

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 810**

51 Int. Cl.:

A01N 33/04 (2006.01)
A01N 35/02 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
A01N 31/08 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
D21H 21/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2011 E 11190704 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2596702**

54 Título: **Proceso para estabilizar el contenido bacteriano de preparaciones mineral acuosas que comprendan carbonato cálcico natural molido y/o carbonato cálcico precipitado y/o dolomita y/o carbonato cálcico reaccionado en superficie**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.09.2015

73 Titular/es:
OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:
DI MAIUTA, NICOLA y
SCHWARZENTRUBER, PATRICK

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 545 810 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

Proceso para estabilizar el contenido bacteriano de preparaciones mineral acuosas que comprendan carbonato cálcico natural molido y/o carbonato cálcico precipitado y/o dolomita y/o carbonato cálcico reaccionado en superficie.

- 5 La invención se refiere a un proceso para estabilizar el contenido bacteriano de preparaciones minerales acuosas que comprenden por lo menos uno de los compuestos: carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita, carbonato cálcico reaccionado en superficie, arcilla, talco, TiO_2 , caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra diatomea, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como el silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, o una mezcla de éstos, y al empleo de compuestos que incrementan la actividad biocida.

- 10 En la práctica, las preparaciones acuosas y sobre todo las suspensiones o dispersiones de sólidos minerales insolubles en agua se usan extensamente en las industrias del papel, la pintura, el caucho y los plásticos, como recubrimientos, rellenos, diluyentes y pigmentos para la elaboración del papel así como de lacas y pinturas acuosas. Por ejemplo, las suspensiones o dispersiones de sólidos minerales se utilizan en la industria papelería en grandes cantidades como relleno y/o como componente en la preparación del papel revestido. Las preparaciones acuosas típicas de sólidos insolubles en agua se caracterizan por comprender agua, un compuesto sólido insoluble en agua y opcionalmente otros aditivos, tales como agentes dispersantes, en forma de suspensión o dispersión. Los polímeros y copolímeros hidrosolubles que pueden usarse en dicha preparación en calidad, por ejemplo, de dispersantes y/o auxiliares para la molienda, se describen, por ejemplo, en el documento US 5.278.248.

- 15 Las preparaciones acuosas recién mencionadas sufren con frecuencia la contaminación por microorganismos tales como bacterias aeróbicas y anaeróbicas que provocan modificaciones en las propiedades de la preparación, tales como decoloraciones o reducciones de otros parámetros cualitativos, lo cual afecta de manera negativa a su valor comercial. Por consiguiente, los fabricantes de tales preparaciones acuosas suelen tomar precauciones para estabilizar las suspensiones, dispersiones o suspensiones espesas. Por ejemplo, se sabe que los biocidas que liberan aldehído reducen el desarrollo y la acumulación de esos microorganismos en las preparaciones acuosas y así reducen la tendencia de tales preparaciones a estas inconvenientes alteraciones, como por ejemplo, los olores desagradables.

- 20 Para garantizar una calidad microbiológica aceptable de las preparaciones acuosas, se emplean biocidas a lo largo de todo el ciclo de vida de la preparación (producción, almacenamiento, transporte, uso). En la técnica, se han propuesto varios métodos para mejorar la calidad microbiológica de las preparaciones acuosas. Por ejemplo, el documento EP 1 139 741 describe suspensiones o dispersiones acuosas de minerales, rellenos y/o pigmentos, que contienen un agente microbicida en forma de una solución y derivados del fenol en forma parcialmente neutralizada. El documento US 5.496.398 se refiere a un proceso para reducir los microorganismos en suspensiones de arcilla caolinítica mediante una combinación de calor de baja temperatura y niveles reducidos de un agente microbicida. La WO 02/052941 describe composiciones biocidas para incorporar a pinturas, recubrimientos, enlucidos y plásticos, que comprendan por lo menos un óxido de metal y al menos una sal metálica. El documento US 2006/0111410 menciona una mezcla que comprende 1,2-benzisotiazolinona (BIT) y tetrametilacetilendiurea (TMAD) para proteger materiales y productos industriales frente al ataque y la destrucción que causan los microorganismos. Asimismo, en la técnica se aconseja añadir sustancias que liberen formaldehído a tales preparaciones acuosas para mejorar la calidad relacionada con el aspecto microbiológico. Por ejemplo, el documento US 4.655.815 menciona una composición antimicrobiana comprendiendo un donante de formaldehído. Por otra parte, el documento WO 2006/079911 describe un método de protección frente a los microorganismos, mediante el aumento de la concentración de iones OH^- de la suspensión.

La WO 2004/040979 A1 hace referencia a mezclas antimicrobianas sinérgicas que contienen 1,2-benzisotiazolinona (BIT) y bencilhemiformal (BHF). Las mezclas correspondientes se utilizan, por ejemplo, para suspensiones de pigmentos.

- 50 El documento EP 1 661 587 A1 se refiere a composiciones germicidas que incluyen ftalaldehído como ingrediente activo. En el documento EP 1 661 587 A1 se indica que las sales de carbonato y las sales de bicarbonato pueden incrementar la eficacia germicida de los ftalaldehídos.

El documento US 2001/0009682 A1 hace referencia a concentrados desinfectantes con mejor actividad biocida que pueden contener un aldehído tal como glutaraldehído, un glicol y un tampón a base de litio.

- 55 El documento EP 2 108 260 se refiere a un proceso para la estabilización bacteriana de una preparación

acuosa, donde tal preparación comprende por lo menos un mineral y al menos una cepa de bacterias que resisten, toleran y/o degradan biocidas que liberan aldehído y/o biocidas a base de aldehído, donde el proceso comprende las etapas de: (a) adición a la preparación acuosa de uno o varios biocidas que liberan aldehído y/o biocidas a base de aldehído, en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas que liberan aldehído y/o biocidas a base de aldehído en la preparación acuosa sea de entre 250 ppm y 5000 ppm, calculada respecto al agua en la preparación; (b) adición de al menos un compuesto de litio hidrosoluble a la preparación acuosa, en una cantidad tal que la cantidad total de litio solubilizado en la preparación acuosa sea de entre 1000 y 3000 ppm, calculada respecto al peso de agua en la preparación, donde las etapas (a) y (b) pueden llevarse a cabo simultáneamente, o por separado en cualquier orden.

Finalmente, el documento EP 2329 712 revela un proceso para estabilizar una preparación mineral acuosa que comprende una etapa de: (a) adición de por lo menos un biocida que contenga aldehído y/o que libere aldehído y/o biocida fenólico y/o de isotiazolina a dicha preparación mineral acuosa; donde dicho mineral comprende al menos uno de los siguientes compuestos: un carbonato cálcico natural molido, un carbonato cálcico precipitado, una dolomita, un carbonato cálcico reaccionado en superficie, o una mezcla de estos; donde dicho proceso comprende una etapa (b), que puede ser simultánea y/o distinta respecto de la etapa (a), que consiste en agregar por lo menos una amina primaria de alcohol monoalcohólica a dicha preparación mineral acuosa; dicho(s) biocida(s) se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad que va desde 90 hasta 1350 ppm basada en el peso de la fase acuosa de dicha preparación acuosa; y donde dicha(s) amina(s) primaria(s) de alcohol monoalcohólica(s) se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad que va desde 600 hasta 1200 ppm, en base al peso de la fase acuosa de dicha preparación acuosa.

La patente DE 10 2009 048 188 hace referencia a soluciones de uso antimicrobianamente efectivas y al uso de combinaciones de isotiazolinonas y aminas para preservar soluciones de uso.

La patente WO 2007/042214 A1 hace referencia a mezclas activas biocidas que comprenden o-fenilfenol y aminas y a su utilización para proteger materiales industriales.

Debido al limitado espectro de actividad de varios biocidas, la eficacia de tales biocidas contra las bacterias no siempre es satisfactoria y, por ende, la acción obtenida resulta, en algunos casos, insuficiente para evitar la alteración inducida por microbios de las preparaciones acuosas.

En consecuencia, todavía subsiste la necesidad de composiciones adecuadas, capaces de aportar una actividad biocida suficiente en las preparaciones acuosas tales como suspensiones y dispersiones de materiales minerales que comprendan carbonato cálcico natural molido con el fin de lograr una estabilización más duradera y suficiente.

Estos y otros objetivos de la presente invención se pueden resolver con un proceso y un uso como los descritos en la presente invención y definidos en las reivindicaciones.

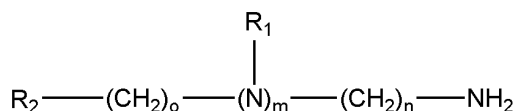
Un aspecto de la presente solicitud de patente se basa en un proceso para estabilizar una preparación mineral acuosa que comprende una etapa de:

(a) adición de al menos un biocida que contenga aldehído y/o que libere aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina a dicha preparación mineral acuosa;

caracterizada porque:

- dicho mineral comprende por lo menos uno de: un carbonato cálcico natural molido, un carbonato cálcico precipitado, una dolomita, un carbonato cálcico reaccionado en superficie, arcilla, talco, TiO_2 , caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, o una mezcla de estos;

- dicho proceso comprende una etapa (b), que puede ser simultánea y/o distinta respecto de la etapa (a), de adición de al menos un compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica a dicha preparación mineral acuosa, donde el compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica tiene por lo menos un grupo de amina primaria, y donde el compuesto de diamina o triamina lineal tiene la siguiente fórmula (I):



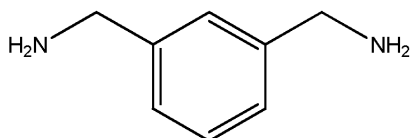
(I)

en donde:

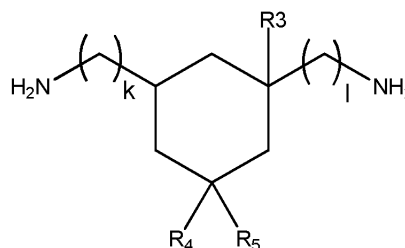
m es un número entero y es o bien 0 ó 1, n es un número entero y está entre 2 y 8, o es un número entero y está entre 0 y 3, R₁ es un grupo alquilo C₁ a C₁₂, y en particular es CH₃, CH₂CH₃ o

- 5 un grupo alquilo C₁₂H₂₅ lineal, y R₂ es CH₃ o NH₂, y con la condición de que cuando m = 0, entonces o = 0 y R₂ es NH₂;

y donde el compuesto de diamina o triamina cíclica tiene una de las siguientes fórmulas (II) y (III):



(II)



(III)

en donde:

- 10 k y l son iguales o diferentes y son o bien 0 ó 1, R₃ es H ó CH₃, y R₄ y R₅ son iguales o diferentes y se seleccionan de H y CH₃;

- dicho(s) biocida(s) se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad que va desde 90 hasta 1350 ppm, sobre la base del peso de la fase acuosa de tal preparación acuosa; y

- 15 - dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad que va desde 600 hasta 1200 ppm, sobre la base del peso de la fase acuosa de tal preparación acuosa.

