

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 844**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)
A01N 37/04 (2006.01)
A01N 35/02 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01)
A01N 59/08 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2009 E 09151791 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 2108260**

54 Título: **Composición que tiene actividad biocida para preparaciones acuosas**

30 Prioridad:

18.04.2008 US 124637 P
11.04.2008 EP 08154448

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.08.2013

73 Titular/es:

OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)
BASLERSTRASSE 42
4665 OFTRINGEN, CH

72 Inventor/es:

DI MAIUTA, NICOLA;
SCHWARZENTRUBER, PATRICK;
BURI, MATTHIAS y
GANE, PATRICK ARTHUR CHARLES

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 420 844 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

Composición que tiene actividad biocida para preparaciones acuosas.

La invención se relaciona con una composición que proporciona actividad biocida en preparaciones acuosas, tales como suspensiones o dispersiones y especialmente en dispersiones blancas de minerales (*White Mineral Dispersions* (WMD)) en las que los minerales se seleccionan del grupo que comprende carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los mismos. La invención se relaciona además con procesos para la estabilización bacteriana de tales preparaciones acuosas y con el uso de compuestos que ejercen una actividad biocida.

En la práctica, las preparaciones acuosas y de manera especial las suspensiones, dispersiones o lechadas de sólidos insolubles en agua tales como minerales, cargas o pigmentos son empleadas de manera extensiva en las industrias del papel, pintura, caucho y plásticos como recubrimientos, cargas, diluyentes y pigmentos para la fabricación de papel, y también como barnices acuosos y pinturas. Por ejemplo, las suspensiones o lechadas de carbonato de calcio, talco o caolín son empleadas en la industria del papel en grandes cantidades como cargas y/o como un componente en la preparación de papel recubierto. Las preparaciones acuosas típicas de sólidos insolubles en agua están caracterizadas por que comprenden agua, un compuesto sólido insoluble en agua y opcionalmente aditivos adicionales, tales como agentes de dispersión, en forma de suspensión, lechada o dispersión con un contenido de sólido insoluble en agua de 1 a 80% en peso basado en el peso total de la preparación. Una preparación acuosa típica es una dispersión blanca de mineral (WMD) que tiene un contenido de sólidos de 45 a 78% en peso. Los polímeros y copolímeros solubles en agua que pueden ser empleados tales como, por ejemplo, dispersantes y/o adyuvantes de molienda en tal preparación son descritos en, por ejemplo, el documento US 5.278.248.

Las preparaciones acuosas mencionadas anteriormente son frecuentemente objeto de contaminación por microorganismos tales como bacterias aeróbicas y anaeróbicas lo que tiene como resultado cambios en las propiedades de la preparación, tales como cambios en la viscosidad y/o pH, decoloraciones o reducción de otros parámetros de calidad, que afectan de manera negativa a su valor comercial. Por lo tanto, los productores de tales preparaciones acuosas frecuentemente toman medidas para estabilizar las suspensiones, dispersiones o lechadas. Por ejemplo, es conocido que los biocidas que liberan aldehído reducen el crecimiento y la acumulación de tales microorganismos en las preparaciones acuosas y, de esta manera, reducen la tendencia a las alteraciones no deseadas de estas preparaciones, tales como cambios en la viscosidad u olores desagradables.

Para asegurar una calidad microbiológica aceptable de las preparaciones acuosas, se emplean conservantes o biocidas durante todo el ciclo de vida de la preparación (producción, almacenamiento, transporte, uso). En la técnica, se han propuesto diversos enfoques para mejorar la calidad microbiológica de las preparaciones acuosas. Por ejemplo, el documento EP 1 139 741 describe suspensiones o dispersiones acuosas de minerales, cargas y/o pigmentos, que contienen un agente microbiocida en forma de disolución y derivados de fenol en forma parcialmente neutralizada. El documento US 5.496.398 se relaciona con un proceso para la reducción de microorganismos en lechadas de arcilla caolín mediante una combinación de calor de baja temperatura y niveles reducidos de un agente microbiocida. El documento WO 02/052941 describe composiciones biocidas para su incorporación en pinturas, recubrimientos, enlucidos y plásticos que comprenden al menos un óxido metálico y al menos una sal metálica. El documento US 2006/0111410 menciona una mezcla que comprende 1,2-benzisotiazolinona (BIT) y tetrametilacetilendiurea (TMAD) para la protección de materiales y productos industriales en contra del ataque y destrucción por microorganismos. Además, en la técnica se sugiere la adición de sustancias que liberan formaldehído en tales preparaciones acuosas para mejorar la calidad microbiológica. Por ejemplo, el documento US 4.655.815 menciona una composición antimicrobiana que comprende un donante de formaldehído. Además, el documento WO 2006/079911 describe un método de protección en contra de microorganismos mediante el aumento de la concentración de ión OH^- en la suspensión.

El documento GB 1 443 786 describe el uso de sales de litio tales como cloruro de litio para proporcionar una disolución esterilizante más eficaz.

El documento WO 2004/040979 A1 se relaciona con mezclas antimicrobianas sinérgicas que contienen 1,2-benzisotiazolinona (BIT) y bencilhemiformal (BHF). Las mezclas correspondientes se emplean, por ejemplo, para lechadas de pigmentos. El documento WO 2004/040979 A1 no se relaciona con el tratamiento de preparaciones acuosas que contienen cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a, y/o que degradan biocidas que liberan aldehído.

Los documentos EP 1 661 587 A1 y EP 1 547 621 se relacionan con composiciones germicidas que incluyen ftalaldehído como ingrediente activo. Se ha indicado en los documentos EP 1 661 587 A1 y EP 1 547 621 que las sales carbonato y bicarbonato pueden aumentar la eficacia germicida de los ftalaldehídos. Sin embargo, los documentos EP 1 661 587 A1 y EP 1 547 621 no están relacionados con el tratamiento de preparaciones acuosas que contienen cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a, y/o que degradan los biocidas que liberan aldehído. El documento EP 1 623 725 describe composiciones germicidas, kits, métodos para preparar las composiciones germicidas y métodos para usar las composiciones para desinfectar o esterilizar. Las composiciones

comprenden ftalaldehído y sales de haluro tales como, por ejemplo, haluros de metales alcalinos, incluyendo haluros de litio.

El documento US 2001/0009682 A1 se relaciona con concentrados desinfectantes que tienen una actividad biocida mejorada que pueden contener un aldehído tal como glutaraldehído, un glicol y un tampón basado en litio. En el documento US 2001/0009682 A1 se describe que el tampón es requerido para controlar el pH tanto del concentrado como de sus diluciones en el intervalo deseado de efectividad del biocida. El documento US 2001/0009682 A1 tampoco se relaciona con el tratamiento de preparaciones acuosas que contengan cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a, y/o que degraden los biocidas que liberan aldehído.

El documento U.S. 3 983 252 describe que la estabilidad y potencia de los desinfectantes basados en dialdehído saturado se pueden mantener durante mucho tiempo introduciendo una sal alcalina tal como una sal de litio que tampone la disolución e inhiba la polimerización del aldehído.

Debido al espectro limitado de actividad de diversos biocidas, la eficacia de tales biocidas en contra de las bacterias no es siempre satisfactoria si las cepas de bacterias que están presentes son resistentes a, tolerantes a, y/o degradan tales biocidas, y por lo tanto, en algunos casos la acción obtenida es insuficiente para evitar la alteración de las preparaciones acuosas inducida por microbios.

Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones adecuadas que proporcionen actividad biocida suficiente en preparaciones acuosas tales como suspensiones, dispersiones y lechadas de sólidos insolubles en agua a fin de conseguir una estabilización suficiente que dure más tiempo.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición que proporcione una actividad biocida efectiva en preparaciones acuosas, tales como dispersiones, suspensiones o lechadas de sólidos insolubles en agua que contienen cepas de bacterias seleccionadas del grupo que consiste en *Methylobacteria* y *Pseudomonas*, que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan biocidas específicos. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una composición para reducir el crecimiento y la acumulación de microorganismos en preparaciones acuosas y, de esta manera, reducir la tendencia a las alteraciones de estas preparaciones y mantener la viscosidad y pH deseados, el brillo y el color y evitar el mal olor. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una composición para la reducción del crecimiento y de la acumulación de microorganismos en preparaciones acuosas que contienen cepas de bacterias seleccionadas del grupo que consiste en *Methylobacteria* y *Pseudomonas*, que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan biocidas específicos y, de esta manera, reducir la tendencia a las alteraciones de estas preparaciones y mantener la viscosidad y pH deseados, el brillo y el color y evitar el mal olor. Otro objetivo es proporcionar una composición o proceso para la estabilización bacteriana y/o la desinfección y/o la conservación y/o el control de la contaminación microbiana de preparaciones acuosas. Aún otro objetivo de la invención es proporcionar una composición que sea fácil de aplicar y de distribuir en preparaciones acuosas y que reduzca o evite la formación de agregados o un aumento en la viscosidad o una reducción de la estabilidad física de almacenamiento de la preparación acuosa.

