

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: 2 398 708

51 Int. Cl.:

A01N 55/02 (2006.01) A01N 59/06 (2006.01) A01N 59/08 (2006.01) A61K 8/19 (2006.01) C02F 1/50 D21H 21/36 (2006.01) A61K 8/04 A01N 37/04 (2006.01) A01N 59/00 (2006.01) D21H 17/66 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 09.04.2010 E 10159511 (4)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 31.10.2012 EP 2374353
- (54) Título: Proceso para conservar preparaciones acuosas de materiales minerales, preparaciones acuosas conservadas de materiales minerales y uso de compuestos conservantes en preparaciones acuosas de materiales minerales
- (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 21.03.2013

(73) Titular/es:

OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%) Baslerstrasse 42 4665 Oftringen, CH

(72) Inventor/es:

DI MAIUTA, NICOLA y SCHWARZENTRUBER, PATRICK

(74) Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

DESCRIPCIÓN

Proceso para conservar preparaciones acuosas de materiales minerales, preparaciones acuosas conservadas de materiales minerales y uso de compuestos conservantes en preparaciones acuosas de materiales minerales

5

50

60

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para conservar una preparación acuosa de materiales minerales, a preparaciones acuosas conservadas obtenidas mediante este proceso y al uso de compuestos conservantes en preparaciones acuosas de materiales minerales.

- [0002] En la práctica, las preparaciones acuosas de materiales minerales se usan extensamente en procesos para preparar papel, pintura, caucho y plásticos, entre otras aplicaciones. Por ejemplo, en la industria del papel se usan suspensiones o dispersiones de carbonato de calcio, talco o caolín en grandes cantidades como sustancia de carga y/o como componente de formulaciones para recubrimiento de papel. Las preparaciones acuosas típicas de materiales minerales se caracterizan porque comprenden agua, uno o más materiales minerales y opcionalmente otros aditivos, tales como agentes auxiliares de dispersión y/o trituración, que forman una suspensión o dispersión con un contenido de sólidos de 1 a 80% en peso seco en relación con el peso total de la preparación. Los polímeros y copolímeros que se pueden usar como agentes auxiliares de dispersión y/o trituración en una preparación de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento US 5.278.248.
- 20 Las preparaciones acuosas antes mencionadas están sujetas frecuentemente a contaminación por microorganismos tales como bacterias aerobias y anaerobias que dan como resultado cambios en las propiedades de la preparación, tales como cambios en la viscosidad y/o pH, decoloraciones o reducciones en otros parámetros de calidad, que afectan negativamente a su valor comercial. Por lo tanto, los fabricantes de dichas preparaciones acuosas normalmente adoptan medidas para desinfectar y conservar las suspensiones o dispersiones. Por ejemplo, el 25 documento EP 1 139 741 describe suspensiones o dispersiones acuosas de minerales, sustancias de carga y/o pigmentos, que contienen un agente microbicida en forma de una solución y derivados de fenol en forma parcialmente neutralizada. El documento WO 01/85659 menciona formulaciones acuosas que contienen uno o más fenolatos y por lo menos un inhibidor de cristalización que se pueden usar para conservar pastas aguadas (slurries) minerales. El documento US 5.496.398 se refiere a un proceso para la reducción de microorganismos en pastas aguadas de arcilla de caolín mediante una combinación de calor de baja temperatura y niveles reducidos de un agente microbicida. El 30 documento WO 02/052941 describe composiciones biocidas para la incorporación en pinturas, recubrimiento, yesos y plásticos, que comprenden por lo menos un óxido metálico y por lo menos una sal metálica. El documento US 4.655.815 menciona una composición antimicrobiana que comprende un donante de formaldehído.
- 35 **[0004]** El documento WO 2004/040979 A1 se refiere a mezclas antimicrobianas sinérgicas que contienen 1,2-bencisotiazolinona (BIT) y bencilhemiformal (BHF). Por ejemplo, se usan las mezclas correspondientes para pastas aquadas (*slurries*) de pigmentos.
- [0005] A efectos de la presente invención, a los medios químicos para la desinfección se les hace referencia como "desinfectantes" y se entiende que comprenden sustancias que destruyen microorganismos. Por ejemplo, el documento US 2001/0009682 se refiere a concentrados desinfectantes que tienen actividad biocida mejorada y que pueden contener un aldehído tal como glutaraldehído, un glicol y un tampón basado en litio. El documento WO 2006/079911 menciona un proceso para la desinfección y/o conservación y/o reducción y/o control de contaminación microbiana de dispersiones y/o suspensiones acuosas de sustancia mineral, que presenta por lo menos una etapa de aumentar la concentración de iones OH⁻ de las dispersiones o suspensiones acuosas a un valor mayor que o igual a 1 x 10⁻² mol/l, y por lo menos una etapa de dispersar y/o triturar las dispersiones y/o suspensiones acuosas.
 - [0006] A efectos de la presente invención, se hace referencia a los medios químicos para la conservación como "conservantes" y se entiende que los mismos comprenden sustancias que inhiben el desarrollo y la reproducción de microorganismos. Por ejemplo, el documento US 2006/0111410 menciona una mezcla que comprende 1,2-bencisotiazolinona (BIT) y tetrametilolacetilendiurea (TMAD) para proteger materiales y productos industriales del ataque de microorganismos.
- [0007] Con respecto a esta última clase de conservantes usados en preparaciones acuosas de materiales minerales, el ejemplo clásico usado ampliamente en la industria es el ortofenilfenol (OPP).
 - [0008] Sin embargo, una Directiva reciente del Consejo europeo ha dado a conocer que el OPP se clasificará nuevamente como un pesticida en aplicaciones de protección de alimentos, pienso y plantas. Esta nueva clasificación implica que muchos usuarios de preparaciones minerales acuosas que requieren conservación, preferirán preparaciones minerales acuosas conservadas con alternativas al OPP que no estén asociadas a residuos tóxicos en su aplicación, tal como aplicaciones que involucran contacto con alimentos, ni a residuos tóxicos en productos de desecho tal como aguas residuales. Cualquier planta de fabricación que produzca preparaciones acuosas de materiales minerales y que tenga uno o más clientes que implementan dichas preparaciones en aplicaciones de protección de

alimentos, pienso y plantas, se verá entonces obligada a implementar globalmente una alternativa al OPP esencialmente para todos los clientes, debido al riesgo de contaminación con OPP a través de la planta.

[0009] Así, hay una necesidad urgente de composiciones adecuadas que proporcionen una conservación suficiente de preparaciones acuosas de materiales minerales sin implementar sustancias que provoquen residuos tóxicos.

[0010] Como respuesta, la presente solicitud ha encontrado sorprendentemente un sistema de conservación que satisface estas necesidades de los expertos. Por consiguiente, el primer objetivo de la presente invención reside en un proceso para conservar una preparación acuosa de material mineral, caracterizado porque el proceso comprende los siguientes pasos:

(a) proporcionar una preparación acuosa de por lo menos un material mineral;

5

10

20

30

35

40

45

50

60

- (b) adicionar a la preparación acuosa del paso a) una o más fuentes de iones litio en una cantidad tal que la cantidad
 total de iones litio en la preparación acuosa sea de 750 a menos de 3.000 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación;
 - c) adicionar a la preparación acuosa del paso a) una o más fuentes de iones sodio y/o potasio y/o magnesio en una cantidad tal que la cantidad total de iones sodio y/o potasio y/o magnesio en la preparación acuosa sea de 3.000 a menos de 7.500 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación,

en donde los pasos (b) y (c) se pueden llevar a cabo simultáneamente, o por separado en cualquier orden.