20 De acuerdo con la presente invención, la expresión "estabilizar una preparación acuosa" implica que no haya "crecimiento significativo" de bacterias. Preferentemente, la estabilización da lugar a una reducción y/o mantenimiento del Recuento de Viables Totales (TVC por sus siglas en inglés, indicado en unidades formadoras de colonias por mililitro (ufc/ml), que se mide con el método de medición definido en la sección de Ejemplos que se brinda más adelante) de la preparación acuosa tratada hasta un valor inferior a 10⁴ ufc/ml, más preferentemente hasta un valor inferior a 10³ ufc/ml, y todavía más preferentemente hasta un valor inferior o igual a 10² ufc/ml.

25 Una "preparación mineral acuosa" en el sentido de la presente invención es una suspensión que comprende minerales que contienen carbonato cálcico natural molido y/o carbonato cálcico precipitado y/o dolomita y/o carbonato cálcico reaccionado en superficie y agua y opcionalmente otros aditivos. Las preparaciones que tienen el contenido de sólidos requerido pueden ser viscosas y requieren la implementación de agentes dispersantes u otros agentes modificadores de la reología.

30 El contenido en sólidos en el contexto de la presente invención corresponde al peso residual de la preparación acuosa tras la evaporación de la fase acuosa y se determina de acuerdo con el método de medición que se describe en la sección de Ejemplos más adelante.

El peso de la fase acuosa se determina restando el peso residual de la preparación acuosa tras la evaporación de la fase acuosa (determinado de acuerdo con el método de medición que se describe en la sección de

Ejemplos que se brinda más adelante) del peso total de la preparación acuosa.

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

- 5 De acuerdo con la presente invención, un "biocida a base de aldehído" se refiere a un biocida que tiene uno o varios grupos aldehído. Los biocidas a base de aldehído incluyen, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, glutardialdehído y glioxal.

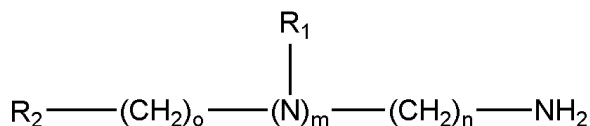
De acuerdo con la presente invención, un "biocida fenólico" hace referencia a un biocida que comprende por lo menos un grupo funcional fenol.

- 10 De acuerdo con la presente invención, un "biocida de isotiazolina" se refiere a un biocida que comprende al menos un grupo isotiazolina.

De acuerdo con la presente invención, el contenido de los biocidas que liberan aldehído y/o a base de aldehído y/o fenólicos y/o de isotiazolina en agua puede evaluarse mediante HPLC (cromatografía líquida a alta presión). Si fuera necesario, el correspondiente biocida que libera aldehído y/o a base de aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina podría convertirse en un compuesto derivado, antes de la evaluación con HPLC.

- 15 El término "mineral" en el contexto de la presente invención abarca no sólo los pigmentos, rellenos y minerales naturales, tales como mármol, talco, tiza, dolomita, piedra caliza y similares, sino también compuestos sintéticos elaborados por el hombre y que exhiban las mismas propiedades o propiedades similares, por ejemplo en un espectro de difracción de rayos X, que los pigmentos, rellenos y minerales naturales. Un ejemplo de tal compuesto sintético es el carbonato cálcico precipitado (PCC, por sus siglas en inglés) que se obtiene generalmente por precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal en un medio acuoso o por precipitación de una fuente de calcio y carbonato en agua o por precipitación de iones calcio y carbonato, por ejemplo CaCl_2 y Na_2CO_3 , fuera de la solución. El carbonato cálcico precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y existen muchos polimorfos (hábitos cristalinos) diferentes para cada una de estas formas cristalinas. Las tres formas cristalinas primarias del PCC son similares o iguales a las de los minerales naturales calcita, aragonita y vaterita.

Por otra parte, la presente invención se refiere al uso de al menos un compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica, donde el compuesto comprende diamina o triamina lineal o cíclica por lo menos un grupo amina primaria, y donde el compuesto de diamina o triamina lineal tiene la siguiente fórmula (I):

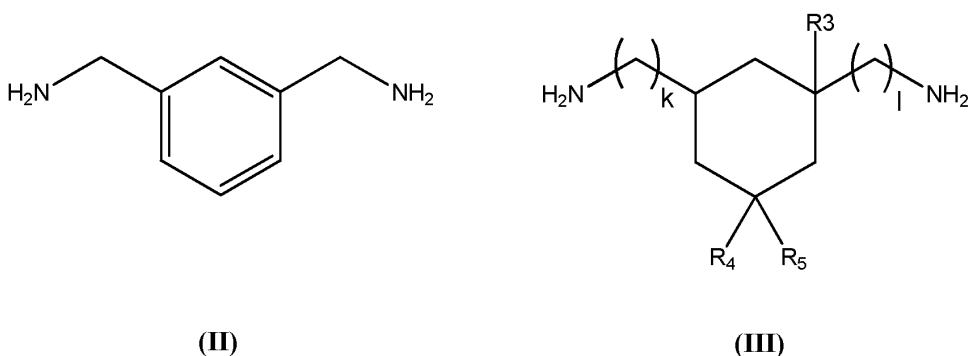


(I)

donde:

m es un número entero y es o bien 0 ó 1, n es un número entero y está entre 2 y 8, o es un número entero y está entre 0 y 3, R_1 es un grupo alquilo C_1 a C_{12} , y en particular un grupo alquilo $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ lineal, y R_2 es CH_3 ó NH_2 , y con la condición de que cuando $m = 0$, entonces $o = 0$ y R_2 es NH_2 ;

- 35 y donde el compuesto de diamina o triamina cíclica tiene una de las siguientes fórmulas (II) y (III):



en donde:

5 k y l son iguales o diferentes y son 0 ó 1, R₃ es H ó CH₃, y R₄ y R₅ son iguales o diferentes y se seleccionan entre H y CH₃, como compuesto potenciador de la actividad biocida en una preparación mineral acuosa que comprende al menos uno de los compuestos: carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita, carbonato cálcico reaccionado en superficie, arcilla, talco, TiO₂, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, o una mezcla de estos, y que comprende por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o que libera aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina, donde la cantidad total de dicho(s) biocida(s) en la preparación acuosa es de 90 ppm a 1350 ppm, calculada con respecto al peso de la fase acuosa de dicha preparación, y la cantidad total de dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica en la preparación acuosa es de 600 a 1200 ppm, calculada respecto al peso de la fase acuosa de dicha preparación.

15 Un compuesto potenciador de la actividad biocida como los que se mencionan en el presente documento es un compuesto capaz de aumentar o inducir la actividad biocida de uno o varios biocidas, en comparación con una preparación que no posea tal compuesto potenciador de la actividad biocida sino, por ejemplo, solamente uno o varios biocidas en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas en la preparación acuosa sea de 90 a 1350 ppm, calculada con respecto al agua en la preparación.

20 Nótese que el compuesto potenciador de la actividad biocida puede tener capacidad para inducir la actividad biocida de uno o varios biocidas cuando estos biocidas se dosifiquen en una cantidad que sea menor que su Concentración Mínima de Inhibición (MIC por sus siglas en inglés), donde la MIC se define como la concentración más baja que se precisa para reducir la TVC hasta el orden de 10² ufc/ml.