Estos y otros objetivos de la presente invención pueden ser resueltos mediante un proceso y una composición tal como se describe en la presente invención y tal como se define en las reivindicaciones.

De acuerdo con un aspecto de la presente solicitud, se proporciona un proceso para la estabilización bacteriana de una preparación acuosa, comprendiendo dicha preparación al menos un carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio o mezclas de los mismos y al menos una cepa de bacterias seleccionada del grupo que consiste en *Methylobacteria* y *Pseudomonas* que es resistente a, tolerante a y/o que degrada biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en ausencia de iones litio,

en donde el proceso comprende las etapas de:

(a) agregar a la preparación acuosa uno o más biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en la preparación acuosa sea desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto al agua de la preparación;

(b) agregar al menos un compuesto de litio soluble en agua a la preparación acuosa en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado en la preparación acuosa sea desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua de la preparación,

en donde las etapas (a) y (b) pueden ser llevadas a cabo de manera simultánea, o separada, en cualquier orden, y en donde la estabilización conduce a una reducción en el valor de cfu/ml hasta un valor inferior a 10^4 cfu/ml, en donde el al menos un compuesto de litio soluble en agua es una sal polimérica de litio seleccionada del grupo que consiste en homopolímeros acrílicos, polímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida.

De acuerdo con la presente invención, la al menos una fuente de litio soluble en agua puede ser considerada como un compuesto que ejerce una actividad biocida o que induce una actividad biocida. Cuando en adelante se haga

referencia al compuesto que ejerce una actividad biocida, se quiere decir la al menos una fuente de litio soluble en agua.

5 De acuerdo con la presente invención, un "biocida que libera aldehído" se refiere a un compuesto que es capaz de liberar mono- di- y/o tri-aldehídos. Los biocidas que liberan aldehído incluyen, por ejemplo, (etilendioxi)dimetanol, que libera formaldehído.

De acuerdo con la presente invención, un "biocida basado en aldehído" se refiere a un biocida que tiene uno o más grupos aldehído. Los biocidas basados en aldehído incluyen, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, glutardialdehído y glioxal.

10 En el resto de la presente invención, un "compuesto que ejerce una actividad biocida" es un compuesto que induce o que ejerce una actividad biocida (por ejemplo, la reducción o la prevención del crecimiento y/o la acumulación de microorganismos) en una preparación acuosa que contiene un "biocida que libera aldehído y/o que está basado en aldehído" en comparación con una preparación acuosa que contiene un "biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído" pero que no contiene un tal "compuesto que ejerce una actividad biocida".

15 La cantidad de litio solubilizado en la preparación acuosa y la cantidad de biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído en la preparación acuosa, *i.e.* el contenido o concentración de litio y de los biocida(s) en la preparación acuosa, tal como se la especifica en esta memoria, corresponde a la cantidad que es necesaria para alcanzar la actividad biocida de la invención y las ventajas de la presente invención. En consecuencia, el litio solubilizado y el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído de acuerdo con la presente invención serán agregados al inicio del proceso en las cantidades correspondientes a fin de ajustar la concentración requerida en la preparación acuosa. Si es necesario, una cantidad adicional de litio solubilizado y/o del biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído puede ser agregada durante el proceso de estabilización de la invención a fin de mantener la actividad biocida o el efecto estabilizante. Dicha cantidad adicional de acuerdo con la presente invención debe ser seleccionada de manera que la concentración de litio solubilizado y/o de biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído sea incrementada por encima de la cantidad mínima respectiva que se especifica en esta memoria, pero, al mismo tiempo, que no exceda las cantidades máximas especificadas.

25 En el sentido de la presente invención, bacterias que son "resistentes" se refiere a bacterias que tienen la capacidad de resistir a los efectos de dichos biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas que se basan en aldehído cuando son dosificados de una manera tal que la cantidad total de biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas que se basan en aldehído en la preparación acuosa sea desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculada respecto a la cantidad de agua de la preparación. Tal resistencia evoluciona de manera natural a través de la selección natural, que actúa basándose en mutaciones al azar, pero que también puede ser modificada por ingeniería genética mediante la aplicación de un estrés evolutivo sobre una población.

30 En el sentido de la presente invención, bacterias que son "tolerantes" se refiere a bacterias que tienen la capacidad de sobrevivir en presencia de dichos biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas que se basan en aldehído sin desarrollar una mutación al azar.

En el sentido de la presente invención, las bacterias que "degradan" dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído corresponden a bacterias que tienen la capacidad de convertir dichos biocidas en formas inactivas y/o moléculas más pequeñas, por ejemplo, mediante el uso de estos substratos como intermedios en sus rutas metabólicas.

40 De acuerdo con la presente invención, se observa un "crecimiento significativo" de cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído si la diferencia, *i.e.* el crecimiento de las bacterias es mayor que el error asociado con la técnica de medición cuando se somete a ensayo en una semana y se evalúa mediante cultivo en placas de agar para recuento (PCA), en donde las placas se incuban a 30°C y se evalúan después de 48 horas, de acuerdo con el método estándar de recuento de placas.

45 De acuerdo con la presente invención, la frase "estabilización bacteriana de una preparación acuosa" significa que no se observa "crecimiento significativo" de cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído. La estabilización conduce a la reducción del valor cfu/ml (unidades formadoras de colonia por mililitro) de la preparación acuosa tratada hasta un valor menor que 10^4 cfu/ml, más preferentemente hasta un valor menor que 10^3 cfu/ml, e incluso más preferentemente hasta un valor menor que 10^2 cfu/ml.

De acuerdo con la presente invención, el contenido de litio en el agua puede ser evaluado mediante la filtración de los sólidos en la suspensión mediante filtración con membrana (tamaño de poro de 0,2 micrómetros) y midiendo el contenido de litio en el filtrado mediante cromatografía líquida.

55 De acuerdo con la presente invención, el contenido de biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en agua puede ser evaluado mediante HPLC (cromatografía líquida de alta presión). Si es necesario, el biocida

correspondiente que libera aldehído y/o que se basa en aldehído puede ser convertido en un derivado antes de la evaluación mediante HPLC.

5 En el sentido de la presente invención, una "lechada" es una suspensión que comprende minerales insolubles y agua y opcionalmente aditivos adicionales. Usualmente, las lechadas contienen grandes cantidades de sólidos y son más viscosas y generalmente de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forman.

En el sentido de la presente solicitud, el término "mineral" abarca minerales, cargas, y/o pigmentos, naturales o sintéticos tales como carbonato de calcio, talco, creta, dolomita, mica, dióxido de titanio, etc.

10 De acuerdo con la presente invención, el término "estabilización de una preparación acuosa" significa que el número de bacterias es disminuido mediante la adición de una composición biocida de manera que la preparación permanezca estable.

En el sentido de la presente solicitud, el contenido total de sólidos corresponde al peso residual de la preparación después del secado durante 3 horas a 105°C.

15 En el sentido de la presente solicitud, una "Dispersión blanca de mineral" (WMD) es una dispersión mineral que contiene carbonato de calcio natural molido seco y/o húmedo y/o dolomita y/o carbonato de calcio precipitado en su forma de aragonita, calcita o vaterita, arcilla, tal como caolín y/o montmorillonita, y/o mica, y/o talco que proporciona propiedades mejoradas, tales como propiedades ópticas y/o mecánicas al papel, pinturas y plásticos.

20 En el sentido de la presente invención, "carbonato de calcio molido" (GCC) es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol, creta o dolomita, y es procesado a través de un tratamiento como molienda, tamizado y/o fraccionamiento por vía húmeda y/o seca, por ejemplo mediante un ciclón o un clasificador.

En el sentido de la presente invención, "carbonato de calcio precipitado" (PCC) es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y piedra caliza en un ambiente acuoso o mediante la precipitación de una fuente de iones calcio y una fuente de iones carbonato en agua.

Además, la presente invención se refiere al uso de una composición que comprende

25 (a) uno o más biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en la preparación acuosa sea desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto al agua de la preparación, y

30 (b) al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado, preferentemente en forma de iones litio, en la preparación acuosa sea desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua de la preparación;

35 como una composición biocida en una preparación acuosa que comprende cepas de bacterias seleccionadas del grupo que consiste en *Methylobacteria* y *Pseudomonas* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en ausencia de iones litio, en donde la al menos una fuente de compuesto de litio soluble en agua es una sal polimérica de litio seleccionada del grupo que consiste en homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que proporciona actividad biocida en preparaciones acuosas, en el cual la composición comprende:

40 (a) uno o más biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído; y

(b) al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua;

en el cual la al menos una fuente de compuesto de litio soluble en agua es una sal polimérica de litio, seleccionada del grupo que consiste en homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida.

