

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 298**

51 Int. Cl.:

A01N 35/02 (2006.01)

A01N 37/04 (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 13151689 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2583555**

54 Título: **Uso de una composición que tiene actividad biocida para preparaciones acuosas y proceso para la estabilización bacteriana de tales preparaciones acuosas**

30 Prioridad:

11.04.2008 EP 08154448

18.04.2008 US 124637 P

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

17.07.2015

73 Titular/es:

OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)

Baslerstrasse 42

4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

BURI, MATTHIAS;

GANE, PATRICK A.C.;

DI MAIUTA, NICOLA y

SCHWARZENTRUBER, PATRICK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 541 298 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

Uso de una composición que tiene actividad biocida para preparaciones acuosas y proceso para la estabilización bacteriana de tales preparaciones acuosas.

5 La invención se relaciona con procesos para la estabilización bacteriana de preparaciones acuosas, como suspensiones o dispersiones y especialmente dispersiones blancas de mineral (WMD). La invención se relaciona además con el uso de tales compuestos que ejercen una actividad biocida.

10 En la práctica, las preparaciones acuosas y de manera especial las suspensiones, dispersiones o lechadas de sólidos insolubles en agua tales como los minerales, cargas o pigmentos son empleadas de manera extensiva en las industrias del papel, de pintura, gomas y plásticos como recubrimientos, cargas, diluyentes y pigmentos para la fabricación de papel, así 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 componente en la preparación de papel recubierto. Las preparaciones acuosas típicas de sólidos insolubles en agua están caracterizadas en que comprenden agua, un compuesto sólido insoluble en agua y opcionalmente aditivos adicionales, tales como agentes de dispersión, en forma de una suspensión, una lechada o una 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 co-polímeros solubles en agua que pueden ser empleados tales como, por ejemplo, dispersantes y/o ayudas de molienda en tales preparaciones son descritos en, por ejemplo, el documento US 5.278.248.

20 Las preparaciones acuosas mencionadas anteriormente son frecuentemente objeto de contaminación por microorganismos tales como bacterias aeróbicas y anaeróbicas lo que da 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 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 de las alteraciones no deseadas de estas preparaciones, tales como los cambios en la viscosidad u olores desagradables.

30 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 el agente microbiocida en forma de una solución y derivados de fenol en una 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-bencisotiazolinona (BIT) y tetrametilacetilendiurea (TMAD) para la protección de materiales y productos industriales en contra del ataque y destrucción por microorganismos. Más aún, en la técnica se sugiere la adición de substancias 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. Más aún, 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.

45 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.

50 El documento WO 2004/040979 A1 se relaciona con mezclas antimicrobianas sinérgicas que contienen 1,2-bencisotiazolinona (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.

55 Los documentos EP 1 661 587 A1 y EP 1 547 621 A1 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 A1 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 A1 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 y 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 haluros de metales alcalinos, incluyendo haluros de litio.

5 El documento US 2001/0009682 A1 se relaciona con concentrados de 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.

10 El documento US 3 983 252 describe que la estabilidad y la 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.

15 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 de manera microbiana.

Por lo tanto, existe todavía una necesidad por composiciones adecuadas que provean 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.

20 Un objetivo de la presente invención es proveer un uso de 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 proveer un uso de una composición para reducir el crecimiento y la acumulación de microorganismos en preparaciones acuosas y, de esta manera, reducir la tendencia de 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 proveer un uso de 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 de 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 proveer un uso de una composición o un proceso para la estabilización bacteriana y/o la desinfección y/o la preservación y/o el control de la contaminación microbiana de preparaciones acuosas. Aún otro objetivo de la invención es proveer un uso de 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 un uso tal como se define en las reivindicaciones.

40 De acuerdo con un aspecto de la presente solicitud, se provee 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 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 es desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto al agua en 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 es desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua en 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 del valor de cfu/ml hasta un valor inferior a 10^4 cfu/ml.

De acuerdo con la presente invención, dicho litio solubilizado está preferentemente en forma de iones litio en el agua.

55 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.

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.