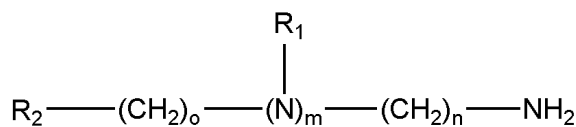
Un primer aspecto de la presente invención se basa en un proceso para estabilizar una preparación mineral acuosa que comprenda una etapa que consiste en:

25 (a) añadir al menos un biocida que contiene aldehído y/o que libera aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina a dicha preparación mineral acuosa;

caracterizado porque:

30 - tal mineral comprende por lo menos uno de los siguientes: un carbonato cálcico natural molido, un carbonato cálcico precipitado, una dolomita, un carbonato cálcico reaccionado en superficie, arcilla, talco, TiO₂, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, o una mezcla de estos;

35 - tal proceso comprende una etapa (b), que puede ser simultánea y/o distinta respecto de la etapa (a), que consiste en agregar al menos un compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica a dicha preparación mineral acuosa, donde el compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica tiene por lo menos un grupo de amina primaria, y donde el compuesto de diamina o triamina lineal tiene la siguiente fórmula (I):

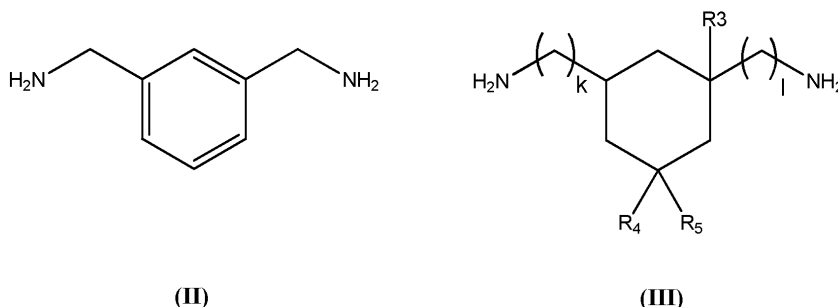


(I)

donde:

5 m es un número entero y es 0 o 1, n es un número entero y está entre 2 y 8, o es un número entero y está entre 0 y 3, R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_{12} , y en particular es CH_3 , CH_2CH_3 o un grupo alquilo $C_{12}H_{25}$ lineal, y R^2 es CH_3 ó NH_2 , y con la condición de que cuando $m = 0$, entonces $o = 0$ y R_2 es NH_2 ;

y donde el compuesto de diamina o triamina cíclica tiene una de las siguientes fórmulas (II) y (III):



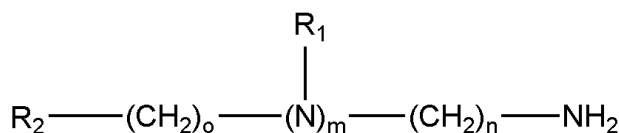
donde:

10 k y l son iguales o diferentes y valen 0 ó 1, R^3 es H ó CH_3 , y R^4 y R^5 son iguales o diferentes y se seleccionan entre H y CH_3 ;

- dicho(s) biocida(s) se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad que va desde 90 hasta 1350 ppm, sobre la base del peso de la fase acuosa de tal preparación acuosa; y

15 - dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad que va desde 600 hasta 1200 ppm sobre la base del peso de la fase acuosa de tal preparación acuosa.

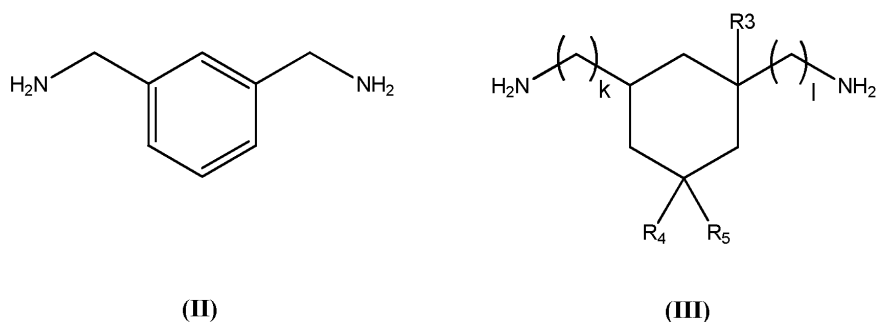
Un segundo aspecto de la presente invención reside en el uso de al menos un compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica, donde el compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica tiene por lo menos un grupo de amina primaria, y donde el compuesto de diamina o triamina lineal tiene la siguiente fórmula (I):



20 donde:

m es un número entero y es 0 o 1, n es (I) un número entero y está entre 2 y 8, o es un número entero y está entre 0 y 3, R_1 es un grupo alquilo C_1 a C_{12} , y en particular un grupo alquilo $C_{12}H_{25}$ lineal, y R_2 es CH_3 o NH_2 , y con la condición de que cuando $m = 0$, entonces $o = 0$ y R_2 es NH_2 ;

y donde el compuesto de diamina o triamina cíclica tiene una de las siguientes fórmulas (II) y (III):



en donde:

k y l son iguales o diferentes y son o bien 0 ó 1, R₃ es H ó CH₃, y R₄ y R₅ son iguales o diferentes y se seleccionan entre H y CH₃, como compuesto potenciador de la actividad biocida en una preparación mineral acuosa que comprende al menos uno de los compuestos: carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita, carbonato cálcico reaccionado en superficie, arcilla, talco, TiO₂, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, o una mezcla de estos, y que comprende por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o que libera aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina, donde la cantidad total de dicho(s) biocida(s) en la preparación acuosa es de 90 ppm a 1350 ppm, que se calcula respecto del peso de la fase acuosa de tal preparación, y la cantidad total de dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica en la preparación acuosa es de 600 a 1200 ppm, que se calcula respecto del peso de la fase acuosa de dicha preparación.

Biocidas

De acuerdo con uno modo de ejecución preferente del proceso o uso de la presente invención, dicho(s) biocida(s) que contiene(n) aldehído y/o que libera(n) aldehído y/o fenólico(s) y/o de isotiazolina se añade(n) a la preparación acuosa en una cantidad total de 100 ppm a 1000 ppm, preferentemente en una cantidad de 150 ppm a 800 ppm, calculada con respecto al agua en la preparación.

En una modo de ejecución de la presente invención, dicho(s) biocida(s) se encuentra(n) en una forma no diluida, por ejemplo concentrada. En otro modo de ejecución, se diluye el biocida o los biocidas hasta una concentración adecuada antes de agregarse a la preparación acuosa. En su forma diluida, el biocida o los biocidas se disuelve(n) preferentemente en agua, donde la correspondiente composición diluida comprende preferentemente hasta un 99% en peso de biocida, basado en el peso total de la composición. Más preferentemente, la composición en agua comprende del 50 al 95% en peso de biocida y mucho más preferentemente del 60 al 90% en peso de biocida, basado en el peso total de la composición, donde la composición puede comprender asimismo estabilizadores adecuados.

El biocida a base de aldehído de la presente invención se selecciona preferentemente del grupo integrado por formaldehído, acetaldehído, glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de estos, y preferentemente es formaldehído, glutaraldehído y mezclas de estos.

En esta solicitud de patente, glutaraldehído y glutardialdehído (GDA) son idénticos. Los dos nombres se usan ampliamente en la industria.

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 estos.

De acuerdo con otra modo de ejecución, el compuesto que libera aldehído se selecciona del grupo integrado por bencil alcoholmono(poli)-hemiformal, etilenglicolhemiformal (EGHF), [1,2-etanodiilbis(oxi)]-bis-metanol, tetrahidro-1,3,4,6-tetraquis(hidroxilmetil)imidazo[4,5-d]imidazolo-2,5(1H,3H)-diona (también llamada comúnmente tetrametilolacetilendiurea, TMAD), y mezclas de éstos.

Otros compuestos preferidos son aquellos que poseen átomos de halógeno activados y que liberan formaldehído.

Un biocida fenólico preferido es el ortofenilfenol (OPP).

Un biocida de isotiazolina preferido es la 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT), o mezclas de estas.

De acuerdo con otro modo de ejecución preferente de la presente invención, el biocida que libera aldehído y/o a base de aldehído se usa junto con biocidas seleccionados del grupo integrado por 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT), y mezclas de estas.

Las mezclas de biocidas que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención se disuelven preferentemente en agua.

Una mezcla biocida especialmente preferida comprende glutaraldehído, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT).

10 Otra mezcla biocida especialmente preferida comprende etilenglicolhemiformal, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT).

Sólidos de la preparación mineral acuosa

Los sólidos insolubles en agua de la preparación mineral acuosa comprenden al menos uno de: un carbonato cálcico natural molido, un carbonato cálcico precipitado, una dolomita, un carbonato cálcico reaccionado en superficie, arcilla, talco, TiO_2 , caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, o una mezcla de estos. En un modo de ejecución preferente de la presente invención, dichos sólidos insolubles en agua de la preparación mineral acuosa comprenden por lo menos un carbonato cálcico natural molido, un carbonato cálcico precipitado, una dolomita, un carbonato cálcico reaccionado en superficie.

El "carbonato cálcico natural molido" (GNCC, por sus siglas en inglés) en el contexto de la presente invención es un carbonato cálcico que se obtiene de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol o tiza, y procesado mediante un tratamiento tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento en húmedo y/o en seco, por ejemplo con un ciclón o clasificador.

25 El "carbonato cálcico precipitado" (PCC, por sus siglas en inglés) en el contexto de la presente invención es un material sintetizado, que se obtiene generalmente por precipitación tras una reacción de dióxido de carbono y piedra caliza en un medio acuoso o por precipitación de una fuente de iones de calcio y carbonato, por ejemplo CaCl_2 y Na_2CO_3 , en agua. El carbonato cálcico precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como escalenohedro (S-PCC), rombohedro (R-PCC), prismático hexagonal, pinacoide, coloidal (C-PCC), cúbico, y prismático (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de los cristales prismáticos hexagonales mezclados, así como una diversa variedad de cristales prismáticos delgados alargados, laminares curvados, piramidales escarpados, cristales biselados, ramificados y con forma de coral o de gusano.

35 Dichos GNCC o PCC pueden reaccionar en superficie para formar carbonatos cálcicos reaccionados en superficie, que son materiales que comprenden GNCC y/o PCC y una sal de calcio no carbonato, insoluble, por lo menos parcialmente cristalina, que se extiende desde la superficie de al menos parte del carbonato cálcico. Dichos productos reaccionados en superficie pueden prepararse, por ejemplo, de acuerdo a los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492, EP 2 264 108 y EP 2 264 109.

40 Dichos GNCC o PCC pueden además tratarse en superficie, por ejemplo con ácidos grasos tales como ácido esteárico y sales de calcio correspondientes. En un modo de ejecución preferente de la presente invención, dicho mineral comprende uno o varios de los siguientes compuestos: carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita y carbonato cálcico reaccionado en superficie, y uno o varios de los siguientes: caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, talco, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita; existiendo dicho carbonato cálcico natural molido y/o carbonato cálcico precipitado y/o dolomita y/o carbonato cálcico reaccionado en superficie, preferentemente en una cantidad mayor o igual al 50% en peso, más preferentemente mayor o igual al 60% en peso, todavía más preferentemente mayor o igual al 70% en peso, aún más preferentemente mayor o igual al 80% en peso, y mucho más preferentemente mayor o igual la 90% en peso, relativa al peso total de los sólidos minerales.