45 Es especialmente preferido el uso de la composición de la invención en el proceso para la estabilización bacteriana de una preparación acuosa, i.e. el agregar dicha composición a la preparación.

50 Respecto de las cantidades de sales orgánicas y/o inorgánicas poliméricas de litio y del biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído contenidos en la composición, el experto en la técnica sabrá ajustar una concentración o una cantidad adecuada de manera que las concentraciones contempladas en la preparación acuosa final puedan ser obtenidas. Por ejemplo, la relación de peso entre el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído respecto de la sal polimérica de litio en la composición puede ser ajustada de manera que permita el ajuste de la concentración del biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído para que sea desde 250 ppm hasta 5000 ppm y para que la concentración de litio solubilizado resultante de la adición de la sal polimérica de litio sea desde

1000 ppm hasta 3000 ppm, calculada respecto al peso del agua de la preparación, después de la adición de dicha composición a una preparación acuosa.

5 Cuando en lo que sigue se hace referencia a las realizaciones preferidas o a detalles técnicos del proceso de la invención para la estabilización bacteriana de preparaciones acuosas, se debe entender que estas realizaciones preferidas o estos detalles técnicos también se refieren a las composiciones de la invención y al uso de la invención de las composiciones que se definen en esta memoria (siempre que sea aplicable). Si, por ejemplo, se establece que el proceso de la invención se lleva a cabo de manera preferente mediante el uso de uno o más biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído siendo seleccionados del grupo que consiste en biocidas que liberan formaldehído, biocidas que liberan acetaldehído y biocidas que liberan succinaldehído, la composición de la
10 invención también comprende preferentemente uno o más biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído siendo seleccionados del grupo que consiste en biocidas que liberan formaldehído, biocidas que liberan acetaldehído y biocidas que liberan succinaldehído.

De acuerdo con una realización preferida del proceso de la invención, el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído y dicho compuesto de litio soluble son agregados de manera separada a la preparación acuosa.

15 De acuerdo con otra realización preferida del proceso de la invención, dicho compuesto de litio soluble puede ser agregado antes que dicho biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído. Como alternativa, puede ser especialmente preferido, de acuerdo con el proceso de la invención que dicho biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído sea agregado antes que dicho compuesto de litio soluble.

20 De acuerdo con una realización especialmente preferida del proceso o de la composición de la invención, el compuesto que libera aldehído es seleccionado del grupo que consiste en biocidas que liberan formaldehído, biocidas que liberan acetaldehído, biocidas que liberan succinaldehído, biocidas que liberan 2-propenal y mezclas de los mismos, preferentemente de entre biocidas que liberan formaldehído, siendo dichos biocidas que liberan formaldehído preferentemente seleccionados del grupo que comprende bencil alcoholmono(poli)-hemiformal, etilenglicolhemiformal, tetrahidro-1,3,4,6-tetrakis(hidroxilmetil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona (también comúnmente denominada TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de los mismos.

25 De acuerdo con otra realización especialmente preferida del proceso o de la composición de la invención, el biocida que se basa en aldehído es seleccionado del grupo que comprende formaldehído, acetaldehído, glioxal, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de los mismos, y preferentemente es formaldehído, glutaraldehído o mezclas de los mismos.

30 De acuerdo con otra realización preferida del proceso o de la composición de la invención, el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído es empleado con otros biocidas seleccionados del grupo que consiste en 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) y mezclas de los mismos.

35 De acuerdo con una realización especialmente preferida del proceso de la invención, el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído es agregado a la preparación acuosa en una cantidad desde 750 ppm hasta 4000 ppm, preferentemente en una cantidad desde 1500 ppm hasta 3000 ppm, calculado respecto al agua de la preparación.

Según el proceso de la invención el al menos un compuesto de litio soluble en agua es una sal polimérica de litio seleccionada del grupo que consiste en homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y de ácido maléico y/o acrilamida, polifosfatos, siendo dichas sales poliméricas de litio más preferentemente un Li_2Na_2 polifosfato, hexametrafosfato de litio-sodio o poliacrilato de litio.

40 De acuerdo con el proceso o composición de la invención, se prefiere especialmente que las sales poliméricas de litio orgánicas y/o inorgánicas sean empleadas como al menos un compuesto de litio soluble en agua en donde preferentemente al menos 40% en moles, preferentemente 45 a 80% en moles y más preferentemente 95 a 100% en moles, de los sitios ácidos de dichas sales poliméricas de litio estén neutralizados por litio.

45 De acuerdo con otra realización preferida del proceso de la invención, la al menos una fuente de compuesto de litio soluble en agua es agregada a la preparación acuosa en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado en la preparación acuosa sea desde 1500 hasta 2500 ppm, calculado respecto al agua de la preparación.

50 De acuerdo con la presente invención, la preparación acuosa contiene cepas de bacterias seleccionadas del grupo que comprende *Methylobacterias* y *Pseudomonas* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio, más preferentemente, son cepas de bacterias seleccionadas del grupo que comprende *Methylobacteria extorquens*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas mendocina* o mezclas de las mismas, que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio.

55 De acuerdo con la invención, los minerales son seleccionados del grupo que comprende carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los mismos, y preferentemente comprende carbonato de calcio natural y/o sintético.

A continuación, se hace referencia a realizaciones preferidas adicionales de la presente invención:

De acuerdo con una realización preferida de la composición o del proceso de la invención, la preparación acuosa es una suspensión y/o dispersión, preferentemente una dispersión blanca de minerales (WMD), en la que los minerales se seleccionan del grupo que comprende carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio o mezclas de los mismos.

De acuerdo con aún otra realización de la composición o del proceso de la invención, la preparación es una suspensión de carbonato de calcio que comprende carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado.

Los sitios ácidos de la sal polimérica de litio de acuerdo con la presente invención están preferentemente neutralizados de manera parcial o completa por litio o por mezclas de litio y otros cationes. De acuerdo con una realización preferida de la composición o proceso de la invención, la cantidad de agente neutralizado representa desde aproximadamente 0,1 a 2,0% en peso, preferentemente desde aproximadamente 0,2 a 0,9% en peso y más preferentemente desde aproximadamente 0,4 a 0,8% en peso, basándose en el peso total de la preparación. Si está presente una suspensión de pigmento, preferentemente está presente 0,02 a 0,2 mg/m² de sal polimérica de litio respecto de la superficie del pigmento.

De acuerdo con una realización preferida de la composición o del proceso de la invención, la al menos una fuente de compuesto de litio soluble en agua está contenida en la preparación acuosa en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado en la preparación acuosa es desde 1000 a 3000 ppm, calculada respecto al peso de agua de la preparación.

De acuerdo con una realización preferida del proceso de la invención, la al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua que va a ser empleada en una cantidad tal que la cantidad de litio solubilizado en la preparación acuosa sea desde 1000 a 3000 ppm, calculada respecto al peso del agua de la preparación.

La presente invención es adecuada para proporcionar actividad biocida en lechadas o en suspensiones acuosas que contengan cepas de bacterias de los géneros *Pseudomonas spp.* y *Methylobacterium spp.* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio.

La composición de la invención comprende una cantidad específica de biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído y una cantidad específica de un compuesto de litio para proporcionar actividad biocida en contra de cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio en preparaciones acuosas. El biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído y la al menos una fuente de litio soluble en agua pueden ser agregados de manera separada (primero el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído y luego la al menos una fuente de litio soluble en agua o *vice versa*) o de manera simultánea (por ejemplo, como una mezcla acuosa) a la preparación acuosa. Además, el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído y/o el compuesto que ejerce una actividad biocida pueden ser agregados una vez, por ejemplo, antes, durante o después de la fabricación de la preparación, o varias veces, por ejemplo, a intervalos de tiempo específicos. Se prefiere especialmente la adición del compuesto que ejerce la acción biocida durante el tiempo de almacenamiento de la preparación acuosa una vez y agregar el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído varias veces, en donde el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído puede ser agregado antes de la adición del compuesto que ejerce la actividad biocida, junto con el compuesto que ejerce la actividad biocida, y/o después de la adición del compuesto que ejerce la actividad biocida.