- 5 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 sentido 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 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 este texto, 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 del litio solubilizado y/o del biocida que libera aldehído y/o que se basa en aldehído sea incrementada por encima de la cantidad mínima respectiva que se especifica en este texto, 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 es desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto a la cantidad de agua en 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.

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.

35 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 intermediarios 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 dicho 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. 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 en 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 se disminuye 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 de 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 provee 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 a continuación 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.

25 Más aún, la presente invención se refiere al uso de una composición que comprende (a) uno o más biocidas que liberan aldehído y/o con uno o más grupos aldehído en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas que liberan aldehído y/o con uno o más grupos aldehído en la preparación acuosa es desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto al agua en la preparación, y (b) al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado, seleccionado preferentemente de cloruro de litio y/o
30 carbonato de litio y/o hidróxido de litio, en la preparación acuosa es desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua en la preparación; como 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 con uno o más grupos aldehído en ausencia de litio.

35 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 al uso de la invención de las composiciones que se definen en este texto (tanto como sea aplicable).

De acuerdo con una realización preferida del proceso o el uso de la invención, dicho litio solubilizado está en forma de iones de litio.

40 De acuerdo con otra realización preferida del proceso de la invención, el biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos aldehído y dicho compuesto soluble de litio son agregados de manera separada a la preparación acuosa.

45 De acuerdo con aún otra realización preferida del proceso de la invención, dicho compuesto soluble de litio puede ser agregado antes que dicho biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos aldehído. Como alternativa, puede ser especialmente preferido, de acuerdo con el proceso de la invención que dicho biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos aldehído sea agregado antes que dicho compuesto soluble de litio.

50 De acuerdo con una realización especialmente preferida del proceso o del uso 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 denominada comúnmente TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de los mismos.

5 De acuerdo con otra realización especialmente preferida del proceso o del uso de la invención, el 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 mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra realización preferida del proceso o del uso de la invención, el biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos 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.

10 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 en la preparación.

15 Otra realización preferida del proceso de la invención se relaciona con el al menos un compuesto de litio soluble en agua siendo seleccionado del grupo que comprende carbonato de litio, haluros de litio, sulfatos de litio, incluyendo hidrogenosulfato de litio, citrato de litio, y/o bases tales como hidróxido de litio y mezclas de los mismos.

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 es desde 1500 hasta 2500 ppm, calculado respecto al agua en la preparación.

20 De acuerdo con la invención, se prefiere especialmente que la preparación acuosa contenga 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 con uno o más grupos aldehído en ausencia de dichos iones de litio.

25 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 refieren realizaciones preferidas adicionales de la presente invención:

De acuerdo con una realización preferida del uso o del proceso de la invención, la preparación acuosa es una suspensión y/o dispersión, preferentemente una dispersión blanca de minerales (WMD).

30 De acuerdo con aún otra realización del uso 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.

35 De acuerdo con una realización preferida del uso 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 iones de litio en la preparación acuosa es desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al agua en la preparación. El contenido de ión Li^+ también puede ser agregado empleando diferentes fuentes de compuesto de litio, dando como resultado la cantidad total de iones de Li^+ , calculado respecto al peso del agua en la preparación.

40 De acuerdo con una realización preferida del proceso de la invención, la al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua a ser empleada en una cantidad tal que la cantidad de iones litio en la preparación acuosa es desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua en la preparación, es seleccionada del grupo que comprende carbonato de litio, cloruro de litio, fluoruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, sulfato de litio, hidróxido de litio, sal litio de ácido carboxílico y mezclas de las mismas.