[0011] De acuerdo con la presente invención, se puede evaluar el contenido de iones litio, sodio, potasio y magnesio en agua, filtrando los sólidos en la suspensión mediante filtración con membrana (tamaño de poro de 0,2 micras) y midiendo el contenido de estos iones en el filtrado por cromatografía líquida.

[0012] De acuerdo con la presente invención, la conservación se evalúa como una carencia de "desarrollo significativo" de bacterias en el tiempo, empezando desde una preparación acuosa de material mineral que tiene un valor de ufc/ml (unidad formadora de colonias por mililitro) de menos de 10⁴ ufc/ml. Dichos iones litio y sodio se adicionan a esta preparación acuosa inicial de material mineral. Después de esto, a la preparación acuosa se le inoculan bacterias y se determina el desarrollo de ufc/ml tal como se describe en la sección de ejemplos más adelante. Desarrollo significativo significa un desarrollo de bacterias mayor que el error asociado a la técnica de medición de ufc/ml.

[0013] El uso de bicarbonato de sodio solo como inhibidor del desarrollo de bacterias en alimentos se ha descrito por Corral, L y otros ("Research Note: Antimicrobial Activity", *Journal of Food Science*, Volumen 53, N.º 3, 1988, pág. 981). La Tabla 1 de esta publicación muestra que las cantidades de bicarbonato de sodio requeridas para inhibir el desarrollo son del orden de 1%. No se hace mención de ningún uso de iones litio para permitir que se utilicen cantidades bastante menores de bicarbonato de sodio en el contexto de una preparación acuosa de materiales minerales. Por otra parte, las especies bacterianas que son el objetivo son diferentes de aquellas encontradas típicamente en las preparaciones acuosas de la presente invención.

[0014] De manera similar, Wijnker J. y otros ("Antimicrobial properties of salt (NaCl) used for the conservation of natural casings", *Food Microbiology*, Volumen 23, 2006, páginas 657-662) dan a conocer el uso de cloruro de sodio como conservante en aplicaciones alimenticias. Nuevamente, no se hace mención de ningún uso de iones litio, y las bacterias que son el objetivo difieren de aquellas típicas de una preparación acuosa de material mineral.

[0015] Finalmente, también en el contexto de aplicaciones alimenticias, se hace referencia al hidrogenocarbonato de sodio en combinación con ovotransferrina para proporcionar actividad antimicrobiana contra *L. monocytogenes* y *E. coli.*

[0016] En relación con los iones litio, estos se dan a conocer como potenciadores de biocidas liberadores de aldehído y/o basados en aldehído en el documento EP 2 108 260.

[0017] El documento EP 1 623 725 da a conocer un kit para preparar una solución germicida que comprende ftalaldehído y un potenciador para el ftalaldehído, donde dicho potenciador puede ser una sal haluro. El documento EP 1 547 621 menciona de manera similar un dialdehído germicida potenciado por una sal haluro.

[0018] El documento EP 1 661 587 se refiere a un método para sellar una solución de bicarbonato germicida en recipientes.

[0019] El documento GB 1 443 786 reivindica una composición que tiene actividad biocida y esporicida, que comprende un disolvente que es agua o una mezcla de agua y un alcohol monohídrico inferior, glutaraldehído y

cantidades disueltas de por lo menos una sal altamente ionizable de una base de catión monovalente o divalente intercambiable con calcio, presentando la composición un pH de 7 ó menos.

[0020] El documento US 2006/0111410 se refiere a una mezcla de compuestos biocidamente activos, caracterizada porque comprende tetrametiloacetilediurea (TMAD) y 1,2-benzotiazolina (BIT) y/o su sal de sodio, potasio o litio.

[0021] El documento US 3.983.252 se refiere a una composición desinfectante que comprende un dialdehído saturado que contiene desde 2 hasta aproximadamente 6 átomos de carbono; una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico que contiene desde 2 hasta 25 átomos de carbono y seleccionada del grupo consistente en sales de sodio, potasio o litio de ácidos alcanoicos, sales de sodio, potasio o litio de ácidos aromáticos; y un miembro seleccionado del grupo consistente en alcanoles inferiores que contienen hasta e incluyen 7 átomos de carbono, alcanodioles que contienen desde 2 hasta 4 átomos de carbono, glicerol y mezclas de los mismos, estando presente dicha sal de metal alcalino de un ácido carboxílico en una relación en peso con respecto a dicho dialdehído dentro del intervalo desde aproximadamente 0,05:1 hasta aproximadamente 2:1, estando presente dicho alcanol inferior, alcanodiol o glicerol en una relación en peso con respecto a dicha sal de metal alcalino de un ácido carboxílico dentro del intervalo desde aproximadamente 1:0,1 hasta aproximadamente 1:3, proporcionando dicha composición, cuando se disuelve en agua, una solución que tiene un pH dentro del intervalo desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 7,4.

20 **[0022]** Finalmente, el documento US 2001/0009682 se refiere a concentrados desinfectantes que tienen actividad biocida mejorada y que contienen un aldehído, tal como glutaraldehído, un glicol y un tampón basado en litio.

[0023] En efecto, con respecto a estos últimos documentos de la técnica anterior, es una ventaja notable de la presente invención que no se necesita ningún biocida convencional, tal como un biocida basado en aldehídos, con el fin de obtener la conservación de una preparación mineral acuosa.

Preparación mineral acuosa del paso a)

10

15

25

35

40

45

50

55

[0024] De acuerdo con el paso a) del proceso de la presente invención, se proporciona una preparación acuosa de por lo menos un material mineral.

[0025] Las preparaciones acuosas en el sentido de la presente invención comprenden tortas de filtración, suspensiones o dispersiones que tienen un contenido de sólidos de 1 a 85%, preferentemente de 10 a 82% y más preferentemente de 20 a 80% en peso seco con respecto al peso total de la preparación acuosa, medido de acuerdo con el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos más adelante.

[0026] Típicamente, las preparaciones acuosas del paso a) tienen un valor de pH de 6 a 10,5 y preferentemente de 7 a 10. Las preparaciones acuosas del paso a) tienen preferentemente una viscosidad desde 50 a 800 mPa·s, y más preferentemente de 80 a 600 mPa·s, medida de acuerdo con los métodos de medición ofrecidos en la sección de ejemplos más adelante.

[0027] El material mineral puede ser natural o sintético y puede seleccionarse del grupo consistente en carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio triturado y carbonato de calcio precipitado, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, talco, sulfato de calcio, cuarzo, atapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice dividida finamente, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez, sepiolita, dolomita, materiales de pigmento compuestos que incluyen carbonato de calcio precipitado, mica, dióxido de titanio y mezclas de los mismos.