Arcilla se refiere a pequeñas partículas cristalinas de silicatos de aluminio básicamente acuosos, a veces con sustitución total o parcial del aluminio por magnesio y/o hierro. Los grupos principales de los minerales

arcillosos son: caolinita, el constituyente básico del caolín; haloisita; illita; montmorillonita y vermiculita. El término "arcilla caolinítica" utilizado en la presente patente se refiere a una arcilla blanca blanda compuesta principalmente del mineral caolinita.

El caolín se usa sobre todo en la industria papelera, que lo emplea para recubrir y rellenar papeles y cartones y mejorar algunas de las propiedades ópticas del producto final, tales como brillo, opacidad o luminosidad. Sin embargo, los productos a base de caolín incluyen pinturas, composiciones agrícolas, productos de fibra de vidrio, polímeros y composiciones de caucho, aplicaciones en cerámica, soportes de catalizadores, productos farmacéuticos, cosméticos, adhesivos, ayudantes de filtrado, y muchos más.

Más preferentemente, dicho mineral está compuesto esencialmente sólo por carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita, carbonato cálcico reaccionado en superficie o mezcla de estos, y mucho más preferentemente está compuesto esencialmente sólo por carbonato cálcico natural molido.

Los minerales que cuentan con carga positiva en la superficie a un pH de entre 8 y 10 pueden resultar especialmente ventajosos de acuerdo con la presente invención.

En un modo de ejecución preferente, la preparación mineral acuosa tiene un contenido en sólidos del 40 al 82% en peso, medido de acuerdo con el método de medición provisto en la sección de Ejemplos que se brinda más adelante. Más preferentemente, el contenido en sólidos es del 50 al 80% en peso, y todavía más preferentemente del 60 al 80% en peso.

El sólido insoluble en agua en la preparación puede tener una distribución de tamaños de partícula tal como la que se emplea habitualmente para los materiales relacionados con el tipo de producto a manufacturar. En general, el 90% de las partículas tienen un esd (es decir diámetro esférico equivalente, que se mide con la típica técnica de la sedimentación usando un equipo Sedigraph Serie 5100, Micrometrics) inferior a 5 µm. Los minerales gruesos, rellenos o materiales pigmentosos pueden tener un esd de partícula generalmente (es decir, por lo menos un 90% en peso) en el intervalo de 1 a 5 µm. Los materiales minerales finos pueden tener un esd de partícula generalmente inferior a 2 µm, por ejemplo, del 50 al 99% en peso inferior a 2 µm y preferentemente del 60 al 90% en peso inferior a 2 µm. Se prefiere que las partículas sólidas en la preparación tengan un valor d_{50} (esd medio, definido considerando el 50% en peso de las partículas que son más finas que el esd, d_{50}) de 0.1 a 5 µm, preferentemente de 0.2 a 2 µm y mucho más preferentemente de 0.35 a 1 µm, por ejemplo de 0.7 µm, medido usando un instrumento SedigraphTM 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por los expertos en la técnica y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño de grano de los rellenos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0.1% en peso. Las muestras se dispersan usando una mezcladora de alta velocidad y supersónica.

Para mantener las partículas minerales en este tipo de preparación acuosa y de esa manera asegurar que la viscosidad de la preparación permanece sustancialmente igual a lo largo del tiempo, se usan aditivos tales como agentes dispersantes, espesantes o antisedimentantes. Un agente dispersante adecuado se hace preferentemente a partir de monómeros y/o comonómeros seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido isocrotonico, ácido aconítico (cis o trans), ácido mesacónico, ácido sinapínico, ácido undecilénico, ácido angélico, ácido canélico o ácido hidroxiacrílico, acroleína, acrilamida, acrilonitrilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, etileno, propileno, isobutileno, diisobutileno, acetato de vinilo, estireno, α -metilestireno, metilvinilcetona, los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, tales como los acrilatos y metacrilatos de alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo, y en particular acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilamida y/o metacrilamida, acrilato fosfato de etilenglicol, metacrilato fosfato de etilenglicol, acrilato fosfato de acrilato de propilenglicol, metacrilato fosfato de propilenglicol, cloruro o sulfato de metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de etilo o sulfato de metacrilato de trimetilamonio, junto con sus contrapartes de acrilato y acrilamida, estén o no cuaternizadas, y/o cloruro de dimetildialilo, sulfonato sódico de estireno, y mezclas de estos, donde se prefieren poli(ácido acrílico) y/o poli(ácido metacrílico) como agente dispersante. Por otra parte, también pueden emplearse agentes dispersantes a base de celulosa o almidón. El experto en la técnica sabrá cómo dosificar correctamente tales dispersantes para alcanzar una óptima viscosidad de la dispersión en reposo y durante el proceso.

pH de la preparación mineral acuosa

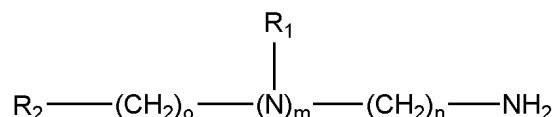
De acuerdo con uno modo de ejecución preferente del proceso o el uso de la presente invención, dicha preparación mineral acuosa tiene un pH de entre 8 y 10 antes de la adición de algún biocida y/o compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con por lo menos un grupo de amina primaria.

En tal caso, los biocidas implementados de acuerdo con la presente invención son preferentemente estables, es decir no se degradan, a un pH de entre 8 y 10, por lo menos durante un tiempo suficiente para funcionar como biocida mientras están en combinación con compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica que

tiene(n) al menos un grupo de amina primaria.

Compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica

El(los) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica empleado(s) en la presente invención tiene(n) al menos un grupo de amina primaria (NH₂) y se selecciona(n) entre un compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica, donde el compuesto de diamina o triamina lineal tiene la siguiente fórmula (I):



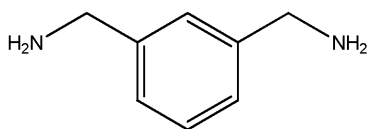
(I)

en donde:

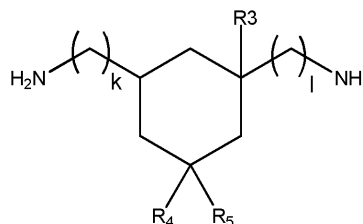
m es un número entero y es o bien 0 ó 1, n es un número entero y está entre 2 y 8, o es un número entero y está entre 0 y 3, R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₁₂, y en particular es CH₃, CH₂CH₃ o

un grupo alquilo C₁₂H₂₅ lineal, y R² es CH₃ o NH₂, y con la condición de que cuando m = 0, entonces o = 0 y R₂ es NH₂;

y donde el compuesto de diamina o triamina cíclica tiene una de las siguientes fórmulas (II) y (III):



(II)



(III)

en donde:

k y l son iguales o diferentes y son o bien 0 ó 1, R₃ es H ó CH₃, y R₄ y R₅ son iguales o diferentes y se seleccionan entre H y CH₃.

Debe observarse que cuando en la fórmula (I) m es igual a 0, entonces R¹ no está a su vez presente en el compuesto de diamina o triamina lineal, es decir que el grupo R² está unido directamente a la unidad (CH₂)_n del residuo (CH₂)_n-NH₂.

Con respecto a la fórmula (III), nótese que cuando alguno de k y/o l sea igual a 0, entonces el grupo NH₂ estará directamente unido al anillo ciclohexano.

En un modo de ejecución preferente de la presente invención, tal compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica teniendo por lo menos un grupo de amina primaria se selecciona del grupo integrado por 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, dietilaminoetilamina, etilendiamina, N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina, isoforondiamina, y N-(3-aminopropil)-N-dodecilpropan-1,3-diamina.

El 1,3-bis(aminometil)benceno está representado por la fórmula (II).

El 1,3-bis(aminometil)ciclohexano está representado por la fórmula (III), en donde k = l = 1, y R₃ = R₄ = R₅ = H; el 1,7-diaminoheptano está representado por la fórmula (I), con o = m = 0, R₂ = NH₂, y n = 7; 1,8-diaminooctano

está representado por la fórmula (I), con $o = m = 0$, $R_2 = \text{NH}_2$, y $n = 8$; la dietilaminoetilamina está representada por la fórmula (I), con $m = 1$, $o = 0$; $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$, y $n = 2$; la etilendiamina (también conocida como "en") está representada por la fórmula (I), con $o = m = 0$, $R_2 = \text{NH}_2$, y $n = 2$; la N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina está representada por la fórmula (I), con $m = 1$, $o = 3$, $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{NH}_2$, y $n = 3$; la isoforondiamina está representada por la fórmula (III), con $k = 0$, $l = 1$, y $R_3 = R_4 = R_5 = \text{CH}_3$; y la N-(3-aminopropil)-N-dodecilpropan-1,3-diamina está representada por la fórmula (I), con $m = 1$, $n = o = 3$, $R_1 =$ alquilo $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ lineal, y $R_2 = \text{NH}_2$.

En un modo de ejecución más preferente de la presente invención, dicho compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica se selecciona del grupo integrado por 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, dietilaminoetilamina, y etilendiamina.

Las proporciones entre dicho(s) biocida(s) y dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica que tiene(n) por lo menos un grupo de amina primaria pueden variar dentro de un amplio intervalo.