45 El biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos 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 con uno o más grupos aldehído y luego la al menos una fuente de litio soluble en agua o viceversa) o de manera simultánea (por ejemplo, como mezcla acuosa) a la preparación acuosa. Más aún, 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, en conjunto 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 con uno o más grupos aldehído de acuerdo con la presente invención es seleccionada de tal manera que esté en combinación con el compuesto de litio en la preparación, *i.e.* suficientemente alta como para proveer 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 del uso de la invención, se provee una actividad biocida y se evitan enormes (y por tanto innecesarias) cantidades de biocidas que liberan aldehído y/o con uno o más grupos aldehído.
- La composición es preferentemente formulada para ser mezclada con la preparación acuosa a ser estabilizada, preservada o controlada respecto de su contaminación microbiana en cualquier relación deseada a fin de obtener la actividad biocida deseada.
- El uso del proceso de la invención que provee actividad biocida proporciona diversas propiedades mejoradas. En primer lugar, la composición de la invención provee una excelente actividad biocida cuando se la incorpora en preparaciones acuosas tales como suspensiones, dispersiones o lechadas de carbonato de calcio, caolín, talco y similares que contienen cepas de bacterias de *Methylobacteria* y *Pseudomonas* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o con uno o más grupos aldehído en ausencia de dichos iones de litio. Más aún, el proceso de la invención provee excelentes propiedades respecto de la estabilización, preservación 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 proveen actividad biocida (estabilización, preservación 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 reducidas de las cepas de bacterias de *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 en ausencia de dichos iones de litio, y la tendencia de las alteraciones de estas preparaciones se ve reducida, mientras la baja viscosidad, el brillo del color y la calidad olfativa de las preparaciones puede ser mantenida. Más aún, la estabilización de tales preparaciones en contra del ataque y la destrucción por estas 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, da como resultado una buena calidad microbiológica de las preparaciones.
- El biocida adecuado para la presente invención puede ser seleccionado del grupo que comprende biocidas con uno o más grupos 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 con uno o más grupos 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 biocida que libera aldehído o el 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.
- De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos aldehído es empleado en conjunto 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 provee 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 halógeno activados que liberan formaldehído. Los biocidas que

liberan aldehído preferidos de la presente invención también son [1,2-etandiilbis(oxi)]-bis-metanol y tetrametilolacetilen-diurea.

5 En una realización de la presente invención, el biocida que libera aldehído y/o el biocida con uno o más grupos aldehído están en una forma no diluida, *i.e.* en una forma concentrada. En otra realización, el biocida que libera aldehído y/o el biocida con uno o más grupos 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 con uno o más grupos 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 con uno o más grupos aldehído, basándose en el peso total de la composición. Más preferentemente, la composición en agua
10 comprende 50 a 95% en peso de un biocida que libera aldehído y/o de un biocida con uno o más grupos aldehído y más preferentemente 60 a 90% en peso de un biocida que libera aldehído y/o de un biocida con uno o más grupos aldehído, basándose en el peso total de la composición, en donde la composición puede además comprender estabilizantes adecuados.

15 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 con uno o más grupos aldehído comprende una mezcla de al menos dos biocidas con uno o más grupos aldehído. En una realización preferida de la presente invención se emplea una mezcla de biocidas que liberan aldehído y de biocidas con uno o más grupos 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 con uno o más grupos aldehído en conjunto 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).

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

Las mezclas de biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas con uno o más grupos 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 con uno o más grupos 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 con uno o más grupos aldehído y más preferentemente 60 a 90% en peso de biocidas que liberan aldehído y/o de biocidas con uno o más grupos aldehído, basándose en el peso total de la composición.

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

De acuerdo con la presente invención, los iones de litio son empleados como compuestos que ejercen una actividad biocida. El compuesto que ejerce una actividad biocida al que se hace referencia en este texto 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 es desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto al agua en la preparación. Los iones de litio, empleados de acuerdo con la presente invención en combinación con biocidas que liberan aldehído, previenen o reducen el crecimiento y la acumulación de cepas de bacterias en preparaciones acuosas 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 una realización preferida de la presente invención los iones de litio son preferentemente agregados en forma de 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 el compuesto que ejerce la actividad biocida de la presente invención. De manera alternativa, los iones litio pueden ser introducidos en la preparación acuosa mediante la adición de litio elemental o de hidróxido de litio.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos aldehído está contenido en la preparación acuosa en una cantidad desde aproximadamente 750 ppm hasta 4000 ppm, preferentemente en una cantidad desde 1500 ppm hasta 3000 ppm y más preferentemente está en el intervalo desde 1000 ppm hasta 2000 ppm, calculado respecto al agua en la preparación. Además se prefiere que la