Se debe entender que la cantidad de biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído de acuerdo con la presente invención es seleccionada de tal manera que sea suficiente en combinación con el compuesto de litio de la preparación, *i.e.* suficientemente alta como para proporcionar una actividad biocida eficiente contra las cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído pero que al mismo tiempo sea suficientemente baja, de manera que no se observe actividad biocida significativa en contra de las cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio. En otras palabras, mediante el uso del proceso o de la composición de la invención, se proporciona una actividad biocida eficaz y se evitan enormes (y de esta manera innecesarias) cantidades de biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído.

La composición es preferentemente formulada para ser mezclada con la preparación acuosa que va a ser estabilizada, conservada o controlada con respecto a su contaminación microbiana en cualquier relación deseada a fin de obtener la actividad biocida deseada.

El uso del proceso o de la composición de la invención que proporciona actividad biocida proporciona diversas propiedades mejoradas. En primer lugar, la composición de la invención proporciona una excelente actividad biocida cuando se la incorpora en preparaciones acuosas tales como suspensiones, dispersiones o lechadas que comprenden al menos un carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los mismos que contienen cepas de

- bacterias seleccionadas del grupo que consiste en *Methylobacteria* y *Pseudomonas* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en ausencia de dichos iones de litio. Además, el proceso de la invención proporciona excelentes propiedades respecto de la estabilización, conservación y/o control de la contaminación microbiana de preparaciones acuosas por tales cepas de bacterias también durante largos períodos de tiempo. Preferentemente, la composición y el proceso de la invención proporcionan actividad biocida (estabilización, conservación y/o control de la contaminación microbiana) de preparaciones acuosas durante un período de tiempo de al menos 2 días, más preferentemente durante al menos 4 días, aún más preferentemente durante al menos 6 días y lo más preferentemente durante un mínimo de 8 días.
- La adición o el uso del proceso o de las composiciones de la invención produce un crecimiento y acumulación reducidos de las cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio, y la tendencia a las alteraciones de estas preparaciones se ve reducida, mientras la baja viscosidad, brillo del color y la calidad olfativa de las preparaciones puede ser mantenida. Además, la estabilización de tales preparaciones en contra del ataque y la destrucción por cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio, tiene como resultado una buena calidad microbiológica de las preparaciones.
- El biocida adecuado para la presente invención puede ser seleccionado del grupo que comprende biocidas que se basan en aldehído, biocidas que liberan aldehído y mezclas de los mismos.
- Los biocidas que liberan aldehído preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen biocidas que liberan formaldehído, biocidas que liberan acetaldehído, biocidas que liberan succinaldehído, biocidas que liberan 2-propenal y mezclas de los mismos.
- El biocida que se basa en aldehído de la presente invención es preferentemente un biocida seleccionado del grupo que comprende formaldehído, acetaldehído, glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de los mismos.
- De acuerdo con otra realización de la presente invención, el compuesto que libera aldehído es seleccionado del grupo que comprende bencil alcoholmono(poli)hemiformal, etilenglicolhemiformal, tetrahidro-1,3,4,6-tetrakis(hidroximetil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona (también denominada TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de los mismos.
- De acuerdo con aún otra realización de la presente invención, el compuesto que libera aldehído o que se basa en aldehído es seleccionado del grupo que comprende formaldehído, acetaldehído, glioxal, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de los mismos, y preferentemente es formaldehído, glutaraldehído o una mezcla de los mismos.
- De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído es empleado junto con otros biocidas seleccionados del grupo que consiste en 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) y mezclas de los mismos.
- Preferentemente, el biocida que libera aldehído en forma de biocida que libera formaldehído es un biocida que es un producto de reacción o un producto de condensación de formaldehído (o un compuesto que proporciona formaldehído) y C₁- a C₁₀-alquil-, -aril-, aralquilalcohol, glicol, glicol éter, urea, derivados de urea y mezclas de los mismos. También se prefieren compuestos con átomos de halógeno activados que liberan formaldehído.
- Los biocidas que liberan aldehído preferidos de la presente invención también son [1,2-etanodiilbis(oxi)]-bis-metanol y tetrametilolacetilen diurea.
- En una realización de la presente invención, el biocida que libera aldehído y/o el biocida que se basa en aldehído están en forma no diluida, *i.e.* en forma concentrada. En otra realización, el biocida que libera aldehído y/o el biocida que se basa en aldehído son diluidos a una concentración adecuada antes de ser agregados a la preparación acuosa. En forma diluida, el biocida que libera aldehído y/o el biocida que se basa en aldehído es preferentemente disuelto en agua, mientras que la composición diluida correspondiente comprende preferentemente hasta 99% en peso de un biocida que libera aldehído y/o de un biocida que se basa en aldehído, basándose en el peso total de la composición. Más preferentemente, la composición en agua comprende 50 a 95% en peso de un biocida que libera aldehído y/o de un biocida que se basa en aldehído y lo más preferentemente 60 a 90% en peso de un biocida que libera aldehído y/o de un biocida que se basa en aldehído, basándose en el peso total de la composición, en donde la composición puede además comprender estabilizantes adecuados.
- En otra realización preferida de la presente invención, el biocida que libera aldehído comprende una mezcla de al menos dos biocidas que liberan aldehído. En aún otra realización preferida de la presente invención, el biocida que se basa en aldehído comprende una mezcla de al menos dos biocidas que se basan en aldehído. En una realización preferida de la presente invención se emplea una mezcla de biocidas que liberan aldehído y de biocidas que se basan en aldehído. De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, se emplean uno o más biocidas que liberan aldehído y/o uno o más biocidas que se basan en aldehído junto con otros biocidas, tales como

5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y/o 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT). Una mezcla de biocidas especialmente preferida comprende glutaraldehído, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT). Otra mezcla de biocidas especialmente preferida comprende etilenglicolhemiformal, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT).

5 En esta solicitud, glutaraldehído y glutardialdehído son idénticos. Ambos nombres son ampliamente empleados en la industria.

10 Las mezclas de biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas que se basan en aldehído que pueden ser empleados de acuerdo con la presente invención son disueltos en agua, en donde la composición de la invención resultante comprende preferentemente hasta 99% en peso de biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas que se basan en aldehído, basándose en el peso total de la composición. Más preferentemente, la composición de la invención comprende 50 a 95% en peso de biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas que se basan en aldehído y más preferentemente 60 a 90% en peso de biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas que se basan en aldehído, basándose en el peso total de la composición.

15 Las composiciones para ser empleadas en los procesos de la invención pueden además comprender estabilizantes adecuados.

20 El compuesto que ejerce una actividad biocida al que se hace referencia en esta memoria es un compuesto que es capaz de ejercer o inducir una actividad biocida del biocida que libera aldehído y/o biocida que se basa en aldehído o que es capaz de estabilizar las propiedades microbianas de la preparación acuosa en comparación con una preparación que no tenga tal compuesto que ejerce una actividad biocida sino, por ejemplo, sólo uno o más biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en la preparación acuosa sea desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculada respecto al agua de la preparación.

25 Los iones de litio son por ejemplo sales de litio, en donde el grupo aniónico es preferentemente seleccionado del grupo que comprende cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, carbonato, sulfato, fosfato, nitrato y mezclas de los mismos. En particular, son especialmente preferidos carbonato de litio, cloruro de litio, fluoruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, sulfato de litio y mezclas de los mismos como compuesto que ejerce la actividad biocida de la presente invención. De manera alternativa, los iones litio se pueden formar mediante la adición de litio elemental o de hidróxido de litio a la preparación acuosa.

30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído está contenido en la preparación acuosa en una cantidad desde 750 ppm hasta 4000 ppm, preferentemente en una cantidad desde 1500 ppm hasta 3000 ppm y lo más preferentemente está en el intervalo desde 1000 ppm hasta 2000 ppm, calculado respecto al agua de la preparación. Además se prefiere que la al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua esté contenida en la preparación acuosa en una cantidad tal que la cantidad total de iones litio en la preparación acuosa sea desde 1500 hasta 2500 ppm o 1500 a 2000 ppm, calculado respecto al agua de la preparación. La presente invención está basada *inter alia* en el hallazgo de que la combinación de un biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído en la cantidad especificada en esta memoria junto con el(los) compuesto(s) de litio soluble(s) en agua en la cantidad especificada y aquí reivindicada permite el tratamiento eficiente de preparaciones acuosas que contienen bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio.

35 Se ha de entender que las cifras mencionadas anteriormente reflejan la cantidad de iones de litio que se agregan a través de la fuente de un compuesto de litio soluble en agua a una preparación acuosa como el compuesto que ejerce la actividad biocida y no cubren cualesquiera iones litio disueltos que podrían estar presentes de manera natural en la preparación acuosa. Sin embargo, la cantidad de iones litio que se encuentren disueltos de manera natural en por ejemplo, una lechada de carbonato de calcio es frecuentemente despreciable, y bien inferior a las 50 ppm, basándose en el contenido de pigmento de la lechada.