Las concentraciones del(de los) biocida(s) y el(los) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica que tiene(n) por lo menos un grupo de amina primaria que se usará(n) en la preparación acuosa dependen de la naturaleza y la aparición de los microorganismos a controlar, la carga microbiana inicial y el tiempo de almacenamiento esperado de las preparaciones acuosas de minerales, de rellenos o pigmentos que se han de proteger. La cantidad óptima que se debe emplear dentro de los intervalos definidos puede determinarse a través de evaluaciones preliminares y series de pruebas a escala de laboratorio y con evaluaciones operativas suplementarias.

En el caso en que dicho biocida sea un biocida a base de aldehído, tal como el glutaraldehído, se prefiere agregar dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo de amina primaria en una cantidad tal que la proporción ponderal biocida: compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica se de 1:4 a 1:1.

Si dicho biocida fuera un biocida fenólico, tal como OPP, se preferirá agregar dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con por lo menos un grupo de amina primaria en una cantidad tal que la proporción ponderal biocida: compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica sea de 1:4 a 1:2.

Orden de adición

De acuerdo con un modo de ejecución preferente del proceso de la invención, dicho(s) biocida(s) y dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica que tienen al menos un grupo de amina primaria se agregan por separado a la preparación acuosa.

Acorde a otro modo de ejecución preferente del proceso de la invención, dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con por lo menos un grupo de amina primaria se añade(n) antes de hacer lo propio con todos los biocidas o parte de ellos. Como alternativa, se puede preferir especialmente, de acuerdo con el proceso de la invención, agregar dicho(s) biocida(s) antes de hacer lo propio con todos dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica teniendo al menos un grupo de amina primaria, o con parte de ellos.

Se prefiere especialmente agregar todos de dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo de amina primaria antes que cualquiera de dicho(s) biocida(s).

De acuerdo con otro modo de ejecución preferente del proceso de la invención, dicho(s) biocida(s) y dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con por lo menos un grupo de amina primaria se agregan simultáneamente. En este modo de ejecución, es posible mezclar todos estos biocidas, o parte de ellos, con todos, o con parte de, estos compuestos de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo de amina primaria ellos, antes de añadirlos a la preparación acuosa.

Por otra parte, dicho(s) biocida(s) y/o el(los) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica conteniendo al menos un grupo de amina primaria pueden añadirse de una vez, por ejemplo, antes, durante, o después de la elaboración de la preparación, o en varias veces, por ejemplo, a intervalos específicos de tiempo.

Bacterias objetivo

De acuerdo con la presente invención, se prefiere especialmente que antes de añadir alguno de dichos compuestos de diamina o triamina lineal o cíclica con por lo menos un grupo de amina primaria o dicho biocida, dicha preparación acuosa contenga bacterias seleccionadas del grupo integrado por *Thermus sp.*, *Propionibacterium sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Panninobacter sp.*, *Caulobacter sp.*, *Brevundimonas sp.*, *Asticcacaulis sp.*, *Sphingomonas sp.*, *Rhizobium sp.*, *Ensifer sp.*, *Bradyrhizobium sp.*, *Tepidimonas sp.*, *Tepidicella sp.*, *Aquabacterium sp.*, *Pelomonas sp.*, *Alcaligenis sp.*, *Achromobacter sp.*, *Ralstonia sp.*, *Limnobacter sp.*, *Massilia sp.*, *Hydrogenophaga sp.*, *Acidovorax sp.*, *Curvibacter sp.*, *Delftia sp.*, *Rhodiferax sp.*, *Alishewanella sp.*, *Stenotrophomonas sp.*, *Dokdonella sp.*,

Metilisinus sp., *Hyphomicrobium sp.*, *Metilosulfomonas sp.*, *Metilobacteria sp.*, *Pseudomonas sp.*, y mezclas de éstas, y más preferentemente que contenga bacterias seleccionadas del grupo integrado por *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas alcaliphila*, *Pseudomonas entomophila*, *Pseudomonas syringae*, *Metilobacterium extorquens*, *Metilobacterium radiotolerans*, *Metilobacterium dicloromethanicum*, *Metilobacterium organophilum*, *Hyphomicrobium zavarzini* y mezclas de éstas.

En un modo de ejecución, la preparación acuosa puede contener además, o alternativamente, cepas de las bacterias recién enumeradas que resistan, toleren y/o degraden a dichos biocidas en ausencia de dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica conteniendo por lo menos un grupo de amina primaria.

En el modo de ejecución donde la preparación acuosa comprende cepas de las anteriores bacterias que resisten, toleran y/o degradan dichos biocidas en ausencia de dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo de amina primaria, dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica que tiene(n) por lo menos un grupo de amina primaria se emplean en la preparación acuosa preferentemente en una cantidad de 600 a 1200 ppm, calculada respecto al peso de la fase acuosa de dicha preparación.

En el contexto de la presente invención, bacterias que son "resistentes" quiere decir bacterias capaces de soportar los efectos de tales biocidas cuando estos se dosifiquen en una cantidad total de 90 a 1350 ppm, calculada respecto de la cantidad de agua en la preparación. Esta resistencia evoluciona naturalmente por selección natural que actúa por mutación aleatoria, pero también se la puede diseñar genéticamente aplicando un estrés evolutivo a la población.

En el contexto de la presente invención, bacterias que son "tolerantes" quiere decir bacterias capaces de sobrevivir en presencia de tales biocidas sin que se produzca una mutación aleatoria.

Bacterias que "degradan" a tales biocidas en el contexto de la presente invención se refiere a bacterias capaces de convertir tales biocidas en formas inactivas y/o moléculas más pequeñas, por ejemplo, utilizando estos sustratos como intermediarios en sus rutas de acción.

Preferentemente, el proceso y el empleo de la invención proporcionan actividad biocida (estabilización, preservación y/o control de la contaminación microbiana) de las preparaciones acuosas durante un tiempo de por lo menos 2 días, más preferentemente durante al menos 4 días, aún más preferentemente durante por lo menos 6 días y mucho más preferentemente durante un mínimo de 8 días.

Aplicaciones

De acuerdo con la presente invención, las preparaciones acuosas resultantes pueden utilizarse en muchas aplicaciones, por ejemplo, en el ámbito de la fabricación del papel, pinturas, detergentes y cosméticos.

Los siguientes ejemplos pueden ayudar a ilustrar aún más la invención, pero no tienen la finalidad de restringir la invención a las formas de ejecución ejemplificadas.

EJEMPLOS

Distribución de tamaños de partícula (% másico de partículas con un diámetro $<X$) y diámetro medio ponderal (d_{50}) del material mineral (por ejemplo, GNCC)

En cada uno de los siguientes ejemplos, el diámetro medio ponderal y las características de distribución de tamaños de partícula del material mineral, tal como GNCC, se determinan por el método de sedimentación, es decir mediante un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se hace usando un instrumento SedigraphTM 5100 de Micromeritics Instrument Corporation.

El método y el instrumento son conocidos para el experto en el arte y se usan habitualmente para determinar el tamaño de los gránulos de rellenos y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersan usando una agitadora de alta velocidad y supersónica.

Área superficial específica (SSA, por sus siglas en inglés) de un material

El área superficial específica se mide por el método de BET (Brunauer, Emmett, Teller) de acuerdo con la normativa ISO 9277 usando nitrógeno, tras el acondicionamiento de la muestra calentando a 250°C durante 30 minutos. Antes de tales mediciones, la muestra se filtra, se enjuaga y se seca a de 90 a 100°C en un horno durante al menos 12 horas antes de triturarse en un mortero, y luego cargarse en una balanza para pesar a 130°C hasta que se observe

un peso constante.

Medición de la viscosidad

Todas las viscosidades de Brookfield se miden con un viscosímetro Brookfield DV-II equipado con un eje LV-3 a una velocidad de 100 rpm y temperatura ambiente ($20 \pm 3^\circ\text{C}$).

5 Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

Todo el contenido de sólidos minerales de la preparación (también conocido como "peso seco") se midió con un analizador de humedad Mettler Toledo MJ33.

Cantidad de biocida y cantidad de compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con por lo menos un grupo de amina primaria

10 Todas las cantidades de biocida indicadas en ppm representan valores en mg de contenido activo por kilogramo de agua en la preparación acuosa.

Recuento de Viables Totales (TVC)

15 Todos los recuentos bacterianos citados (los valores de los Recuentos de Viables Totales (TVC) están en ufc/ml) en las Tablas que siguen se han determinado 48 horas después del desplacado y de acuerdo con el método de recuento descrito en la obra "Bestimmung von aeroben mesophilen Keimen", Schweizerisches Lebensmittelbuch, capítulo 56, sección 7,01, edición de 1985, versión revisada de 1988.

Suspensión de carbonato cálcico natural molido (GNCCS, por sus siglas en inglés)

El GNCCS usado es una suspensión de carbonato natural molido (mármol). El producto lo comercializa Omya, Suiza, con la marca Hydrocarb® 90 GU 76,5%.

20 Se determinaron una viscosidad de Brookfield de la suspensión de 350 mPa•s y un pH de 10.

Actividad biocida en suspensión

Ejemplo 1: Etilendiamina (EDA)

Mezcla de biocida a base de aldehído y biocida de isotiazolina (BM1)

25 La mezcla de biocidas 1 (BM1) es una solución acuosa que contiene un 24% en peso de GDA (glutaraldehído/glutardialdehído) y un 1.5% en peso de una combinación de CIT y MIT (5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT); en una proporción de pesos CIT: MIT de 3:1, relativos al peso total de la solución.

30 Se introdujeron BM1 y etilendiamina (en adelante "EDA") en muestras de 50 g de cada una de las suspensiones indicadas en la Tabla 1 en las cantidades indicadas (estimadas en ppm en base al peso de la fase acuosa en la suspensión). Las muestras se almacenaron entonces a 30°C durante 72 horas. Las referencias se prepararon siguiendo el mismo protocolo pero en ausencia de EDA y en ausencia de EDA y BM1.