al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua esté contenido en la preparación acuosa en una cantidad tal que la cantidad total de iones litio en la preparación acuosa es desde 1500 hasta 2500 ppm o desde 1500 hasta 2000 ppm, calculado respecto al agua en la preparación. La presente invención está basada *inter alia* en el hallazgo de que la combinación de un biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos aldehído en la cantidad especificada en este texto en conjunto 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 con uno o más grupos aldehído en ausencia de dichos iones de litio.

Se debe observar que los números mencionados 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.

En una realización de la presente invención, las composiciones que comprenden uno o más biocidas que liberan aldehído y/o con uno o más grupos aldehído y los iones litio como compuesto que ejerce una actividad biocida están en una forma no diluida, *i.e.* concentrada. En otra realización las composiciones que comprenden uno o más biocidas que liberan aldehído y/o con uno o más grupos aldehído y los iones litio como compuesto que ejerce una actividad biocida están diluidos con agua para proveer una concentración apropiada. Las relaciones entre el biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído y los iones litio como compuesto que ejerce una actividad biocida pueden variar en un amplio intervalo. La relación de biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos aldehído respecto de los iones de litio que ejercen una actividad biocida corresponde preferentemente a una relación en peso desde 10:1 a 1:10, preferentemente desde 5:1 a 1:5, en particular, preferentemente desde 2:1 hasta 1:2.

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 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, creta, sulfato de calcio, cuarzo, atapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, materiales pigmento compuestos incluyendo carbonato de calcio precipitado, mica, dióxido de titanio, y mezclas de los mismos.

Preferentemente, la composición de la presente invención es incorporada en las “dispersiones blancas de minerales” (WMD), que comprenden dispersiones de carbonato de calcio tales como carbonato de calcio molido y carbonato de calcio precipitado, dolomita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada 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 escalenoédrico 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 para todo o para 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 este texto se refiere a una arcilla blanca suave 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, ayudas de filtración y muchos otros.

Los sólidos insolubles en agua en la preparación pueden tener una distribución de tamaño de partícula tal como convencionalmente se emplea para el o los materiales involucrados en el tipo de producto a ser producido. En general, 90% de las partículas tendrán un esd (diámetro esférico equivalente, tal como se lo mide mediante técnicas bien conocidas de sedimentación empleando un Sedigraph de la serie 5100, Mocrometrics) de menos que 5 micrómetros. Los minerales gruesos, materiales de carga o pigmentos, pueden tener un esd de partícula generalmente (*i.e.*, al menos 90% en peso) en el intervalo de 1 a 5 micrómetros. Los minerales finos, los materiales de carga o pigmento pueden tener un esd de partícula 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 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 solución acuosa al 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 permanezca 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 co-monómeros seleccionados a partir del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico anhídrido, ácido isocrotonico, ácido aconítico (cis o trans), ácido mesacónico, ácido sinapínico, ácido undecilénico, ácido angélico, ácido canélico, ácido hidroxiaacrílico, 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).

Las preparaciones acuosas son altamente resistentes a los ataques por cepas de bacterias que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o con uno o más grupos 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 *Methylobacteria* y *Pseudomonas* que son resistentes a, tolerantes a y/o que degradan dichos biocidas que liberan aldehído y/o con uno o más grupos aldehído en ausencia de dichos iones de litio que pueden crecer y acumularse en las suspensiones, dispersiones o lechadas acuosas de minerales, cargas o pigmentos son en particular especies de bacterias aerobias y anaerobias. Se pueden mencionar 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 putida*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas entomophila* y *Pseudomonas syringae*; *Methylobacterium extorquens*, *Methylobacterium radiotolerans*, *Methylobacterium dicloromethanicum*, *Methylobacterium organophilum*, *Methylosinus sp.*, *Hyphomicrobium zavarzinii*, *Methylosulfomonas sp.*, *Methyloversatilis universalis* y *Methylococcus capsulans*.