40 En una realización de la presente invención, las composiciones que comprenden uno o más biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído como compuesto que ejerce una actividad biocida están en forma no diluida, *i.e.* concentrada. En otra realización las composiciones que comprenden uno o más biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído como compuesto que ejerce una actividad biocida están diluidos con agua para proporcionar una concentración apropiada.

45 De acuerdo con la presente invención, las composiciones son empleadas para introducir actividad biocida en preparaciones acuosas empleadas en diversas aplicaciones, por ejemplo, en las áreas de la fabricación de papel, pinturas, detergentes y cosméticos. En el sentido de la presente invención las preparaciones acuosas comprenden suspensiones, dispersiones y lechadas con un contenido de sólidos insolubles en agua de 1 hasta 85% en peso, preferentemente de 10 a 82% en peso y más preferentemente de 20 a 80% en peso, basándose en el peso total de la preparación acuosa. Los sólidos insolubles en agua en las preparaciones de acuerdo con la invención

comprenden minerales naturales o sintéticos, cargas y/o pigmentos basados en materias primas naturales o sintéticas.

Típicamente, las preparaciones acuosas de acuerdo con la presente invención tienen un valor de pH de 6 hasta 10,5, preferentemente un valor de pH de 7 a 10 y una viscosidad que se encuentra preferentemente en el intervalo de 50 a 800 mPa·s y preferentemente 80 – 600 mPa·s, según se mide con un viscosímetro Brookfield DV-II a una velocidad de 100 rpm y equipado con un eje LV-3.

Los sólidos insolubles en agua en forma de minerales sintéticos o naturales, cargas o pigmentos son seleccionados del grupo que consiste en carbonato de calcio tal como carbonato de calcio molido y carbonato de calcio precipitado, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, materiales pigmento compuestos incluyendo carbonato de calcio precipitado, dióxido de titanio, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, la composición de la presente invención es incorporada en las “Dispersiones Blancas de Minerales” (WMD), en las que los minerales se seleccionan del grupo que comprende carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, se emplea carbonato de calcio (CaCO_3) como agente de recubrimiento y pigmento de carga, y de manera destacable es conocido por mejorar algunas de las propiedades ópticas del producto final, tales como el brillo, la opacidad o la viveza. El carbonato de calcio puede ser de dos tipos: carbonato de calcio molido o natural, denominado GCC, y carbonato de calcio sintético o precipitado denominado PCC. El PCC puede ser romboédrico y/o escalenohédrico y/o aragonítico. Adicionalmente, el GCC o PCC pueden estar tratados en su superficie, por ejemplo con ácidos grasos tales como ácido esteárico y las sales de calcio correspondientes.

Arcilla se refiere a pequeñas partículas cristalinas principalmente de silicatos de aluminio hidratados, en algunos casos con sustitución con magnesio y/o con hierro de todo o de una parte del aluminio. Los grupos principales de arcillas minerales son: caolinita, el componente principal del caolín; halloisita; illita; montmorillonita y vermiculita. El término “arcilla caolinítica” empleado en esta memoria se refiere a una arcilla blanca blanda que está compuesta principalmente del mineral caolinita.

El caolín es especialmente empleado en la industria del papel, que lo emplea para recubrir y cargar papeles y cartones y que mejora algunas de las propiedades ópticas del producto final, tales como el brillo, opacidad o viveza. Sin embargo, los productos basados en caolín incluyen pinturas, composiciones agrícolas, productos de fibra de vidrio, composiciones de polímeros o gomas, aplicaciones cerámicas, soportes de catalizadores, fármacos, cosméticos, adhesivos, adyuvantes de filtración y muchos otros.

Los sólidos insolubles en agua de la preparación pueden tener una distribución de tamaño de partículas tal como convencionalmente se emplea para el o los materiales involucrados en el tipo de producto que se va a producir. En general, el 90% de las partículas tendrán un esd (diámetro esférico equivalente, por sus iniciales en inglés «equivalent spherical diameter» medido mediante la técnica bien conocida de sedimentación empleando un Sedigraph de la serie 5100, Mocrometrics) de menos que 5 micrómetros. Los minerales de grano grueso, materiales de carga o pigmentos, pueden tener un esd de partículas generalmente (*i.e.*, al menos 90% en peso) en el intervalo de 1 a 5 micrómetros. Los minerales de grano fino, los materiales de carga o los pigmentos pueden tener un esd de partículas generalmente menor que 2 micrómetros, por ejemplo, 50 a 99% en peso menor que 2 micrómetros y preferentemente 60 a 90% en peso menor que 2 micrómetros. Se prefiere que las partículas sólidas en la preparación tengan un valor d_{50} desde 0,1 a 5 μm , preferentemente desde 0,2 hasta 2 μm y lo más preferentemente desde 0,35 a 1 μm , por ejemplo 0,7 μm tal como se mide empleando un Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la técnica y son comúnmente empleados para determinar el tamaño de grano de las cargas y de los pigmentos. La medición se lleva a cabo en una disolución acuosa al 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersan empleando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

Para mantener las partículas minerales en tal preparación acuosa y de esta manera asegurar que la viscosidad de la preparación siga siendo substancialmente la misma con el tiempo, se emplean aditivos tales como agentes dispersantes o aglomerantes. Un agente de dispersión adecuado de acuerdo con la presente invención está preferentemente constituido a base de monómeros y y/o comonómeros seleccionados a partir del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, anhídrido del ácido maléico, ácido isocrotónico, ácido aconítico (cis o trans), ácido mesacónico, ácido sinapínico, ácido undecilénico, ácido angélico, ácido canélico, ácido hidroxiacrílico, acroleína, acrilamida, acrilonitrilo, dimetilaminoetil metacrilato, 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 agentes dispersantes se prefieren poli(ácido acrílico) y/o poli(ácido metacrílico).

La sal polimérica de litio que puede ser empleada como compuesto que ejerce actividad biocida de acuerdo con la presente invención está parcial o completamente neutralizada, preferentemente hasta un grado de 5 a 100%, preferentemente hasta un grado de 25 a 100% y lo más preferentemente hasta un grado de 75 a 100% empleando

- un agente de neutralización que contiene iones de litio y, opcionalmente otros metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. En una realización especialmente preferida los sitios ácidos de la sal polimérica de litio son neutralizados empleando un agente de neutralización que sólo contiene iones de litio o iones de litio en combinación con iones de magnesio. Son especialmente adecuados los poliacrilatos y/o polimetacrilatos neutralizados con un peso molecular promedio no mayor que 50.000, preferentemente con un peso molecular promedio en el intervalo desde 1.000 a 25.000 y más preferentemente en el intervalo desde 3.000 hasta 12.000.
- Las preparaciones acuosas de acuerdo con la invención son altamente resistentes a los ataques por cepas de bacterias seleccionadas del grupo que consiste en *Methylobacteria* y *Pseudomonas* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído, permitiendo de esta manera el manejo sin complicaciones de los productos durante la producción, almacenamiento, transporte y uso final.
- Los ejemplos de cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio, que son capaces de crecer y de acumularse en las suspensiones, dispersiones o lechadas acuosas de minerales, cargas o pigmentos son en particular especies de bacterias aeróbicas y anaeróbicas.
- Los ejemplos de cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio son en particular cepas del género *Pseudomonas spp.* y *Methylobacterium spp.* Sin limitar el alcance de la invención, se pueden mencionar las cepas de las siguientes especies que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio: *Pseudomonas*, tales como *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas entomophila* y *Pseudomonas syringae*; *Methylobacterium*, tales como *Methylobacterium extorquens*, *Methylobacterium radiotolerans*, *Methylobacterium dicloromethanicum*, *Methylobacterium organophilum*, *Mehylosinus sp.*, *Hyphomicrobium zavarzinii*, *Metilosulfomonas sp.*, *Metiloversatilis universalis* y *Metilococcus capsulants*.
- El proceso y la composición inventivos de la presente invención que comprenden un biocida que libera aldehído y/o un biocida que se basa en aldehído como compuesto que ejerce una actividad biocida pueden ser especialmente adecuados para la reducción del crecimiento y de la acumulación de las bacterias descritas anteriormente. El proceso o la composición de la invención son preferentemente adecuados para el tratamiento de cepas de bacterias del género *Pseudomonas spp.* y *Methylobacterium spp.* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o que se basan en aldehído en ausencia de dichos iones de litio. La actividad biocida inducida por el proceso o la composición de la invención tiene como resultado la reducción del crecimiento y acumulación de microorganismos que son resistentes, tolerantes o que degradan tales biocidas y por lo tanto reduce la tendencia a las alteraciones de estas preparaciones, mientras que se mantienen la baja viscosidad, vivacidad del color y la calidad olfativa.
- Las preparaciones acuosas de acuerdo con la invención pueden ser producidas mediante métodos conocidos en la técnica, mediante por ejemplo, dispersión, suspensión o preparación de lechadas de sólidos insolubles en agua, preferentemente minerales, pigmentos o cargas, con, si es apropiado, la adición de un agente dispersante, y si es apropiado, aditivos adicionales en agua.
- Dependiendo de los requerimientos específicos y/o de las respectivas propiedades físicas y/o químicas de la preparación acuosa que se ha de desinfectar, los componentes que se van a emplear de acuerdo con la invención pueden ser ambos aplicados de manera separada o se puede emplear una mezcla terminada. En la forma de adición medida de manera separada de los componentes individuales de un biocida que libera aldehído y/o de un biocida que se basa en aldehído y de iones litio como compuesto que ejerce una actividad biocida la relación de concentración puede ser ajustada de manera individual dependiendo del problema de conservación del que se trate.
- La preparación acuosa puede ser tratada con la composición de la invención que se esté formulando, por ejemplo, como una formulación a medida, tal como, por ejemplo, una disolución, una emulsión, una suspensión, un polvo, una espuma, pastas, gránulos, aerosoles, y microencapsulaciones en sustancias poliméricas.
- Las composiciones para emplear de acuerdo con la invención pueden ser incorporadas en las preparaciones que se van a proteger durante la producción de estas preparaciones, antes y/o durante el almacenamiento o antes y/o durante el transporte de las preparaciones, de una manera conocida por el experto en la técnica.
- Una realización preferida de la invención se refiere al uso de acuerdo con la invención de una mezcla de (etilendioxi)dimetanol y al menos un compuesto de litio que ejerce una actividad biocida tal como poliacrilato de litio para la desinfección, conservación y/o control de la contaminación microbiana en preparaciones acuosas. Especialmente preferido es el uso de biocidas que liberan aldehído y de biocidas que se basan en aldehído junto con otros biocidas tales como mezclas que comprenden glutaraldehído, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) o etilenglicolhemiformal, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) BIT y Bronopol.