[0028] Preferentemente, dicho material mineral es un carbonato de calcio triturado, tal como creta, piedra caliza, mármol o mezclas de los mismos, un carbonato de calcio precipitado, dolomita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada o una mezcla de estos.

[0029] El carbonato de calcio (CaCO₃) se usa, por ejemplo, como pigmento de relleno y recubrimiento, y se conoce especialmente porque mejora algunas de las propiedades ópticas del producto final, tales como brillo, opacidad o luminosidad. El carbonato de calcio puede ser de dos tipos: carbonato de calcio triturado o natural al que se hace referencia como GCC, y carbonato de calcio sintético o precipitado al que se hace referencia como PCC. El PCC puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico. El GCC o PCC puede tratarse de forma adicional superficialmente, por ejemplo, con ácidos grasos tales como ácido esteárico y sales de calcio correspondientes, y/o con siloxano.

[0030] El "carbonato de calcio triturado" (GCC) en el sentido de la presente invención, es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol o creta o dolomita, y procesado a través de un tratamiento tal como trituración, cribado y/o fraccionamiento en húmedo y/o en seco, por ejemplo con un ciclón o un clasificador.

[0031] El "carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el sentido de la presente invención, es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente de iones carbonato y calcio en agua.

[0032] En una realización, la superficie de dicho GCC o PCC se puede someter a reacción para formar un carbonato de calcio con superficie sometida a reacción, que son materiales que comprenden GCC y/o PCC y una sal de calcio que no sea carbonato, insoluble, por lo menos parcialmente cristalina, que se extiende desde la superficie de por lo menos parte del carbonato de calcio. Por ejemplo, dichos productos con superficie sometida a reacción se pueden preparar de acuerdo con los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492, EP2264108, y EP2264109.

[0033] Arcilla se refiere a partículas pequeñas cristalinas de silicatos de aluminio principalmente hidratados, a veces con sustitución de magnesio y/o hierro para la totalidad o una parte del aluminio. Los grupos principales de minerales de arcilla son: caolinita, el constituyente principal del caolín; haloisita; ilita; montmorillonita y vermiculita. La expresión "arcilla caolinítica" usado en la presente, se refiere a una arcilla blanca y blanda que está compuesta principalmente por la caolinita mineral.

[0034] El caolín se usa especialmente en la industria del papel, que lo usa para recubrir y rellenar papeles y cartones y mejora algunas de las propiedades ópticas del producto final, tales como brillo, opacidad o luminosidad. Sin embargo, los productos basados en caolín incluyen pinturas, composiciones agrícolas, productos de fibra de vidrio, composiciones de polímeros y caucho, aplicaciones de cerámica, soportes de catalizadores, productos farmacéuticos, cosméticos, adhesivos, auxiliares de filtración y muchos otros.

[0035] El material mineral de dicha preparación del paso a) puede tener una distribución del tamaño de partículas como la usada convencionalmente para el(los) material(es) involucrados en el tipo de producto que se va a producir. A efectos de la presente invención, todas las mediciones de tamaños de partículas se realizan de acuerdo con los métodos de medición ofrecidos en la sección de ejemplos más adelante.

[0036] En general, el 90% de las partículas tendrá un dee (diámetro esférico equivalente) inferior a 5 micras. Los minerales, sustancias de carga o materiales de pigmento gruesos pueden tener un dee de partículas generalmente (esto es, por lo menos el 90 % en peso) en el intervalo de 1 a 5 micras. Los minerales, sustancias de carga o materiales de pigmento pueden tener un dee de las partículas generalmente inferior a 2 micras, por ejemplo, 50 a 99 % en peso inferior a 2 micras y preferentemente 60 a 90 % en peso inferior a 2 micras. Se prefiere que las partículas sólidas en la preparación tengan un valor de d₅₀ desde 0,1 a 5 μm, preferentemente desde 0,2 a 2 μm y de la manera más preferida desde 0,35 a 1 μm, por ejemplo 0,7 μm.

[0037] Para mantener las partículas minerales suspendidas en una preparación acuosa y garantizar así que la viscosidad de la preparación se mantiene sustancialmente igual en el tiempo, se pueden usar aditivos tales como agentes de dispersión. Un agente de dispersión adecuado de acuerdo con la presente invención está realizado preferentemente con monómeros y/o comonómeros seleccionados del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido de anhídrido maleico, ácido isocrotónico, ácido aconítico (cis o trans), ácido mesacónico, ácido sinapínico, ácido undecilénico, ácido angélico, ácido canélico, ácido hidroxiacrílico, acroleína, acrilamida, acrilonitrilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, etileno, propileno, isobutileno, diisobutileno, acetato de vinilo, estireno, α-metil estireno, metil vinil cetona, los ésteres de ácidos acrílico y metacrílico y mezclas de los mismos, en donde, como agente de dispersión, se prefieren poli(ácido acrílico) y/o poli(ácido metacrílico).

lones litio del paso b)

15

20

40

45

55

60

[0038] De acuerdo con el paso b) del proceso de la presente invención, se proporcionan una o más fuentes de iones litio a la preparación acuosa del paso a) en una cantidad tal que la cantidad total de iones litio en la preparación acuosa sea desde 750 a 3.000 ppm, calculada con respecto al agua de la preparación.

[0039] Dichos iones litio se deberían proporcionar en una forma tal que al producirse la adición de dicha preparación acuosa del paso a), el pH de dicha preparación acuosa se mantenga en un intervalo tal que no se produzca ninguna disolución de dicho material mineral. Por ejemplo, en el caso de una suspensión de carbonato de calcio que tenga un pH de entre 7 y 10, el pH de esta suspensión no debería caer significativamente por debajo de un pH 7 al producirse la adición de iones litio, hacia un intervalo de pH que implique la disolución del carbonato de calcio.

[0040] Dichos iones litio se proporcionan preferentemente en una forma tal que al producirse su adición a dicha preparación acuosa del paso a), la viscosidad de dicha preparación acuosa no supere los 800 mPa·s.

[0041] Dichos iones litio pueden proporcionarse en forma de un compuesto de litio soluble en agua. Preferentemente, dicho compuesto de litio soluble en agua se selecciona de sales de litio, y preferentemente de

ES 2 398 708 T3

carbonato de litio, sales poliméricas de litio y mezclas de carbonato de litio con sales poliméricas de litio. En la realización más preferida, dicho compuesto de litio soluble en agua es carbonato de litio.

[0042] En la realización en donde dicho compuesto de litio soluble en agua es una mezcla de carbonato de litio y sales poliméricas de litio, se prefiere que la relación en peso de dicho carbonato de litio: sales poliméricas de litio sea desde 50:50 hasta 99,9:0,1.

[0043] Las sales poliméricas de litio se seleccionan preferentemente de sales de litio de homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida, polifosfatos y mezclas de los mismos, siendo dicha sal polimérica de litio más preferentemente un Li₂Na₂polifosfato, hexametafosfato de sodio-litio o poliacrilato de litio. El Li₂Na₂polifosfato puede ser preparar usando una técnica de intercambio iónico (tratamiento de un intercambiador de cationes en una columna con hidróxido de litio y antes de hacer pasar una solución basada en aqua de Na₄P₂O₇ desde la parte superior hasta la parte inferior de la columna).