35 Las muestras de suspensión se inocularon entonces con 1 ml de un cultivo de una mezcla de bacterias rGDA/IT. Cada una de las muestras se incubó a 30°C durante 24 horas. A continuación, se plaqueó una dilución 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) sobre agar para recuento en placa (PCA por sus siglas en inglés). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron tras 48 horas.

40 El cultivo rGDA/IT en la suspensión de carbonato cálcico resistente a biocida es resistente a GDA/CIT/MIT y se obtuvo de los tanques de almacenamiento de producto ubicados en las plantas de elaboración de dispersiones de minerales blancos (WMD por sus siglas en inglés) que usaban el biocida mencionado para conservar los productos. Los análisis de secuencia de las cepas aisladas revelaron que el cultivo resistente rGDA/IT contenía bacterias pertenecientes al género *Pseudomonas*. Los parentescos más cercanos basados en la similitud de la secuencia de genes del ARNr de 16S fueron las especies de *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas mendocina* y *Pseudomonas alcaliphila*.

Tabla 1

Ensayo	Invencción (IN) Comparación (CO)	Suspensión	Cultivo de bacterias	BM1 (ppm en fase acuosa)	EDA (ppm en fase acuosa)	TVC (ufc/ml)
1	CO	GNCCS	rGDA/IT	--	--	1×10^6
2	CO	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	1×10^6
3	CO	GNCCS	rGDA/IT	--	1050	1×10^6
4	CO	GNCCS	rGDA/IT	1350	450	1×10^6
5	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	750	1×10^2
6	IN	GNCCS	rGDA/IT	675	750	1×10^2
7	CO	GNCCS	rGDA/IT	675	450	1×10^4

El ensayo 1 muestra que hay un crecimiento del cultivo bacteriano en la suspensión en ausencia de cualquiera de los biocidas BM1 y EDA. A pesar de que el biocida BM1 está presente en una cantidad más bien alta, a saber en una cantidad de 1350 ppm, el ensayo 2 muestra que aún hay un crecimiento significativo de bacterias en la suspensión. Esto indica claramente que el biocida BM1 no puede usarse eficazmente como biocida para inhibir el crecimiento del cultivo de bacterias rGDA/IT. El ensayo 3 muestra que la EDA no brinda propiedades de inhibición bacteriana a la suspensión. Los ensayos 4 y 7 muestran el crecimiento bacteriano en suspensiones que se trataron con una mezcla de los biocidas BM1 y EDA. Sin embargo, a partir de estas pruebas, específicamente un TVC de 1×10^6 ufc/ml, se hace evidente que la cantidad de EDA es insuficiente para incrementar la función biocida de la BM1. Finalmente, las Pruebas 5 y 6 muestran el crecimiento de bacterias en suspensiones que se trataron con una mezcla del biocida BM1 y EDA de acuerdo con la presente invención. De los resultados obtenidos con estos ensayos se desprende que una cantidad de EDA de 750 ppm es suficiente para incrementar la función biocida de BM1. En resumen, los resultados de la tabla precedente confirman que la EDA incrementa la función biocida de BM1, lo cual permite emplear BM1 en cantidades que se hallan muy por debajo de su MIC. Aumentar más la cantidad de EDA permitió reducir la cantidad de BM1 todavía más respecto de su Concentración Inhibitoria Mínima (MIC por sus siglas en inglés).

Los anteriores resultados demuestran claramente que el potenciador de la función biocida de acuerdo con la invención proporciona el aumento necesario.

Los ensayos 8 y 9 que se indican a continuación representan la misma suspensión que los ensayos 5 y 6, respectivamente, pero tras una segunda inoculación.

Tabla 2

Ensayo	Invencción (IN) Comparación (CO)	Suspensión	Cultivo de bacterias	BM1 (ppm en fase acuosa)	EDA (ppm en fase acuosa)	TVC (ufc/ml)
8	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	750	1×10^2
9	IN	GNCCS	rGDA/IT	675	750	1×10^2

Los resultados de la tabla precedente confirman que la EDA incrementa la función biocida de BM1, lo cual permite emplear BM1 en cantidades por debajo de su MIC. La función biocida de la EDA todavía se mantiene incluso después de inocular la suspensión dos veces con el cultivo de bacterias.

Los ensayos 10 y 11 que se indican a continuación representan la misma suspensión que los ensayos 5 y 6, pero tras dos inoculaciones adicionales de una mezcla de especies de *Pseudomonas* de 1 ml cada una.

Tabla 3

Ensayo	Invencción (IN) Comparación (CO)	Suspensión	Cultivo de bacterias	BM1 (ppm en fase acuosa)	EDA (ppm en fase acuosa)	TVC (ufc/ml)
10	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	750	5.5×10^2
11	IN	GNCCS	rGDA/IT	675	750	1×10^2

Los resultados de la anterior tabla confirman que la EDA incrementa la función biocida de BM1, lo que permite emplear BM1 en cantidades por debajo de su MIC. La función biocida de la EDA se mantiene incluso tras tres inoculaciones de la suspensión con el cultivo de bacterias.

Ejemplo 2: Otras diaminas

Mezcla de biocida a base de aldehído y biocida de isotiazolina (BM1)

La mezcla de biocidas 1 (BM1) es una solución acuosa que contiene un 24% en peso de (glutaraldehído/glutardialdehído) y un 1.5% el peso de una combinación de CIT y MIT (en una proporción de pesos CIT: MIT de 3:1), con respecto al peso total de la solución.

Se introdujeron BM1 y una diamina seleccionada entre 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (en adelante llamado "AMC"), 1,3-bis(aminometil)benceno (en adelante "AMB"), 1,7-diaminoheptano (en adelante "DAH"), y 1,8-diaminooctano (en adelante "DAO") en muestras de 50 g de cada una de las suspensiones indicadas en la Tabla 4 en las cantidades indicadas (dadas en ppm en base al peso de la fase acuosa en la suspensión). Las muestras se almacenaron luego a 30°C durante 72 horas. Las referencias se prepararon siguiendo el mismo protocolo pero en ausencia de la respectiva diamina usada y en ausencia de la respectiva diamina y BM1.

Las muestras de suspensión se inocularon entonces con 1 ml de una mezcla de cultivos de bacterias rGDA/IT. Cada una de las muestras se incubó a 30°C durante 24 horas. A continuación, se plaqueó una dilución 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) sobre agar para recuento en placa (PCA). Estas placas se incubaron a 30°C y se analizaron después de 48 horas.

El cultivo rGDA/IT de suspensión de carbonato cálcico resistente a biocida es resistente a GDA/CIT/MIT y se obtuvo de los tanques de almacenamiento de producto ubicados en las plantas de elaboración de dispersiones minerales blancas (WMD) que usaron el biocida citado para conservar los productos. Los análisis secuenciales de las cepas aisladas revelaron que el cultivo resistente rGDA/IT contenía bacterias pertenecientes al género *Pseudomonas*. Los parentescos más cercanos basados en la similitud de la secuencia de genes del ARNr de 16S fueron las especies de *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas mendocina* y *Pseudomonas alcaliphila*.

Tabla 4

Ensayo	(IN) /(CO)	Suspensión	Cultivo de bacterias	BM1 (ppm)	AMC (ppm)	AMB (ppm)	DAH (ppm)	DAO (ppm)	TVC (ufc/ml)
12	CO	GNCCS	rGDA/IT	--	--	--	--	--	1×10^6
13	CO	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	--	--	--	1×10^6
14	CO	GNCCS	rGDA/IT	--	750	--	--	--	1×10^6
15	CO	GNCCS	rGDA/IT	--	--	750	--	--	1×10^6
16	CO	GNCCS	rGDA/IT	--	--	--	750	--	1×10^6
17	CO	GNCCS	rGDA/IT	--	--	--	--	750	1×10^6
18	CO	GNCCS	rGDA/IT	1350	375	--	--	--	1×10^6
19	CO	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	375	--	--	1×10^6
20	CO	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	--	375	--	1×10^6

Ensayo	(IN) / (CO)	Suspensión	Cultivo de bacterias	BM1 (ppm)	AMC (ppm)	AMB (ppm)	DAH (ppm)	DAO (ppm)	TVC (ufc/ml)
21	CO	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	--	--	375	1×10^6
22	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	750	--	--	--	1×10^2
23	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	750	--	--	1×10^2
24	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	--	750	--	1×10^2
25	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	--	--	750	1×10^2

Los ensayos 12 a 17 demuestran el crecimiento bacteriano en suspensiones que se han tratado sin biocida (ensayo 12), sólo con el biocida BM1 (ensayo 13), y sin biocida y solo con 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (AMC; ensayo 14), 1,3-bis(aminometil)benceno (AMB; Ensayo 15), 1,7-diaminoheptano (DAH, Ensayo 16), o 1,8-diaminooctano (DAO; Ensayo 17). A partir de estos ensayos, resulta obvio que ninguno de los anteriores compuestos muestra funciones biocidas con respecto al cultivo de bacterias rGDA/IT en las suspensiones.

Los ensayos 18 a 21 muestran el crecimiento bacteriano en suspensiones que se han tratado con una mezcla del biocida BM1 y EDA. Sin embargo, a partir de estos ensayos, específicamente un TVC de 1×10^6 ufc/ml, es evidente que la cantidad de cualquiera de AMC, AMB, DAH, o DAO que se haya usado (es decir, 375 ppm) es insuficiente para incrementar la función biocida de BM1.

Finalmente, los ensayos 22 a 25 demuestran el crecimiento bacteriano en suspensiones que se han tratado con una mezcla del biocida BM1 y uno cualquiera de AMC, AMB, DAH, o DAO de acuerdo con la presente invención. De los resultados obtenidos con estos ensayos se desprende que una cantidad de AMC, AMB, DAH, o DAO de 750 ppm es suficiente para incrementar la función biocida de BM1. En resumen, los resultados de la tabla precedente confirman que cada uno de los compuestos 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,7-diaminoheptano, y 1,8-diaminooctano, incrementa la función biocida de BM1, lo cual permite emplear BM1 en cantidades que se hallan muy por debajo de su Concentración Inhibitoria Mínima (MIC, por sus siglas en inglés).