Las concentraciones de la combinación de la invención de un biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído y de la al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua que se van a emplear dependen de la naturaleza y de la frecuencia de los microorganismos que se han de controlar, la carga microbiana inicial, y del tiempo de almacenamiento esperado de las preparaciones acuosas de minerales, cargas o pigmentos que se van a proteger. La cantidad óptima que se ha de emplear dentro de los intervalos definidos puede ser determinada mediante ensayos preliminares y series de ensayos a escala de laboratorio y mediante ensayos adicionales de operación.

Los ejemplos siguientes muestran la buena estabilidad microbiológica de preparaciones acuosas de minerales, pigmentos o cargas protegidos con la composición de acuerdo con la presente invención:

10 Ejemplos

En todos los ejemplos siguientes, las características de distribución de tamaño de partículas son medidas empleando un Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la técnica y son comúnmente empleados para determinar el tamaño de grano de cargas y de pigmentos. La medición se lleva a cabo en una disolución acuosa de 0,1% en peso de Na₄P₂O₇. Las muestras se dispersan empleando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

Todas las mediciones de superficie específica BET, citadas en m²/g, son medidas de acuerdo con ISO 4652.

Todas las viscosidades de Brookfield son medidas con un viscosímetro Brookfield DV-II equipado con un eje LV-3 a una velocidad de 100 rpm y a temperatura ambiente (20 ± 3°C).

Todas las cantidades de biocida y de litio citadas en ppm representan valores de mg por kilogramo de agua de la preparación acuosa.

Todos los recuentos bacterianos citados (los valores están en cfu/ml) en las Tablas siguientes son determinados 5 días después del 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, edición revisada de 1988.

25 Ejemplo 1: Preparación de lechadas de carbonato de calcio

a) Lechada de carbonato de calcio 1

La lechada de carbonato de calcio 1 se prepara mediante molienda en húmedo, en un molino de bolas horizontal recirculante para desgaste de 1,4 litros (Dyno-Mill®), de una suspensión de 76,1% en peso de mármol de Noruega del norte que tiene un esd (diámetro esférico equivalente) inicial de aproximadamente 45 µm, en presencia de 0,6% en peso, basándose en el peso total de carbonato de calcio seco, de un ácido poliacrílico polimerizado radicalmente (MW 6000 g/Mol, polidispersidad 2,6 determinada mediante cromatografía de permeación de gel), en donde 100% en moles de los grupos ácido carboxílico son neutralizados por litio. Después de la molienda, el carbonato de calcio en suspensión tiene la siguiente distribución de tamaño de partículas:

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

La viscosidad de Brookfield de la lechada es 130 mPa·s. El contenido total de litio soluble es de 1500 ppm basándose en el peso del agua de la lechada.

b) Lechada de carbonato de calcio 2

La lechada de carbonato de calcio 2 se prepara mediante molienda en húmedo, en un molino de bolas horizontal recirculante para desgaste de 1,4 litros (Dyno-Mill®), de una suspensión al 76,4% en peso de mármol de Noruega del norte que tiene un esd (diámetro esférico equivalente) de aproximadamente 45 µm, en presencia de 0,6% en peso, basándose en el peso total de carbonato de calcio seco, de un ácido poliacrílico radicalmente polimerizado (MW 6000 g/Mol, polidispersidad de 2,6 determinada mediante cromatografía de permeación de gel), en donde el 50% en moles de los grupos ácido carboxílico está neutralizado con sodio y el restante 50% en moles de los grupos ácido carboxílico está neutralizado con magnesio. Después de la molienda, el carbonato de calcio en suspensión tiene la siguiente distribución de tamaño de partículas:

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

La viscosidad de Brookfield de la lechada se determina que es 180 mPa*s.

5 La Tabla siguiente presenta las lechadas de carbonato de calcio 1 a 2 preparadas y el contenido de compuesto polimérico de litio neutralizado por diversos iones metálicos:

| Lechada de carbonato de calcio | Contenido de compuesto de litio polimérico [% en peso de producto seco] | Neutralización [%] |
|----------------------------------|--|-----------------------|
| Lechada de carbonato de calcio 1 | 0,6 | Li 100 |
| Lechada de carbonato de calcio 2 | 0,6 | Mg:Na 50:50 |

c) Lechada de carbonato de calcio 3

10 La lechada de carbonato de calcio 3 se prepara mediante molienda en húmedo, en un molino de bolas horizontal recirculante para desgaste de 1,4 litros (Dyno-Mill®), de una suspensión al 78,7% en peso de mármol de Noruega del norte que tiene un esd inicial (diámetro esférico equivalente) de aproximadamente 45 µm, en presencia de 0,8% en peso, basándose en el peso total de carbonato de calcio seco, de un ácido poliacrílico radicalmente polimerizado (MW 6000 g/Mol, polidispersidad de 2,6 determinada mediante cromatografía de permeación de gel), en donde el 50% en moles de los grupos ácido carboxílico está neutralizado con sodio y el restante 50% en moles de los grupos ácido carboxílico está neutralizado con magnesio. Después de la molienda, el carbonato de calcio en suspensión
15 tiene la siguiente distribución de tamaño de partículas:

| Diámetro (µm) | % en peso |
|---------------|-----------|
| < 2 | 91,4 |
| < 1 | 61,8 |
| < 0,2 | 17,2 |

La viscosidad de Brookfield de la lechada se determina que es 180 mPa*s.

20 Esta lechada es después tratada usando carbonato de litio, agregado en forma de polvo seco en una cantidad de 8400 ppm basándose en el peso del agua de la lechada, para obtener un contenido de sólidos final de 79,5% en peso.

La viscosidad de Brookfield de la lechada se determina que es 212 mPa*s. El contenido total de litio soluble es de 1590 ppm basándose en el peso del agua de la lechada.

Ejemplo 2: Actividad biocida

25 La actividad biocida de diversos biocidas que se basan en aldehído o que liberan aldehído en combinación con iones de litio en contra de cepas de diversas especies de bacterias resistentes/ tolerantes/ que degradan aldehído se determina en los ensayos siguientes.

a) biocida EDDM

30 Se introduce (etilendioxi)dimetanol (EDDM), un biocida que libera aldehído, en muestras de 50 g de cada una de las lechadas de carbonato de calcio 1 y de lechada de carbonato de calcio 2 en una cantidad correspondiente a 1500 ppm de biocida EDDM que libera aldehído basándose en el peso del agua de la lechada. De manera paralela, se preparan muestras de control de la lechada de carbonato de calcio 1 y de la lechada de carbonato de calcio 2 en ausencia de EDDM.