La actividad biocida inducida por el proceso o el uso da 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 de las alteraciones de las preparaciones, con lo 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 a ser desinfectada, los componentes a ser empleados pueden ser ambos aplicados de manera separada o se puede emplear una mezcla terminada. En 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 preservación del que se trate. La preparación acuosa puede ser tratada con

la composición que se esté formulando, por ejemplo, como formulación a medida, tal como, por ejemplo, una solución, una emulsión, una suspensión, un polvo, una espuma, lechadas, gránulos, aerosoles, y microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

5 Las composiciones a ser empleadas 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, en una manera conocida por el experto en la técnica. Se prefiere especialmente el uso de los biocidas que liberan aldehído y los biocidas con uno o más grupos aldehído en conjunto 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.

15 Las concentraciones de la combinación de la invención de un biocida que libera aldehído y/o con uno o más grupos aldehído y de la al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua a ser empleadas dependen de la naturaleza y de la frecuencia de los microorganismos que se han de controlar, de la carga microbiana inicial, y del tiempo de almacenamiento esperado de las preparaciones acuosas de minerales, cargas o pigmentos a ser protegidos. La cantidad óptima a ser empleada 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 siguientes ejemplos pueden ilustrar la invención de manera adicional, pero no están destinados a restringir la invención a las realizaciones ejemplificadas. Los ejemplos a continuación muestran la buena estabilidad microbiológica de preparaciones acuosas de minerales, pigmentos o cargas protegidos con la composición de acuerdo con la presente invención:

Ejemplos

25 En todos los ejemplos a continuación, 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 solución acuosa de 0,1% en peso de Na₄P₂O₇. Las muestras se dispersan empleando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

Todas las mediciones de área superficial específica BET, citadas en m²/g, son medidas de acuerdo con la norma ISO 4652.

30 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 en la preparación acuosa.

35 Todos los recuentos bacterianos citados (los valores están en cfu/ml) en las Tablas a continuación son determinados después de 5 días a continuación 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.

Ejemplo 1: Preparación de lechadas de carbonato de calcio

a) Lechada de carbonato de calcio 1

40 La lechada de carbonato de calcio 1 se preparó 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 tenía un esd inicial (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 polimerizado radicalmente (MW 6000 g/Mol, polidispersión 2,6 determinada mediante cromatografía de permeación de gel), en donde 100% en moles de los grupos ácido carboxílico están neutralizados por litio. Después de la molienda, el carbonato de calcio en suspensión tenía la siguiente distribución de tamaño de partícula:

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

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

5 b) Lechada de carbonato de calcio 2

10 La lechada de carbonato de calcio 2 se preparó 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 tenía un esd inicial (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 polimerizado radicalmente (MW 6000 g/Mol, polidispersión de 2,6 determinado mediante cromatografía de permeación de gel), en donde 50% en moles de los grupos ácido carboxílico están neutralizados por sodio y el 50% en moles restante de los grupos ácido carboxílico están neutralizados por magnesio. Después de la molienda, el carbonato de calcio en suspensión tenía la siguiente distribución de tamaño de partícula:

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

15 La viscosidad de Brookfield de la lechada se determinó que era 180 mPa·s.

La Tabla a continuación 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

20 La lechada de carbonato de calcio 3 se preparó 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 tenía 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 polimerizado radicalmente (MW 6000 g/Mol, polidispersión de 2,6 determinado mediante cromatografía de permeación de gel), en donde 50% en moles de los grupos ácido carboxílico están neutralizados con sodio y el 50% en moles restante de los grupos ácido carboxílico están neutralizados por magnesio. Después de la molienda, el carbonato de calcio en suspensión tenía la siguiente distribución de tamaño de partícula:

25

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

La viscosidad de Brookfield de la lechada se determinó que era 180 mPa*s.

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

- 5 La viscosidad de Brookfield de la lechada se determinó que era 212 mPa*s. El contenido total de litio soluble fue de 1590 ppm basándose en el peso del agua en la lechada.