Los resultados precedentes demuestran claramente que el potenciador de la función biocida de acuerdo con la invención proporciona el aumento necesario.

Los Ensayos 25, 26, 27 y 28 que se indican a continuación representan la misma suspensión que los Ensayos 22, 23, 24 y 25, respectivamente, pero tras una segunda inoculación de 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas*.

Tabla 5

Ensayo	(IN) / (CO)	Suspensión	Cultivo de bacterias	MB1 (ppm)	AMC (ppm)	AMB (ppm)	DAH (ppm)	DAO (ppm)	TVC (ufc/ml)
13	CO	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	--	--	--	1×10^6
25	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	750	--	--	--	1×10^2
26	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	750	--	--	1×10^2
27	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	--	750	--	1×10^2
28	IN	GNCCS	rGDA/IT	1350	--	--	--	750	1×10^2

Los resultados de la anterior tabla confirman que cualquiera de los compuestos AMC, AMB, DAH, o DAO, incrementa la función biocida de BM1, lo que permite emplear BM1 en cantidades por debajo de su MIC. La función biocida de cualquiera de AMC, AMB, DAH, y DOH todavía se mantiene incluso después de un total de dos inoculaciones de la suspensión con el cultivo de bacterias.

Ejemplo 3: AMC, AMB, DAH, y DAOOrtofenilfenol (OPP)

Se introdujeron OPP, en forma de solución acuosa con una concentración del 45%, y uno de los compuestos AMC, AMB, DAH y DAO en muestras de 50 g de cada una de las suspensiones indicadas en la Tabla 6 en las cantidades enumeradas (indicadas en ppm de contenido activo sobre la base del peso de la fase acuosa en la suspensión). Las referencias se prepararon siguiendo el mismo protocolo, pero en ausencia de cualquiera de los compuestos AMC, AMB, DAH y DAO. Se preparó una referencia siguiendo el mismo protocolo, pero en ausencia de AMC, AMB, DAH y DAO y en ausencia de biocida.

Las muestras de suspensión se inocularon entonces con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* conteniendo predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri* que son resistentes al OPP. Cada una de las muestras se incubó a 30°C durante 72 horas. A continuación, se colocó en placas una dilución 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) sobre agar para recuento en placa (PCA). Estas placas se incubaron a 30 °C y se analizaron tras 24 horas.

El cultivo rOPP en la suspensión de carbonato cálcico resistente a biocida es resistente al OPP y se obtuvo de los tanques de almacenamiento de producto ubicados en las plantas de elaboración de suspensiones de carbonato cálcico que usaron el biocida mencionado para conservar los productos.

Los Ensayos 41, 42, 43, 44 y 45 que se indican a continuación representan la misma suspensión que los Ensayos 36, 37, 38, 39 y 40, respectivamente, pero tras una segunda inoculación de 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas*. Los Ensayos 46, 47, 48, 49 y 50 que siguen representan la misma suspensión que los Ensayos 36, 37, 38, 39 y 40, respectivamente, pero después de dos inoculaciones adicionales de una mezcla de especies de *Pseudomonas* de 1 ml cada una.

Tabla 6

Ensayo	(IN) / (CO)	Suspensión	Cultivo bacterias de	OPP (ppm)	AMC (ppm)	AMB (ppm)	DAH (ppm)	DAO (ppm)	TVC (ufc/ml)
29	CO	GNCCS	rOPP	--	--	--	--	--	1x10 ⁶
30	CO	GNCCS	rOPP	250	--	--	--	--	1x10 ⁶
31	CO	GNCCS	rOPP	--	750	--	--	--	1x10 ⁶
32	CO	GNCCS	rOPP	--	--	750	--	--	1x10 ⁶
33	CO	GNCCS	rOPP	--	--	--	750	--	1x10 ⁶
34	CO	GNCCS	rOPP	--	--	--	--	750	1x10 ⁶
35	IN	GNCCS	rOPP	250	750	--	--	--	1x10 ²
36	IN	GNCCS	rOPP	250	--	750	--	--	1x10 ²
37	IN	GNCCS	rOPP	250	--	--	750	--	1x10 ²
38	IN	GNCCS	rOPP	250	--	--	--	750	1x10 ²

Los Ensayos 29 a 34 demuestran el crecimiento bacteriano en suspensiones que se han tratado sin biocida (Ensayo 29), sólo con el biocida BM1 (Ensayo 30), y sin biocida y sólo con 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (AMC; Ensayo 31), 1,3-bis(aminometil)benceno (AMB; Ensayo 32), 1,7-diaminoheptano (DAH, Ensayo 33), ó 1,8-diaminooctano (DAO; Ensayo 34). A partir de estos ensayos es obvio que ninguno de los compuestos arriba mencionados muestra funciones biocidas con respecto al cultivo de bacterias rOPP en las suspensiones.

Los Ensayos 35 a 38 demuestran el crecimiento bacteriano en suspensiones que se han tratado con una mezcla del biocida BM1 y cualquiera de AMC, AMB, DAH, o DAO de acuerdo con la presente invención. De los resultados obtenidos con estos ensayos se desprende que una cantidad de AMC, AMB, DAH o DAO de 750 ppm es suficiente para acentuar la función biocida de BM1. En pocas palabras, los resultados de la tabla precedente confirman que cada uno de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,7-diaminoheptano, y 1,8-diaminooctano incrementa la función biocida de BM1, lo que permite emplear BM1 en cantidades muy inferiores a su MIC.

Por otra parte, los resultados de la anterior tabla confirman que todos y cada uno de los compuestos etilendiamina (EDA),

1,3-bis(aminometil)ciclohexano (AMC), 1,3-bis(aminometil)benceno (AMB), 1,7-diaminoheptano (DAH), y 1,8-diaminooctano (DAO) acentúa la función biocida del OPP.

Las Ensayos 39, 40, 41 y 42 que se indican a continuación representan la misma suspensión que los Ensayos 35, 36, 37 y 38, respectivamente, pero tras una segunda inoculación de 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas*.

5

Tabla 7

Ensayo	(IN) / (CO)	Suspensión	Cultivo de bacterias	OPP (ppm)	AMC (ppm)	AMB (ppm)	DAH (ppm)	DAO (ppm)	TVC (ufc/ml)
29	CO	GNCCS	rOPP	--	--	--	--	--	1×10^6
39	IN	GNCCS	rOPP	250	750	--	--	--	1×10^2
40	IN	GNCCS	rOPP	250	--	750	--	--	1×10^2
41	IN	GNCCS	rOPP	250	--	--	750	--	1×10^2
42	IN	GNCCS	rOPP	250	--	--	--	750	1×10^2

Los resultados de la tabla precedente confirman que cualquiera de los compuestos AMC, AMB, DAH, ó DAO incrementa la función biocida de BM1, lo que permite emplear BM1 en cantidades por debajo de su MIC. La función biocida de cualquiera de AMC, AMB, DAH, y DOH se mantiene aún después de un total de dos inoculaciones de la suspensión con el cultivo de bacterias rOPP.

10

Los Ensayos 43, 44, 45 y 46 que se indican a continuación representan la misma suspensión que los Ensayos 35, 36, 37 y 38, respectivamente, pero después de dos inoculaciones adicionales de una mezcla de especies de *Pseudomonas* de 1 ml cada una.

Tabla 8

Ensayo	(IN) / (CO)	Suspensión	Cultivo de bacterias	OPP (ppm)	AMC (ppm)	AMB (ppm)	DAH (ppm)	DAO (ppm)	TVC (ufc/ml)
29	CO	GNCCS	rOPP	--	--	--	--	--	1×10^6
43	IN	GNCCS	rOPP	250	750	--	--	--	1×10^2
44	IN	GNCCS	rOPP	250	--	750	--	--	1×10^2
45	IN	GNCCS	rOPP	250	--	--	750	--	1×10^2
46	IN	GNCCS	rOPP	250	--	--	--	750	1×10^2

15

Los resultados de la tabla precedente confirman que cualquiera de los compuestos AMC, AMB, DAH, o DAO incrementa la función biocida de BM1, permitiendo emplear BM1 en cantidades inferiores a su MIC. La función biocida de cualquiera de los compuestos AMC, AMB, DAH, y DOH se mantiene todavía después de un total de tres inoculaciones de la suspensión con el cultivo de bacterias rOPP.