15 **[0044]** Dichas sales poliméricas de litio son parcial o completamente neutralizadas, preferentemente hasta un grado de 5 a 100%, preferentemente hasta un grado de 25 a 100% y de la manera más preferida hasta un grado de 75 hasta 100% usando un agente neutralizador que contiene iones de litio y, opcionalmente, otros metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. Se prefiere especialmente que dichas sales poliméricas de litio se usen cuando preferentemente por lo menos el 40 % molar, preferentemente del 45 a80 % molar y más preferentemente del 95 al 100 % molar de los sitios ácidos de dichas sales poliméricas de litio sean neutralizados con litio.

[0045] En una realización especialmente preferida, los sitios ácidos de la sal polimérica de litio se neutralizan usando un agente de neutralización que contiene solamente litio o iones litio en combinación con iones magnesio.

- 25 **[0046]** Especialmente adecuados son los poliacrilatos y/o polimetacrilatos neutralizados con un peso molecular promedio no superior a 50.000, preferentemente con un peso molecular promedio en el intervalo de 1.000 a 25.000 y más preferentemente en el intervalo de 3.000 a 12.000.
- [0047] Se debe señalar que las cifras mencionadas anteriormente reflejan la cantidad de iones litio que están siendo adicionados a la preparación acuosa y no cubren cualesquiera iones litio que pueden estar presentes de manera natural en la preparación acuosa. Sin embargo, la cantidad de iones litio de origen natural, por ejemplo, en una pasta aguada (*slurry*) de carbonato de calcio, es despreciable y claramente por debajo de 50 ppm, basándose en el contenido de material mineral de la preparación acuosa.
- [0048] En una realización preferida, dichos iones litio se suministran a la preparación acuosa del paso a) en una cantidad tal que la cantidad total de iones litio en la preparación acuosa es de 750 a 1.500 ppm, calculada con respecto al aqua en la preparación.
- [0049] La cantidad óptima a utilizar dentro de los intervalos definidos se puede determinar mediante pruebas y series de pruebas preliminares a escala de laboratorio y mediante pruebas operativas complementarias.

lones sodio del paso c)

10

45

- **[0050]** De acuerdo con el paso c) del proceso de la presente invención, se adicionan una o más fuentes de iones sodio y/o potasio y/o magnesio a dicha preparación acuosa del paso a) en una cantidad tal que la cantidad total de iones sodio y/o potasio y/o magnesio en la preparación acuosa sea desde 3.000 hasta 7.500 ppm, calculada con respecto al agua en la preparación.
- [0051] Dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio deberían proporcionarse en una forma tal que al producirse su adición a dicha preparación acuosa del paso a), el pH de dicha preparación acuosa se mantenga en un intervalo tal que no se produzca ninguna disolución de dicho material mineral. Por ejemplo, en el caso de una suspensión de carbonato de calcio que tenga un pH entre 7 y 10, el pH de esta suspensión no debería caer significativamente por debajo de un pH 7 al adicionar dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio, hacia un intervalo de pH que implique la disolución de carbonato de calcio.
 - **[0052]** Dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio se proporcionan preferentemente en una forma tal que al producirse su adición a dicha preparación acuosa del paso a), la viscosidad de dicha preparación acuosa no supere los 800 mPa·s.
- [0053] Dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio pueden proporcionarse en forma de un compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio soluble en agua. Preferentemente, dicho compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio soluble en agua se selecciona de carbonato de sodio y/o potasio y/o magnesio, cloruro de sodio y/o potasio y/o magnesio, mezclas de cloruro de sodio y/o potasio y/o magnesio con sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio. En una

realización más preferida, dicho compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio soluble en agua es carbonato de sodio y/o potasio y/o magnesio. En una realización más preferida, dicho compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio es carbonato de sodio.

- 5 **[0054]** En la realización en donde dicho compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio soluble en agua es una mezcla de carbonato de sodio y/o potasio y/o magnesio y sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio, se prefiere que la relación en peso de dicho carbonato de sodio y/o potasio y/o magnesio : sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio sea desde 80:20 hasta 99,9:0,1.
- 10 [0055] Las sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio se seleccionan preferentemente de sales de sodio y/o potasio y/o magnesio de homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida, polifosfatos y mezclas de los mismos, siendo dicha sal polimérica de sodio más preferentemente un Li₂Na₂polifosfato, hexametafosfato de sodio-litio o poliacrilato de litio. El Li₂Na₂polifosfato se puede preparar usando una técnica de intercambio iónico (tratamiento de un intercambiador de cationes en una columna con hidróxido de litio y antes de hacer pasar una solución basada en agua de Na₄P₂O₇ desde la parte superior hasta la parte inferior de la columna).
- [0056] Dichas sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio son parcial o completamente neutralizadas, preferentemente hasta un grado de 5 a 100%, preferentemente hasta un grado de 25 a 100% y de la manera más preferida hasta un grado de 75 hasta 100% usando un agente neutralizador que contenga iones de sodio y/o potasio y/o magnesio y, opcionalmente otros metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. Se prefiere especialmente que dichas sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio se usen cuando preferentemente por lo menos el 40 % molar, preferentemente del 45 al 80 % molar y más preferentemente del 95 al 100 % molar de los sitios ácidos de dichas sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio sean neutralizados con sodio y/o potasio y/o magnesio.
 - **[0057]** En una realización especialmente preferida, los sitios ácidos de las sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio se neutralizan usando un agente de neutralización que contiene solamente sodio o iones sodio en combinación con iones magnesio.
- 30 **[0058]** Especialmente adecuados son los poliacrilatos y/o polimetacrilatos neutralizados con un peso molecular promedio no superior a 50.000, preferentemente con un peso molecular promedio en el intervalo de 1.000 a 25.000 y más preferentemente en el intervalo de 3.000 a 12.000.
- [0059] Se debe señalar que las cifras mencionadas anteriormente reflejan la cantidad de iones sodio y/o potasio y/o magnesio que está siendo adicionada a la preparación acuosa y no cubren cualesquiera iones sodio y/o potasio y/o magnesio que pueden estar presentes de manera natural en la preparación acuosa. Sin embargo, la cantidad de iones sodio y/o potasio y/o magnesio que se encuentran de manera natural, por ejemplo, en una pasta aguada (slurry) de carbonato de calcio, es despreciable y por debajo de 50 ppm, basándose en el contenido de material mineral de la preparación acuosa.
 - **[0060]** En una realización preferida, dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio se suministran a la preparación acuosa del paso a) en una cantidad tal que la cantidad total de iones sodio en la preparación acuosa sea desde 5.000 hasta 7.000 ppm, calculada con respecto al agua en la preparación.
- 45 **[0061]** La cantidad óptima que va a ser utilizada dentro de los intervalos definidos, se puede determinar mediante pruebas y series de pruebas preliminares a escala de laboratorio y mediante pruebas operativas complementarias.