Ejemplo 2: Actividad biocida

- 10 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 determinó en los ensayos a continuación.

a) Biocida EDDM

- 15 Se introdujo (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 en la lechada. De manera paralela, se prepararon muestras de control de la lechada de carbonato de calcio 1 y de la lechada de carbonato de calcio 2 en ausencia de EDDM.

- 20 La mitad de las muestras de lechada de carbonato de calcio 1 y de lechada de carbonato de calcio 2 se inocularon entonces con 1 ml de *Methylobacterium extorquens*, mientras que las muestras restantes se inocularon con 1 ml de *Pseudomonas putida*. Cada una de las muestras se incubó a 30°C durante 72 horas. De manera posterior, se cultivó en placas una dilución 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) en una placa de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y analizaron después de 5 días.

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

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

b) Mezcla de biocida EDDM

5 Una mezcla acuosa de biocida que libera aldehído que contiene aproximadamente 85 a 95% en peso de EDDM, y aproximadamente 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 implementada en la industria, se introdujo en muestras de 50 g de 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 biocida que libera aldehído basándose en el peso del agua en la lechada. En paralelo, se preparó una muestra de control de la lechada de carbonato de calcio 1 en ausencia de la mezcla de biocida EDDM.

10 Todas las muestras se inocularon entonces dos veces con 1 ml de *Methylobacterium extorquens*. Después de cada inoculación, las muestras se incubaron a 30°C durante 72 horas. A continuación, se cultivó en placas una dilución 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron 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

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

c) Mezcla de biocida glutaraldehído

20 Una mezcla acuosa de biocida que se basa en aldehído que contiene aproximadamente 20 a 23% en peso de aldehído-glutaraldehído, y aproximadamente 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 típica mezcla de biocidas implementada en la industria, se introdujo 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 que libera aldehído basándose en el peso del agua en la lechada. En paralelo, se prepararon muestras de control de la lechada de carbonato de calcio 1 y de la lechada de carbonato de calcio 2 en ausencia de la mezcla de biocida que se basa en aldehído.

30 Todas las muestras se inocularon entonces dos veces con 1 ml de *Pseudomonas mendocina*. Después de cada inoculación, las muestras se incubaron a 30°C durante 72 horas. A continuación, se cultivó en placas una dilución 1:10 en solución salina tamponada fosfato (PBS) en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron 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

	Lechada de carbonato de calcio 2	Lechada de carbonato de calcio 2	Lechada de carbonato de calcio 1	Lechada de carbonato de calcio 1
Inoculación 1	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁵	< 100
Inoculación 2	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁵	< 100

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

d) Mezcla de biocida EDDM

10 Una mezcla acuosa de biocida que libera aldehído que contiene aproximadamente 85 a 95% en peso de EDDM, y aproximadamente 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 implementada en la industria, se introdujo 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
15 aldehído basándose en el peso del agua en la lechada. En paralelo, se prepararon muestras de control de las lechadas de carbonato de calcio 1, 2 y 3 en ausencia de la mezcla de biocida etilenglicolhemiformal.

20 Todas las muestras se inocularon entonces tres veces con 1 ml de *Pseudomonas putida*. Después de cada inoculación, las muestras se incubaron a 30°C durante 72 horas. A continuación, se cultivó en placas una dilución 1:10 en solución salina tamponada fosfato (PBS) en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron 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

25 Los resultados de la tabla anterior confirman que la cepa de *Pseudomonas putida* empleada para los ensayos presenta resistencia a la mezcla de biocida EDDM cuando esta mezcla de biocida es implementada por sí sola en la cantidad indicada. Los resultados también muestran que cuando se provee litio por sí solo en la cantidad indicada, no actúa como biocida. Sólo cuando se implementa la mezcla de biocida EDDM en combinación con litio, en las cantidades indicadas, el recuento bacteriano de la suspensión disminuye de manera consistente por debajo de 10⁴ cfu/ml, incluso después de 3 inoculaciones.

e) Mezcla de biocida glutaraldehído

30 Una mezcla acuosa de biocida que se basa en aldehído que contiene aproximadamente 20 a 23% en peso de aldehído-glutaraldehído, y aproximadamente 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 típica

ES 2 541 298 T3

mezcla de biocidas implementada en la industria, se introdujo 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 en la lechada. En paralelo, se prepararon muestras de control de las lechadas de carbonato de calcio 1, 2 y 3 en ausencia de la mezcla de biocida glutaraldehído.