ES 2 420 844 T3

5 La mitad de las muestras de lechada de carbonato de calcio 1 y de lechada de carbonato de calcio 2 son inoculadas con 1 mL de *Methylobacterium extorquens*, mientras que las muestras restantes son inoculadas con 1 mL de *Pseudomonas putida*. Cada una de las muestras es incubada a 30°C durante 72 horas. De manera posterior, se cultiva en placas una dilución 1:10 en disolución salina tamponada con fosfato (PBS) en una placa de agar para recuento (PCA). Estas placas son incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

| Lechada | <i>Methylobacterium extorquens</i> | | | <i>Pseudomonas putida</i> | |
|----------------------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| | Li (ppm en agua) | Control sin biocida | EDDM 1500 ppm en agua | Control sin biocida | EDDM 1500 ppm en agua |
| Lechada de carbonato de calcio 1 | 1590 ppm | 10 ⁶ | < 100 | 10 ⁶ | < 100 |
| Lechada de carbonato de calcio 2 | Despreciable | 10 ⁶ | 3,2 * 10 ⁴ | 10 ⁶ | 1,6 * 10 ⁴ |

10 Los resultados de la tabla anterior confirman que las cepas *Methylobacterium extorquens* y *Pseudomonas putida* empleadas para estos ensayos presentan resistencia al biocida EDDM cuando este biocida se emplea por sí solo en la cantidad indicada. Los resultados también muestran que cuando se proporciona litio por sí solo en la cantidad indicada, no actúa como biocida. Sólo cuando se emplea EDDM en combinación con litio, en las cantidades indicadas, el recuento bacteriano de la suspensión cae por debajo de 10⁴ cfu/ml.

b) Mezcla de biocida EDDM

15 Una mezcla acuosa de biocida que libera aldehído que contiene aproximadamente 85 a 95% en peso de EDDM, y aproximadamente de 0,9 a 1,1% en peso de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona y N-metil-isotiazolinona (en una relación de peso de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona : N-metil-isotiazolinona de 3:1), que representa una típica mezcla de biocidas empleada en la industria, es introducida en muestras de 50 g cada una de la lechada de carbonato de calcio 1 y de la lechada de carbonato de calcio 2 en una cantidad que corresponde a 750 ppm de la mezcla de biocida que libera aldehído basándose en el peso del agua de la lechada. En paralelo, se prepara una muestra de control de la lechada de carbonato de calcio 1 en ausencia de la mezcla de biocida EDDM.

20 Todas las muestras son entonces inoculadas dos veces con 1 mL de *Methylobacterium extorquens*. Después de cada inoculación, las muestras son incubadas a 30°C durante 72 horas. A continuación, se cultiva en placas una dilución 1:10 en disolución salina de fosfato (PBS) en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas son incubadas a 30°C y son analizadas después de 5 días.

| | Lechada de carbonato de calcio 1 | Lechada de carbonato de calcio 2 | Lechada de carbonato de calcio 1 |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Biocida (ppm en agua) | 0 ppm | 750 ppm | 750 ppm |
| Li (ppm en agua) | 1500 ppm | despreciable | 1500 ppm |
| Inoculación 1 | 10 ⁶ | 10 ⁶ | 2 * 10 ² |
| Inoculación 2 | 10 ⁶ | 10 ⁶ | 1,2 * 10 ³ |

25 Los resultados de la tabla anterior confirman que la cepa *Methylobacterium extorquens* empleada para los ensayos presenta resistencia a la mezcla de biocida EDDM cuando esta mezcla de biocida es empleada por sí sola en la cantidad indicada. Los resultados también muestran que cuando se proporciona litio por sí solo en la cantidad indicada, no actúa como un biocida. Sólo cuando se emplea la mezcla biocida EDDM en combinación con litio, en las cantidades indicadas, el recuento bacteriano de la suspensión cae por debajo de 10⁴ cfu/ml.

c) Mezcla de biocida Glutaraldehído

5 Una mezcla acuosa biocida que se basa en aldehído que contiene aproximadamente de 20 a 23% en peso de aldehído-glutaraldehído, y aproximadamente de 1,15 a 1,65% en peso de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) (en una relación de peso de CMIT:MIT de 3:1), que representa una mezcla biocida típica empleada en la industria, es introducida en muestras de 50 g de lechada de carbonato de calcio 1 y de lechada de carbonato de calcio 2 en una cantidad que corresponde a 1350 ppm de una mezcla acuosa de biocida basado en aldehído basándose en el peso del agua de la lechada. En paralelo, se prepara una muestra de control de lechada de carbonato de calcio 1 y de lechada de carbonato de calcio 2 en ausencia de la mezcla acuosa de biocida que se basa en aldehído.

10 Todas las muestras son inoculadas dos veces con 1 mL de *Pseudomonas mendocina*. Después de cada inoculación, las muestras son incubadas a 30°C durante 72 horas. A continuación, se cultiva en placas una dilución 1:10 en disolución salina tamponada con fosfato (PBS) en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas son incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

| | Lechada de carbonato de calcio 2 | Lechada de carbonato de calcio 2 | Lechada de carbonato de calcio 1 | Lechada de carbonato de calcio 1 |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Biocida (ppm en agua) | 0 ppm | 1350 ppm | 0 ppm | 1350 ppm |
| Li (ppm en agua) | despreciable | despreciable | 1500 ppm | 1500 ppm |
| Inoculación 1 | 10 ⁶ | 10 ⁶ | 10 ⁵ | < 100 |
| Inoculación 2 | 10 ⁶ | 10 ⁶ | 10 ⁵ | < 100 |

15 Los resultados de la tabla anterior confirman que la cepa *Pseudomonas mendocina* empleada para los ensayos presenta resistencia a la mezcla biocida glutaraldehído cuando esta mezcla biocida se emplea por sí sola en la cantidad indicada. Los resultados también muestran que cuando se proporciona litio por sí solo en la cantidad indicada, no actúa como biocida. Sólo cuando la mezcla biocida glutaraldehído se emplea en combinación con litio, en las cantidades indicadas, el recuento bacteriano de la suspensión cae de manera consistente por debajo de 10⁴ cfu/ml, incluso después de 2 inoculaciones.

20 d) mezcla biocida EDDM

25 Una mezcla acuosa biocida que libera aldehído que contiene aproximadamente de 85 a 95% en peso de EDDM, y aproximadamente de 0,9 a 1,1% en peso de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona y N-metil-isotiazolinona (en una relación de peso de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona : N-metil-isotiazolinona de 3:1), que representa una típica mezcla biocida empleada en la industria, se introduce en muestras de 50 g de las lechadas de carbonato de calcio 1, 2 y 3 en una cantidad que corresponde a 750 ppm de biocida etilenglicolhemiformal que libera aldehído basándose en el peso del agua de la lechada. En paralelo, se preparan muestras de control de las lechadas de carbonato de calcio 1, 2 y 3 en ausencia de la mezcla biocida etilenglicolhemiformal.

30 Todas las muestras son entonces inoculadas tres veces con 1 mL de *Pseudomonas putida*. Después de cada inoculación, las muestras son incubadas a 30°C durante 72 horas. A continuación, una dilución 1:10 en disolución salina tamponada con fosfato (PBS) se cultiva en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas son incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

| | Lechada de carbonato de calcio 2 | | Lechada de carbonato de calcio 3 | | Lechada de carbonato de calcio 1 | |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| Biocida (ppm en agua) | 0 ppm | 750 ppm | 0 ppm | 750 ppm | 0 ppm | 750 ppm |
| Li (ppm en agua) | Desprec. | Desprec. | 1590 ppm | 1590 ppm | 1500 ppm | 1500 ppm |
| Inoculación 1 | 10 ⁶ | 10 ⁶ | 10 ⁵ | < 100 | 10 ⁶ | 500 |
| Inoculación 2 | 10 ⁶ | 10 ⁶ | 10 ⁶ | < 100 | 10 ⁶ | 200 |
| Inoculación 3 | 10 ⁶ | 10 ⁶ | 10 ⁶ | < 100 | 10 ⁶ | < 100 |

5 Los resultados de la tabla anterior confirman que la cepa *Pseudomonas putida* empleada para los ensayos presenta resistencia a la mezcla biocida EDDM cuando esta mezcla biocida se emplea por sí sola en las cantidades indicadas. Los resultados también muestran que cuando se proporciona litio por sí solo en la cantidad indicada, no es capaz de actuar como biocida. Sólo cuando la mezcla biocida EDDM se emplea en combinación con litio, en las cantidades indicadas, el recuento bacteriano de la suspensión disminuye de manera consistente por debajo de 10^4 cfu/ml, incluso después de 3 inoculaciones.

e) Mezcla biocida glutaraldehído

10 Una mezcla biocida acuosa que se basa en aldehído que contiene aproximadamente de 20 a 23% en peso de aldehído-glutaraldehído, y aproximadamente de 1,15 hasta 1,65% en peso de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) (en una relación de peso de CMIT:MIT de 3:1), que representa una mezcla biocida típica empleada en la industria, es introducida en muestras de 50 g de las lechadas de carbonato de calcio 1, 2 y 3 en una cantidad que corresponde a 1350 ppm de biocida glutaraldehído basado en aldehído basándose en el peso del agua de la lechada. En paralelo, se preparan muestras de control de las lechadas de carbonato de calcio 1, 2 y 3 en ausencia de la mezcla biocida glutaraldehído.