Orden de los pasos

25

- 50 **[0062]** Dichos iones litio del paso b) y dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio del paso c) se pueden adicionar a la preparación acuosa del paso a) en cualquier orden. Por ejemplo, se pueden adicionar juntos o de manera separada antes y/o durante el almacenamiento o antes y/o durante el transporte de las preparaciones acuosas, de una manera conocida por los expertos.
- En una realización, dichos iones litio del paso b) y dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio del paso c) se adicionan simultáneamente. En esta realización, dichos iones litio del paso b) y dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio del paso c) se pueden mezclar previamente antes de la adición a dicha preparación acuosa del paso a).
- [0064] En una realización alternativa, dichos iones litio del paso b) y dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio del paso c) se adicionan de manera separada. En el caso en el que se proporcionan dichos iones litio a través de una sal polimérica, se prefiere que la sal polimérica de litio se adicione antes a dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio. En el caso en donde dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio se proporcionan en parte por medio de una sal polimérica, se prefiere que la sal polimérica de sodio y/o potasio y/o magnesio se adicione antes a dichos iones litio.

[0065] Se prefiere que dichos iones litio y dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio sean adicionados a dicha preparación acuosa del paso a) bajo mezcla.

Pasos adicionales del proceso

5

10

15

35

40

45

50

55

60

[0066] Además de dichos iones litio y dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio, se pueden añadir adicionalmente biocidas convencionales a dicha preparación acuosa de material mineral. Sin embargo, en una realización más preferida, en el proceso de la presente invención no se usa ningún biocida además del biocida formado combinando litio con magnesio y/o sodio y/o potasio.

[0067] En la realización menos preferida en donde se usa un biocida convencional, se prefiere que dicho biocida sea un desinfectante, en cuyo caso lo que más se prefiere es que dicho desinfectante sea adicionado antes que dichos iones litio y sodio y/o magnesio y/o potasio. Dicho desinfectante se puede dosificar de manera adicional después de la adición de dichos iones litio y sodio y/o magnesio y/o potasio.

[0068] Dicho biocida se selecciona preferentemente de biocidas basados en aldehído, biocidas liberadores de aldehído, biocidas de isotiazolina y mezclas de los mismos.

[0069] De acuerdo con la presente invención, un "biocida basado en aldehído" se refiere a un biocida que tiene uno o más grupos aldehídos. El biocida basado en aldehído de la presente invención se selecciona preferentemente del grupo consistente en formaldehído, acetaldehído, glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de los mismos y, preferentemente, es formaldehído, glutaraldehído y mezclas de los mismos.

[0070] De acuerdo con la presente invención, un "biocida liberador de aldehído" se refiere a un compuesto que es capaz de liberar mono-, di- y/o tri-aldehído. Los biocidas liberadores de aldehído preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen biocidas liberadores de formaldehído, biocidas liberadores de succinaldehído, biocidas liberadores de 2-propenal y mezclas de los mismos.

[0071] De acuerdo con otra realización, el compuesto liberador de aldehído se selecciona del grupo consistente en bencil alcoholmono(poli)-hemiformal, etilenglicolhemiformal (EGHF), [1,2-Etanodiilbis(oxi)]-bis-metanol, tetrahidro-1,3,4,6-tetraquis(hidroxilmetil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona (al que se hace referencia comúnmente también como TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de los mismos.

[0072] De acuerdo con la presente invención, un "biocida de isotiazolina" se refiere a un biocida que comprende por lo menos un grupo isotiazolina. Un biocida de isotiazolina preferido es 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT), o mezclas de los mismos.

[0073] De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el biocida liberador de aldehído y/o basado en aldehído se usa junto con biocidas seleccionados del grupo consistente en 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) y mezclas de los mismos.

[0074] En el caso en donde se use el biocida seleccionado de biocidas basados en aldehído, biocidas liberadores de aldehído, biocidas de isotiazolina y mezclas de los mismos, dicho biocida se puede combinar de manera ventajosa con una alcanolamina primaria de monoalcohol tal como se describe en el documento EP 2 329 712.

[0075] Además, dicho proceso puede comprender un paso, después de la adición de dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio y dichos iones litio, de secar dicha preparación acuosa para obtener un producto seco.

Preparación conservada obtenida

[0076] Otro objetivo de la presente invención reside en una preparación acuosa conservada obtenida mediante el proceso de la presente invención.

[0077] De acuerdo con la presente invención, se prefiere especialmente que la preparación acuosa obtenida mediante el proceso de la presente invención sea conservada con respecto a bacterias seleccionadas del grupo consistente en Thermus sp., Propionibacterium sp., Rhodococcus sp., Panninobacter sp., Caulobacter sp., Brevundimonas sp., Asticcacaulis sp., Sphingomonas sp., Rhizobium sp., Ensifer sp., Bradyrhizobium sp., Tepidimonas sp., Tepidicella sp., Aquabacterium sp., Pelomonas sp., Alcaligenis sp., Achromobacter sp., Ralstonia sp., Limnobacter sp., Massilia sp., Hydrogenophaga sp., Acidovorax sp., Curvibacter sp., Delftia sp., Rhodoferax sp., Alishewanella sp., Stenotrophomonas sp., Dokdonella sp., Methylosinus sp., Hyphomicrobium sp., Methylosulfomonas sp., Methylobacteria sp., Pseudomonas sp. y mezclas de las mismas, y más preferentemente contiene bacterias seleccionadas del grupo consistente en Pseudomonas putida, Pseudomonas mendocina, Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas alcaligenes, Pseudomonas pseudoalcaligenes, Pseudomonas entomophila, Pseudomonas syringae, Methylobacterium extorquens,

ES 2 398 708 T3

Methylobacterium radiotolerants, Methylobacterium dicloromethanicum, Metilobacterium organophilu, Hyphomicrobium zavarzini y mezclas de las mismas.

[0078] Preferentemente, conservación significa que la preparación acuosa tratada mantiene un valor de ufc/ml inferior a 10⁴ ufc/ml, más preferentemente inferior a 10³ ufc/ml y aún más preferentemente inferior a 10² ufc/ml cuando se produce contaminación con cualquiera de dichas bacterias.

[0079] Preferentemente el proceso y el uso de la invención proporcionan la conservación de preparaciones acuosas durante un período de tiempo de por lo menos 2 días, más preferentemente durante por lo menos 4 días, todavía más preferentemente durante por lo menos 6 días y de la manera más preferida durante por lo menos 8 días.

[0080] Dicha preparación acuosa conservada obtenida mediante el proceso de la presente invención puede encontrar aplicación en la fabricación de papel, tal como en formulaciones para fabricación de papel base y/o recubrimiento de papel y en formulaciones de pinturas.

[0081] Dicha preparación acuosa conservada obtenida mediante el proceso de la presente invención se puede secar para obtener un producto seco. Dichos productos secos encuentran aplicación especialmente en aplicaciones de plástico, alimentos, pienso y cosméticas.

20 Uso de un conservante

10

15

25

30

40

45

55

[0082] La presente invención se refiere también al uso de una composición que comprende

- (a) una o más fuentes de iones litio en una cantidad tal que la cantidad total de iones litio en la preparación acuosa sea de 750 a menos de 3.000 ppm, calculada con respecto al agua en la preparación, y
- (b) adicionar a la preparación acuosa del paso a) una o más fuentes de iones sodio y/o potasio y/o magnesio en una cantidad tal que la cantidad total de iones sodio en la preparación acuosa sea de 3.000 a menos de 7.500 ppm, calculada con respecto al agua en la preparación;

como conservante en una preparación acuosa de materiales minerales.

