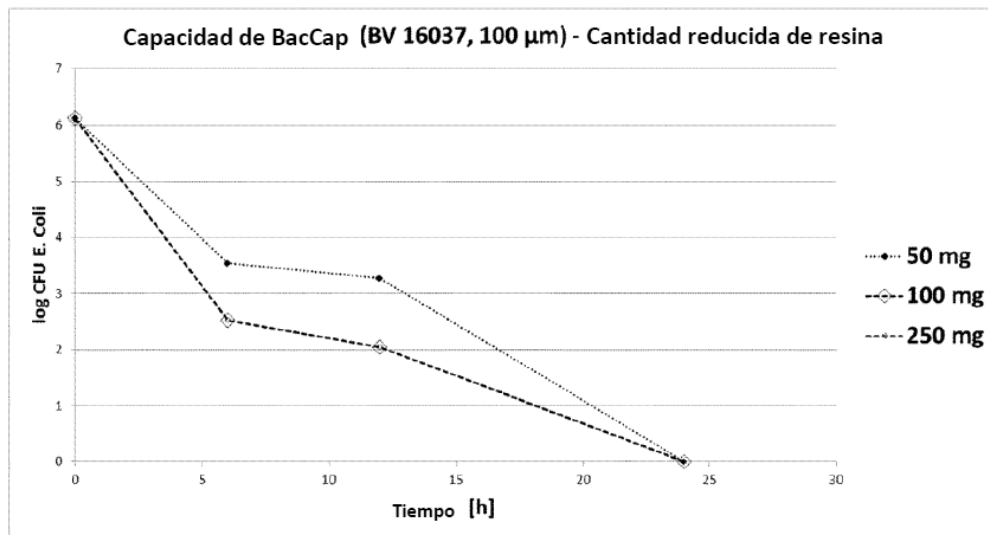


Fig. 9: incubación de *E. coli* con diferentes cantidades de resina BacCap