15 Todas las muestras son entonces inoculadas tres veces con 1 mL de *Pseudomonas mendocina*. Después de cada inoculación, las muestras son incubadas a 30°C durante 72 horas. A continuación, una dilución 1:10 en disolución salina tamponada con fosfato (PBS) se cultiva en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas son incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

| | Lechada de carbonato de calcio 2 | | Lechada de carbonato de calcio 3 | | Lechada de carbonato de calcio 1 | |
|-----------------------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| Biocida (ppm en agua) | 0 ppm | 1350 ppm | 0 ppm | 1350 ppm | 0 ppm | 1350 ppm |
| Li (ppm en agua) | Desprec. | Desprec. | 1590 ppm | 1590 ppm | 1500 ppm | 1500 ppm |
| Inoculación 1 | 10^6 | 10^5 | 10^5 | < 100 | 10^6 | 500 |
| Inoculación 2 | 10^6 | 10^5 | 10^6 | < 100 | 10^6 | 200 |
| Inoculación 3 | 10^6 | 10^6 | 10^6 | < 100 | 10^6 | < 100 |

20 Los resultados de la tabla anterior confirman que la cepa de *Pseudomonas mendocina* empleada para los ensayos presenta resistencia a la mezcla biocida glutaraldehído cuando esta mezcla biocida se emplea por sí sola en la cantidad indicada. Los resultados también muestran que cuando se proporciona litio por sí solo en la cantidad indicada, no es capaz de actuar como biocida. Sólo cuando la mezcla biocida glutaraldehído se emplea en combinación con litio, en las cantidades indicadas, el recuento bacteriano de la suspensión disminuye de manera consistente por debajo de 10^4 cfu/ml, incluso después de 3 inoculaciones.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la estabilización bacteriana de una preparación acuosa, comprendiendo dicha preparación al menos un carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los mismos y al menos una cepa de bacterias seleccionada del grupo que consiste en *Methylobacteria* y *Pseudomonas* que es resistente a, tolerante a y/o que degrada biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en ausencia de iones litio,
- en donde el proceso comprende las etapas de:
- 10 (a) agregar a la preparación acuosa uno o más biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en la preparación acuosa sea desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto al agua de la preparación;
- (b) agregar al menos un compuesto de litio soluble en agua a la preparación acuosa en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado en la preparación acuosa sea desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua de la preparación,
- 15 en donde las etapas (a) y (b) pueden ser llevadas a cabo de manera simultánea o de manera separada en cualquier orden y en donde la estabilización conduce a una reducción del valor de cfu/ml hasta un valor inferior a 10^4 cfu/ml,
- 20 en donde el al menos un compuesto de litio soluble en agua es una sal polimérica de litio seleccionada del grupo que consiste en homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído y dicho compuesto de litio soluble son agregados de manera separada a la preparación acuosa.
- 25 3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual dicho compuesto de litio soluble es agregado antes que dicho biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído.
4. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual dicho biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído es agregado antes que dicho compuesto de litio soluble.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el compuesto que libera aldehído es seleccionado del grupo que consiste en biocidas que liberan formaldehído, biocidas que liberan acetaldehído, biocidas que liberan succinaldehído, biocidas que liberan 2-propenal y mezclas de los mismos.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el compuesto que libera aldehído es un biocida que libera formaldehído que se selecciona del grupo que consiste en bencil alcoholmono(poli)-hemiformal, etilenglicolhemiformal, tetrahidro-1,3,4,6-tetrakis(hidroxiometil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona (también denominada comúnmente TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de los mismos.
- 35 7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el biocida que libera aldehído es seleccionado del grupo que comprende formaldehído, acetaldehído, glioxal, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de los mismos, y preferentemente es formaldehído, glutaraldehído o una mezcla de los mismos.
- 40 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído es empleado junto con otros biocidas seleccionados del grupo que consiste en 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) y mezclas de los mismos.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual el biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído es agregado a la preparación acuosa en una cantidad desde 750 ppm a 4000 ppm, preferentemente en una cantidad desde 1500 ppm hasta 3000 ppm, calculada respecto al peso de agua de la preparación.
- 45 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual la sal polimérica de litio, es un poliacrilato de litio.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual al menos 40% en moles, preferentemente 45 a 80% en moles y más preferentemente 95 a 100% en moles, de los sitios ácidos de dichas sales poliméricas de litio están neutralizadas con litio.
- 50 12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual la al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua es agregada a la preparación acuosa en una cantidad tal que la cantidad total de

- litio solubilizado en la preparación acuosa sea desde 1500 a 2500 ppm, calculado respecto al peso de agua de la preparación.
- 5 13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual la preparación acuosa contiene cepas de bacterias seleccionadas del grupo que comprende *Methylobacteria extorquens*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas mendocina* o mezclas de las mismas.
14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el cual dicho carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio o mezclas de los mismos se selecciona de carbonato de calcio natural y/o sintético.
- 10 15. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual las etapas a) y/o b) son repetidas una o más veces a fin de mantener la concentración de uno o más biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído y/o la concentración de litio solubilizado dentro de los intervalos de concentración definidos respectivos.
16. El uso de una composición que comprende:
- 15 (a) uno o más biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en una cantidad tal que la cantidad total de biocida que libera aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en la preparación acuosa sea desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculada respecto al peso del agua de la preparación, y
- 20 (b) al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado, preferentemente en forma de iones de litio en la preparación acuosa sea desde 1000 hasta 3000 ppm, calculada respecto al peso del agua de la preparación;
- 25 como una composición biocida en una preparación acuosa que comprende cepas de bacterias seleccionadas del grupo que consiste en *Methylobacteria* y *Pseudomonas* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en ausencia de iones litio, en donde la al menos una fuente de compuesto de litio soluble en agua es una sal polimérica de litio seleccionada del grupo que consiste en homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida
17. El uso de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual la preparación acuosa es una dispersión o suspensión de carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los mismos, cargas o pigmentos.
- 30 18. El uso de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual dichos carbonato de calcio natural, carbonato de calcio precipitado sintético, caolín, talco, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, dióxido de titanio o mezclas de los mismos, se selecciona de carbonato de calcio natural y/o sintético.
19. Una composición que proporciona actividad biocida en preparaciones acuosas, composición que comprende:
- 35 (a) uno o más biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído; y
- (b) al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua;
- en el cual la al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua es una sal polimérica de litio que se selecciona del grupo que consiste en homopolímeros acrílicos, copolímeros acrílicos tales como copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico y/o acrilamida.
- 40 20. Una composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la cual el compuesto que libera aldehído es seleccionado del grupo que consiste en biocidas que liberan formaldehído, biocidas que liberan acetaldehído, biocidas que liberan succinaldehído, biocidas que liberan 2-propenal y mezclas de los mismos.
- 45 21. Una composición de acuerdo con la reivindicaciones 19 ó 20, en la cual el compuesto que libera aldehído es un biocida que libera formaldehído que se selecciona del grupo que consiste en bencil alcoholmono(poli)-hemiformal, etilenglicolhemiformal, tetrahidro-1,3,4,6-tetrakis(hidroxilmetil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H) diona (también denominado comúnmente TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de los mismos.
22. Una composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la cual el biocida biocida con uno o más grupos aldehído es seleccionado del grupo que comprende formaldehído, acetaldehído, glioxal, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de los mismos, y preferentemente es formaldehído, glutaraldehído o una mezcla de los mismos.
- 50 23. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en la cual el biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído es empleado junto con otros biocidas seleccionados del grupo

que consiste en 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) y mezclas de los mismos.

24. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, en la cual la sal polimérica de litio es poliacrilato de litio.

- 5 25. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, en la cual al menos 40% en moles, preferentemente 45 a 80% en moles y más preferentemente 95 a 100% en moles, de los sitios ácidos de dichas sales poliméricas de litio están neutralizados por litio.