[0083] En una realización preferida, no se utiliza ningún otro aditivo que proporcione actividad biocida.

[0084] Los siguientes ejemplos pueden ilustrar adicionalmente la invención, pero no están destinados a limitar la invención a las realizaciones ejemplificadas. Los siguientes ejemplos muestran la buena conservación microbiológica de las preparaciones acuosas de materiales minerales de acuerdo con la invención.

Ejemplos

[0085] En la totalidad de los ejemplos siguientes, las características de distribución de tamaño de partículas se miden usando un SedigraphTM 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por los expertos y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de sustancias de carga y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0,1 % en peso de Na₄P₂O₇. Las muestras son dispersadas usando un agitador de alta velocidad y medios supersónicos.

[0086] Todas las mediciones del área superficial específica según BET, expresadas en m²/g, se miden de acuerdo con la ISO 4652.

50 **[0087]** Todas las viscosidades de Brookfield se miden con un Viscosímetro DV-II Brookfield equipado con un husillo LV-3 a una velocidad de 100 rpm y a temperatura ambiente (20 ± 3 °C).

[0088] Todas las cantidades de biocida y litio, sodio, magnesio y potasio expresadas en ppm representan valores en mg por kilogramo de aqua en la preparación acuosa.

[0089] Todos los recuentos bacterianos citados (valores están en ufc/ml) en las siguientes Tablas, se determinan después de 5 días tras el cultivo en placas y de acuerdo con el método de recuento descrito en "Bestimmung von aeroben mesophilen Keimen", Schweizerisches Lebensmittelbuch, capítulo 56, sección 7.01, edición de 1985, versión revisada de 1988.

Ejemplo 1: Preparación de preparaciones minerales acuosas

a) Pasta aguada (slurry) de carbonato de calcio 1

5

10

30

35

40

45

50

[0990] Se preparó la pasta aguada (*slurry*) de carbonato de calcio 1, moliendo en húmedo, en un molino de bolas de atrición recirculante, horizontal de 1,4 litros (Dyno-Mill™), una suspensión al 76,4% en peso de mármol del norte de Noruega que tiene un dee (diámetro esférico equivalente) inicial de aproximadamente 45 μm, en presencia de 0,6% en peso, basado en el peso total de carbonato de calcio seco, de un ácido poliacrílico polimerizado radicalmente (MW 6.000 g/Mol, polidispersidad 2,6 determinada por cromatografía de permeación en gel), en donde el 50 % molar de los grupos de ácido carboxílico se neutralizan con sodio y el 50 % molar restante de los grupos de ácido carboxílico se neutralizan con magnesio. Después de la trituración, el carbonato de calcio en suspensión presentaba la siguiente distribución de tamaño de partículas:

Diámetro (µm)	% en peso
< 2	91,5
< 1	62,2
< 0,2	17,9

[0091] La viscosidad de Brookfield de la pasta aguada se determinó como 180 mPa·s.

15 **[0092]** El contenido total de magnesio soluble fue de 21 ppm y el contenido total de sodio soluble fue de 927 ppm basado en el peso del agua en la pasta aguada.

b) Pasta aguada (slurry) de carbonato de calcio 2

20 [0093] Se preparó la pasta aguada de carbonato de calcio 2, moliendo en húmedo, en un molino de bolas de atrición recirculante, horizontal de 1,4 litros (Dyno-Mill™), una suspensión de 76,1% en peso de mármol del norte de Noruega que tenía un dee (diámetro esférico equivalente) inicial de aproximadamente 45 µm, en presencia de 0,6% en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio seco, de un ácido poliacrílico polimerizado radicalmente (MW 6.000 g/Mol, polidispersidad 2,6 determinada por cromatografía de permeación en gel), en donde el 100 % molar de los grupos de ácido carboxílico se neutralizan con litio. Después de la trituración, el carbonato de calcio en suspensión presentaba la siguiente distribución de tamaño de partículas:

Diámetro (µm)	% en peso
< 2	90,5
< 1	60,2
< 0,2	15,0

[0094] La viscosidad de Brookfield de la pasta aguada fue de 130 mPa·s. El contenido total de litio soluble fue de 800 ppm basado en el peso del agua en la pasta aguada.

Ejemplo 2: Actividad de Conservación

[0095] La actividad de conservación de varias realizaciones de la presente invención y de ejemplos de comparación se determinó en las pruebas siguientes.

Pruebas a) Iones Sodio y Litio

[0096] Se introdujeron 6.000 ppm de iones sodio, basado en el peso del agua en la suspensión, proporcionados en forma de una solución 1 M de carbonato de sodio, en muestras de 50 g de pasta aguada (*slurry*) de carbonato de calcio 1. En paralelo, se prepararon muestras de control de pasta aguada de carbonato de calcio 1 sin adicionar más iones sodio.

[0097] Las cantidades totales de sodio enumeradas en la siguiente Tabla se calcularon como la cantidad de iones sodio adicionada como carbonato de sodio a la pasta aguada de carbonato de calcio 1, más la cantidad de iones sodio solubles adicionada por medio del ácido poliacrílico según se ha mencionado anteriormente.

[0098] Se proporcionaron iones litio a las muestras indicadas, en forma de carbonato de litio, que se adicionó en forma de un polvo y se mezcló con la suspensión en las cantidades indicadas en la siguiente Tabla.

[0099] Después de esto, a la mitad de las muestras de pasta aguada de carbonato de calcio 1 se le inoculó o bien 1 ml de especie de *Pseudomonas* o bien 1 ml de especie de *Pseudomonas* que son mezclas resistentes de glutaraldehído-isotiazolina (estando dichas mezclas en forma de soluciones acuosas de 21 % en peso de glutaraldehído, 0,25 % en peso de metilisotiazolina y 0,75% en peso de clorometilisotiazolina). Cada una de las

muestras se incubó a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) se sembró en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron después de 5 días.

Pasta Aguada (slurry)	Especie Pseudomonas			Especie Ps	eudomonas resistente
	Na (ppm en agua)	Sin litio	Litio 1.350 ppm	Sin litio	Litio 750 ppm
Pasta aguada de carbonato de calcio 1	927 ppm	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
Pasta aguada de carbonato de calcio 1	6.927 ppm	>10 ⁴	<10 ²	>10 ⁴	<10 ²

[0100] Los resultados de la tabla anterior confirman que el recuento bacteriano de la suspensión cae por debajo de 10⁴ ufc/ml solamente cuando el sodio se implementa en combinación con litio en la cantidad adecuada.

Pruebas b) Iones Potasio y Litio

[0101] Se introdujeron 6.000 ppm de iones potasio, basándose en el peso del peso del agua en la suspensión, proporcionados en forma de una solución 1 M de carbonato de potasio, en muestras de 50 g de pasta aguada (*slurry*) de carbonato de calcio 1. En paralelo, se prepararon muestras de control de pasta aguada de carbonato de calcio 1 en ausencia de cualquier sodio.