- 5 Todas las muestras se inocularon entonces tres veces con 1 ml de *Pseudomonas mendocina*. Después de cada inoculación, las muestras se incubaron a 30°C durante 72 horas. A continuación, se cultivó en placas una dilución 1:10 en solución salina tamponada fosfato (PBS) en placas de agar para recuento (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron después de 5 días.

Biocida	Lechada de carbonato de calcio 2		Lechada de carbonato de calcio 3		Lechada de carbonato de calcio 1	
	0 ppm	1350 ppm	0 ppm	1350 ppm	0 ppm	1350 ppm
(ppm en agua)						
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

- 10 Los resultados de la tabla anterior confirman que la cepa de *Pseudomonas mendocina* empleada para los ensayos presenta resistencia a la mezcla de biocida glutaraldehído cuando esta mezcla de biocida es implementada por sí sola en la cantidad indicada. Los resultados también muestran que cuando se provee litio por sí solo en la cantidad indicada, no actúa como biocida. Sólo cuando se implementa la mezcla de biocida glutaraldehído en combinación con litio, en las cantidades indicadas, el recuento bacteriano de la suspensión disminuye de manera consistente por
- 15 debajo de 10⁴ cfu/ml, incluso después de 3 inoculaciones.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición que comprende:

(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 biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en la preparación acuosa es desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto al peso del agua en la preparación, y

(b) al menos una fuente de un compuesto de litio soluble en agua seleccionado del grupo que comprende sales orgánicas y/o inorgánicas de litio, bases de litio y mezclas de los mismos, y seleccionado preferiblemente de cloruro de litio y/o carbonato de litio y/o hidróxido de litio, en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado en la preparación acuosa es desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua en la preparación;

como 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 biocidas que liberan aldehído y/o biocidas con uno o más grupos aldehído en ausencia de iones de litio.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde 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 o mezclas de los mismos, cargas o pigmentos.

3. El uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el compuesto que libera aldehído se selecciona 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 y en donde los biocidas que liberan formaldehído se seleccionan preferentemente 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 denominada comúnmente TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de los mismos.

4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el biocida con uno o más grupos aldehído se selecciona 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.

5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído es empleado en conjunto 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.

6. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde 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 hasta 4000 ppm, preferentemente en una cantidad desde 1500 ppm hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua en la preparación.

7. 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 biocidas con uno o más grupos aldehído en la preparación acuosa es desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculado respecto al agua en la preparación;

(b) agregar al menos un compuesto de litio soluble en agua seleccionado del grupo que comprende sales orgánicas y/o inorgánicas de litio incluyendo carbonato de litio, haluros de litio, sulfatos de litio, citrato de litio, bases de litio y mezclas de los mismos a la preparación acuosa en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado en la preparación acuosa es desde 1000 hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua en 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 del valor de cfu/ml hasta un valor inferior a 10^4 cfu/ml.

- 5 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el compuesto que libera aldehído se selecciona 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 y en donde los biocidas que liberan formaldehído se seleccionan preferentemente 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 denominada comúnmente TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de los mismos.
- 10 9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en donde el biocida con uno o más grupos aldehído se selecciona 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.
- 10 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde el biocida que libera aldehído y/o biocida con uno o más grupos aldehído es empleado en conjunto 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.
- 15 11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde 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 hasta 4000 ppm, preferentemente en una cantidad desde 1500 ppm hasta 3000 ppm, calculado respecto al peso del agua en la preparación.
- 20 12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde 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 es desde 1500 hasta 2500 ppm, calculado respecto al peso del agua en la preparación.