[0102] A las muestras indicadas, se les suministraron iones litio en forma de carbonato de litio, el cual se adicionó en forma de un polvo y se mezcló con la suspensión en las cantidades indicadas en la siguiente Tabla.

[0103] Después de esto, a la mitad de las muestras de pasta aguada de carbonato de calcio 1 se le inoculó 1 ml de especie de *Pseudomonas* o 1 ml de especie de *Pseudomonas* que son mezclas resistentes de glutaraldehído-isotiazolina (estando dichas mezclas en forma de soluciones acuosas de 21 % en peso de glutaraldehído, 0,25 % en peso de metilisotiazolina y 0,75% en peso de clorometilisotiazolina). Cada una de las muestras se incubó a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) se sembró en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron después de 5 días.

Pasta Aguada (slurry)	Especie Pseudomonas		Especie Pseudomonas resistente		
	K (ppm en agua)	Sin litio	Litio 1.700 ppm	Sin litio	Litio 1.050 ppm
Pasta aguada de carbonato de calcio 1	0 ppm	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
Pasta aguada de carbonato de calcio 1	6.000 ppm	>10 ⁴	<10 ²	>10 ⁴	<10 ²

[0104] Los resultados de la tabla anterior confirman que el recuento bacteriano de la suspensión cae por debajo de 10⁴ ufc/ml solamente cuando el potasio se implementa en combinación con litio en la cantidad adecuada.

30 Pruebas c) Iones Sodio y Litio

[0105] Se introdujeron 2.250 ppm de iones sodio, basándose en el peso del peso del agua en la suspensión, proporcionados en forma de una solución 1 M de carbonato de sodio, en muestras de 50 g de pasta aguada de carbonato de calcio 1.

[0106] Las cantidades totales de sodio enumeradas en la siguiente Tabla, se calcularon como la cantidad de iones sodio adicionada como carbonato de sodio a la pasta aguada de carbonato de calcio 1, más la cantidad de iones sodio solubles adicionada por medio del ácido poliacrílico según se ha mencionado anteriormente.

40 **[0107]** Se proporcionaron iones litio, a las muestras indicadas, en forma de carbonato de litio, el cual se adicionó en forma de un polvo y se mezcló con la suspensión en las cantidades indicadas en la siguiente Tabla.

[0108] A todas las muestras se les inoculó a continuación 1 ml de especie de *Pseudomonas*. Después de la inoculación, las muestras se incubaron a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) se sembró en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron después de 5 días.

5

10

15

25

35

Pasta Aguada (slurry)	Especie <i>Pseudomonas</i>			
	Na (ppm en agua)	Sin litio	Litio 2.250 ppm	
Pasta aguada de carbonato de calcio 1	3.177 ppm	>10 ⁴	<10 ²	

[0109] Los resultados de la tabla anterior confirman que el recuento bacteriano de la suspensión cae por debajo de 10⁴ ufc/ml solamente cuando el sodio se implementa en combinación con litio en la cantidad adecuada.

Pruebas d) Iones Sodio o Potasio y Litio - Inoculaciones Múltiples de especies de Pseudomonas

5

10

15

20

25

30

35

[0110] Se introdujo la cantidad indicada de iones sodio o potasio, basándose en el peso del peso del agua en la suspensión, según se enumera en las siguientes Tablas, proporcionada en forma de una solución 1 M de carbonato de sodio o potasio, en muestras de 50 g de pasta aguada de carbonato de calcio 2. En paralelo, se prepararon muestras de control de pasta aguada de carbonato de calcio 1 en ausencia de cualquier sodio o potasio.

[0111] A continuación, a todas las muestras se les inoculó tres veces 1 ml de especies de *Pseudomonas*. Después de cada inoculación, las muestras se incubaron a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) se sembró en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron después de 5 días.

	Pasta aguada de carbonato de calcio 2			
Na (ppm en agua)	0	3.000	4.500	6.000
Li (ppm en agua)	800	800	800	800
Inoculación 1	>10 ⁴	<10 ²	<10 ²	<10 ²
Inoculación 2	>10 ⁴	10 ³	<10 ²	<10 ²
Inoculación 3	>10 ⁴	>10 ⁴	<10 ²	<10 ²

	Pasta aguada de carbonato de calcio 2	Pasta aguada de carbonato de calcio 2	Pasta aguada de carbonato de calcio 2
K (ppm en agua)	0	4.500	6.000
Li (ppm en agua)	800	800	800
Inoculación 1	>10 ⁴	<10 ²	<10 ²
Inoculación 2	>10 ⁴	<10 ³	<10 ²
Inoculación 3	>10 ⁴	>10 ⁴	<10 ²

[0112] Los resultados de las tablas anteriores confirman que el recuento bacteriano de la suspensión cae por debajo de 10⁴ ufc/ml después de por lo menos una inoculación solamente cuando el sodio o potasio se implementa en combinación con litio en la cantidad adecuada.

Pruebas e) lones Sodio o Potasio y Litio - Múltiples Inoculaciones de especies de *Pseudomonas* resistentes a biocidas

[0113] Se introdujo la cantidad indicada de iones sodio o potasio, basándose en el peso del peso del agua en la suspensión, como se enumera en las siguientes Tablas, proporcionada en forma de una solución 1 M de carbonato de sodio o potasio, en muestras de 50 g de Pasta aguada de carbonato de calcio 2. En paralelo, se prepararon muestras de control de Pasta aguada de carbonato de calcio 1 en ausencia de cualquier sodio o potasio.

[0114] A continuación, a todas las muestras se les inoculó tres veces 1 ml de especies de *Pseudomonas* que son mezclas resistentes de glutaraldehído-isotiazolina (estando dichas mezclas en forma de soluciones acuosas de 21 % en peso de glutaraldehído, 0,25 % en peso de metilisotiazolina y 0,75% en peso de clorometilisotiazolina). Después de cada inoculación, las muestras se incubaron a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) se sembró en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron después de 5 días.

	Pasta aguada de carbonato de calcio 2			
Na (ppm en agua)	0	3.000	4.500	6.000
Li (ppm en agua)	800	800	800	800
Inoculación 1	>10 ⁴	<10 ³	<10 ²	<10 ²
Inoculación 2	>10 ⁴	>10 ⁴	<10 ³	<10 ²
Inoculación 3	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	<10 ²

ES 2 398 708 T3

	Pasta aguada de carbonato de calcio 2			
K (ppm en agua)	0	3.000	4.500	6.000
Li (ppm en agua)	800	800	800	800
Inoculación 1	>10 ⁴	<10 ³	<10 ³	<10 ²
Inoculación 2	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
Inoculación 3	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴

[0115] Los resultados de las tablas anteriores confirman que el recuento bacteriano de la suspensión cae por debajo de 10⁴ ufc/ml después de por lo menos una inoculación solamente cuando el sodio o potasio se implementa en combinación con litio en la cantidad adecuada.

REIVINDICACIONES

- 1. Proceso para conservar una preparación acuosa de material mineral, caracterizado porque el proceso comprende los siguientes pasos:
 - (a) proporcionar una preparación acuosa de por lo menos un material mineral;

5

45

50

55

- (b) adicionar a la preparación acuosa del paso a) una o más fuentes de iones litio en una cantidad tal que la cantidad total de iones litio en la preparación acuosa sea de 750 a menos de 3.000 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación;
- 10 (c) adicionar a la preparación acuosa del paso a) una o más fuentes de iones sodio y/o potasio y/o magnesio en una cantidad tal que la cantidad total de iones sodio y/o potasio y/o magnesio en la preparación acuosa sea de 3.000 a menos de 7.500 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación, en donde los pasos (b) y (c) se pueden realizar simultáneamente, o por separado en cualquier orden.
- Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha preparación acuosa tiene un contenido de sólidos de 1 a 85%, preferentemente de 10 a 82%, y más preferentemente de 20 a 80%, en peso seco con respecto al peso total de la preparación acuosa.
- 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha preparación acuosa del paso a) tiene un valor de pH de 6 a 10,5, y preferentemente de 7 a 10.
 - 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha preparación acuosa del paso a) tiene una viscosidad de 50 a 800 mPa·s, y más preferentemente de 80 a 600 mPa·s.
- 5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho material mineral es natural o sintético y se selecciona del grupo consistente en carbonato de calcio, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, talco, sulfato de calcio, cuarzo, atapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice dividida finamente, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos, piedra pómez, sepiolita, dolomita, materiales de pigmento compuestos que incluyen carbonato de calcio precipitado, mica, dióxido de titanio, y mezclas de los mismos, y preferentemente del grupo consistente en carbonato de calcio triturado, tal como mármol, piedra caliza, creta o mezclas de los mismos, carbonato de calcio precipitado, dolomita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada y mezclas de los mismos.
- 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dichos iones litio se proporcionan en forma de un compuesto de litio soluble en agua, preferentemente en forma de sales de litio, seleccionándose dichas sales de litio más preferentemente de carbonato de litio, sales poliméricas de litio y mezclas de carbonato de litio con sales poliméricas de litio, seleccionándose preferentemente dichas sales poliméricas de litio de sales de litio de homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos, tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida, polifosfatos y mezclas de los mismos, siendo dicha sal polimérica de litio más preferentemente Li₂Na₂polifosfato, hexametafosfato de sodio-litio o poliacrilato de litio, siendo dichas sales de litio de la manera más preferida carbonato de litio.
 - 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque en la realización en donde dicho compuesto de litio soluble en agua es una mezcla de carbonato de litio y sales poliméricas de litio, la relación en peso de dicho carbonato de litio : sales poliméricas de litio es de 50:50 hasta 99,9:0,1.
 - 8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se proporcionan dichos iones litio a la preparación acuosa del paso a) en una cantidad tal que la cantidad total de iones litio en la preparación acuosa es de 750 a 1.500 ppm, calculada con respecto al agua en la preparación.
 - 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio se proporcionan en forma de un compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio soluble en agua, seleccionándose preferentemente, dicho compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio soluble en agua, de carbonato de sodio y/o potasio y/o magnesio, cloruro de sodio y/o potasio y/o magnesio, mezclas de cloruro de sodio y/o potasio y/o magnesio, y mezclas de carbonato de sodio y/o potasio y/o magnesio con sales poliméricas de sodio y/o potasio y/o magnesio, seleccionándose más preferentemente, dicho compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio soluble en agua, de carbonato de sodio y/o potasio y/o magnesio, siendo dicho compuesto de sodio y/o potasio y/o magnesio soluble en agua de la manera más preferida, carbonato de sodio.
 - 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio se suministran a la preparación acuosa del paso a) en una cantidad tal que la cantidad total de iones sodio en la preparación acuosa es de 5.000 a 7.000 ppm, calculada con respecto al agua en la preparación.

- 11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dichos iones litio del paso b) y dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio del paso c) se adicionan simultáneamente a la preparación acuosa del paso a).
- 12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dichos iones litio del paso b) y dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio del paso c) se adicionan de manera separada a la preparación acuosa del paso a).
- 10 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque en el caso en el que dichos iones litio se proporcionen por medio de una sal polimérica, la sal polimérica de litio se adiciona antes a dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio.
- Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque en el caso en el que dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio se proporcionen en parte por medio de una sal polimérica, la sal polimérica de sodio y/o potasio y/o magnesio se adiciona antes a dichos iones litio.
- 15. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque en el proceso de la presente invención no se usa ningún biocida además del biocida formado combinando litio con magnesio y/o sodio y/o potasio.
 - 16. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque después de la adición de dichos iones sodio y/o potasio y/o magnesio y dichos iones litio, dicha preparación acuosa se seca para obtener un producto seco.
 - 17. Preparación acuosa que se puede obtener mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 18. Preparación acuosa de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizada porque se conserva con respecto a bacterias seleccionadas del grupo consistente en Thermus sp., Propionibacterium sp., Rhodococcus sp., Panninobacter sp., Caulobacter sp., Brevundimonas sp., Asticcacaudis sp., Sphingomonas sp., Rhizobium sp., Ensifer sp., 30 Bradyrhizobium sp., Tepidimonas sp., Tepidicella sp., Aquabacterium sp., Pelomonas sp., Alcaligenis sp., Achromobacter sp., Ralstonia sp., Limnobacter sp., Massilia sp., Hydrogenophaga sp., Acidovorax sp., Curvibacter sp., Delftia sp., Rhodoferax sp., Alishewanella sp., Stenotrophomonas sp., Dokdonella sp., Methylosinus sp., Hyphomicrobium sp., Methylosulfomonas sp., Methylobacteria sp., Pseudomonas sp. y mezclas de de las mismas, y más preferentemente contiene bacterias seleccionadas del grupo consistente en Pseudomonas putida, 35 mendocina. Pseudomonas fluorescens. Pseudomonas alcaligenes. Pseudomonas Pseudomonas pseudoalcaligenes. Pseudomonas entomophila, Pseudomonas syringae, Methylobacterium extorquens, Methylobacterium radiotolerants. Methylobacterium dicloromethanicum. Methylobacterium organophilu, Hyphomicrobium zavarzini y mezclas de las mismas. 40
 - 19. Uso de la preparación acuosa de acuerdo con la reivindicación 17 ó 18 en la fabricación de papel, tal como en formulaciones para fabricación de papel base y/o recubrimiento de papel, o en formulaciones de pinturas.
 - 20. Producto seco que puede obtenerse de acuerdo con el proceso de la reivindicación 16.
 - 21. Uso del producto seco de acuerdo con la reivindicación 20 en aplicaciones de plásticos, alimentos, pienso o cosméticos.
 - 22. Uso de una composición que comprende

5

25

45

50

- (a) una o más fuentes de iones litio en una cantidad tal que la cantidad total de iones litio en la preparación acuosa es de 750 a menos de 3.000 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación, y (b) adicionar a la preparación acuosa del paso a) una o más fuentes de iones sodio y/o potasio y/o magnesio en una cantidad tal que la cantidad total de iones sodio en la preparación acuosa es de 3.000 a menos de 7.500 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación;
 - como conservante en una preparación acuosa de materiales minerales.
- 23. Uso de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque no se usa ningún otro aditivo que proporcione actividad biocida.