20

REIVINDICACIONES

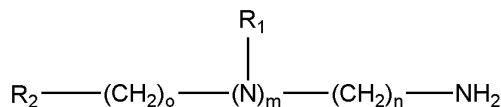
1. Proceso para estabilizar una preparación mineral acuosa que comprende una etapa de:

(a) añadir al menos un biocida que contiene aldehído y/o que libera aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina a tal preparación mineral acuosa;

5 caracterizado porque:

- dicho mineral comprende al menos uno de: un carbonato cálcico natural molido, un carbonato cálcico precipitado, una dolomita, un carbonato cálcico reaccionado en superficie, arcilla, talco, TiO_2 , caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos, piedra pómez y sepiolita, o una mezcla de estos;

- dicho proceso comprende una etapa (b), que puede ser simultánea y/o diferente respecto de la etapa (a), de adición de al menos un compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica a dicha preparación mineral acuosa, donde el compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica tiene al menos un grupo de amina primaria, y donde el compuesto de diamina o triamina lineal tiene la siguiente fórmula (I):

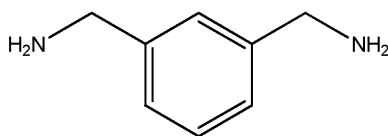


(I)

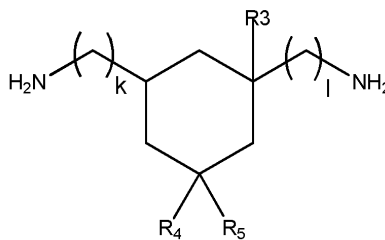
en donde:

m es un número entero y es 0 o 1, n es un número entero y está entre 2 y 8, o es un número entero y está entre 0 y 3, R_1 es un grupo alquilo C_1 a C_{12} , y R_2 es CH_3 o NH_2 , y con la condición de que cuando $m = 0$, entonces $o = 0$ y R_2 es NH_2 ;

y donde el compuesto de diamina o triamina cíclica tiene una de las siguientes fórmulas (II) y (III):



(II)



(III)

en donde:

k y l son iguales o diferentes y son 0 o 1, R_3 es H o CH_3 , y R_4 y R_5 son iguales o diferentes y se seleccionan entre H y CH_3 ,

- dicho(s) biocida(s) se agrega(n) a tal preparación acuosa en una cantidad que va desde 90 hasta 1350 ppm en base al peso de la fase acuosa de tal preparación acuosa; y

- dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica se agrega(n) a tal preparación acuosa en una cantidad que corresponde a desde 600 hasta 1200 ppm, en base al peso de la fase acuosa de tal preparación acuosa.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el mineral comprende al menos uno de: un carbonato cálcico natural molido, un carbonato cálcico precipitado, una dolomita, un carbonato cálcico

reaccionado en superficie.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el mineral comprende silicato de aluminio.

5 4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque R_1 en la fórmula (I) es CH_3 , CH_2CH_3 o un grupo alquilo $C_{12}H_{25}$ lineal.

5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho(s) biocida(s) que contienen y/o liberan aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina se añaden a la preparación acuosa en una cantidad total de 100 ppm a 1 000 ppm, preferentemente en una cantidad de 150 ppm a 800 ppm, calculada en relación al agua en la preparación.

10 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho biocida basado en aldehído se selecciona del grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y sus mezclas, y preferentemente es formaldehído, glutaraldehído y sus mezclas, y/o caracterizado porque dichos biocidas que liberan aldehído se seleccionan del grupo constituido por biocidas liberadores de formaldehído, biocidas que liberan acetaldehído-, biocidas que liberan succinaldehído, 15 biocidas que liberan 2-propenal y sus mezclas, donde dichos biocidas que liberan aldehído se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en bencil alcoholmono(poli)-hemiformal, etilenglicolhemiformal (EGHF), [1,2-etanodilbis(oxi)]-bismetanol, tetrahidro-1,3,4,6-tetraquis(hidroximetil)imidazo[4,5-d]imidazolo-2,5(1H,3H)-diona (también llamada comúnmente tetrametilolacetilendiurea, TMAD) y sus mezclas.

20 7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho biocida fenólico es ortofenilfenol (OPP), y/o caracterizado porque dicho biocida de isotiazolina se selecciona del grupo constituido por 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT), y sus mezclas.

25 8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho biocida que contiene y/o libera aldehído se emplea conjuntamente con biocidas seleccionados del grupo que consiste en 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) y sus mezclas.

9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dichos biocidas son una combinación de glutaraldehído, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT), o una combinación de etilenglicol-hemiformal, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT).

30 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho mineral comprende uno o más de: carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita, carbonato cálcico reaccionado en superficie, y uno o varios de entre: caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra diatomea, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como el silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, donde dicho 35 carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita, carbonato cálcico reaccionado en superficie se encuentra preferentemente en una cantidad mayor o igual al 50% en peso, más preferentemente mayor o igual al 60% en peso, aún más preferentemente mayor o igual al 70% en peso, aún más preferentemente mayor o igual al 80% en peso, y de manera totalmente preferente mayor o igual al 90% en peso, respecto al peso total de los sólidos minerales.

40 11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicho mineral consiste sólo en carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita, carbonato cálcico reaccionado en superficie o sus mezclas, y preferentemente sólo en carbonato cálcico natural molido.

45 12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicha preparación mineral acuosa tiene un contenido en sólidos del 40 al 82% en peso, preferentemente del 50 al 80% en peso, y más preferentemente del 60 al 80% en peso; y/o caracterizado porque dicha preparación mineral acuosa tiene un pH de entre 8 y 10, antes de la adición de cualquier biocida y/o compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo amina primaria.

50 13. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dicho compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo amina primaria se selecciona del grupo que comprende 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, dietilaminoetilamina, etilendiamina, N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina, isoforondiamina, y N-(3-aminopropil)-N-dodecilpropano-1,3-diamina, y se selecciona preferentemente del grupo constituido por 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano,

dietilaminoetilamina, y etilendiamina.

14. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque cuando dicho biocida sea un biocida basado en aldehído, dicho compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo amina primaria se añadiría en una cantidad tal que la relación en peso biocida: compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica fuera de 1 : 4 a 1 : 1, o caracterizado porque cuando dicho biocida sea un biocida fenólico, dicho compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo amina primaria se añadiría en una cantidad tal que la relación en peso biocida: compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica fuera de 1 : 4 a 1 : 2.

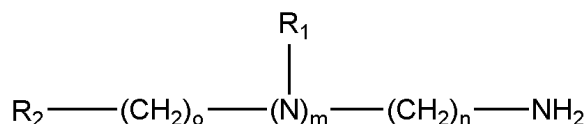
15. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque dicho(s) biocida(s) y dicho compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo amina primaria se añaden por separado a la preparación acuosa, donde todos dichos compuestos de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo amina primaria se añaden preferentemente antes que dicho(s) biocida(s).

16. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque antes de agregar cualquiera de dichos compuestos de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo amina primaria o dicho biocida, dicha preparación acuosa contiene bacterias seleccionadas del grupo formado por *Thermus* sp., *Propionibacterium* sp., *Rhodococcus* sp., *Panninobacter* sp., *Caulobacter* sp., *Brevundimonas* sp., *Asticcacaulis* sp., *Sphingomonas* sp., *Rhizobium* sp., *Ensifer* sp., *Bradyrhizobium* sp., *Tepidimonas* sp., *Tepidicella* sp., *Aquabacterium* sp., *Pelomonas* sp., *Alcaligenis* sp., *Achromobacter* sp., *Ralstonia* sp., *Limnobacter* sp., *Massilia* sp., *Hydrogenophaga* sp., *Acidovorax* sp., *Curvibacter* sp., *Delftia* sp., *Rhodoferax* sp., *Alishewanella* sp., *Stenotrophomonas* sp., *Dokdonella* sp., *Metilosinus* sp., *Hyphomicrobium* sp., *Metilosulfomonas* sp., *Metilobacteria* sp., *Pseudomonas* sp. y sus mezclas, y más preferentemente contiene bacterias seleccionadas del grupo formado por *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas alcaliphila*, *Pseudomonas entomophila*, *Pseudomonas syringae*, *Metilobacterium extorquens*, *Metilobacterium radiotolerans*, *Metilobacterium dicloromethanicum*, *Metilobacterium organophilum*, *Hyphomicrobium zavarzini* y sus mezclas.

17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque todas dichas bacterias o una parte son resistentes a, tolerantes a y/o degradan dichos biocidas en ausencia de dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica con al menos un grupo amina primaria.

18. Preparación acuosa obtenida por el proceso de una de las reivindicaciones 1 a 17.

19. Uso de al menos un compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica, donde el compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica tiene por lo menos un grupo amina primaria, y donde el compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica tiene la siguiente fórmula (I):

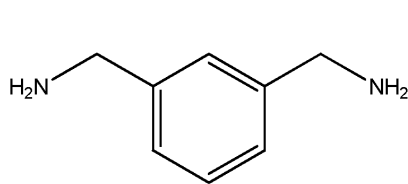


(I)

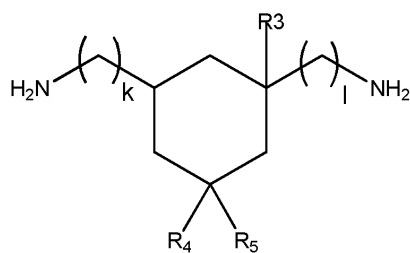
en donde:

m es un número entero y es 0 o 1, n es un número entero y está entre 2 y 8, o es un número entero y está entre 0 y 3, R₁ es un grupo alquilo C₁ a C₁₂, y R₂ es CH₃ o NH₂, y con la condición de que cuando m = 0, entonces o = 0 y R₂ es NH₂;

y donde el compuesto de diamina o triamina cíclica tiene una de las siguientes fórmulas (II) y (III):



(II)



(III)

en donde:

k y l son iguales o diferentes y son 0 o 1, R₃ es H o CH₃, y R₄ y R₅ son iguales o diferentes y se seleccionan entre H y CH₃, como compuesto potenciador de la actividad biocida en una preparación mineral acuosa que comprende por lo menos uno de carbonato cálcico natural molido, carbonato cálcico precipitado, dolomita, carbonato cálcico reaccionado en superficie, arcilla, talco, TiO₂, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, sulfato de calcio, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice finamente dividida, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, o una mezcla de estos, y que comprende por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o que libera aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina, donde la cantidad total de dicho(s) biocida(s) en la preparación acuosa es de 90 ppm a 1350 ppm, que se calcula respecto del peso de la fase acuosa de tal preparación, y la cantidad total de dicho(s) compuesto(s) de diamina o triamina lineal o cíclica en la preparación acuosa es de 600 a 1200 ppm, que se calcula respecto del peso de la fase acuosa de tal preparación.

20. Uso de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque el mineral comprende por lo menos uno de: un carbonato cálcico natural molido, un carbonato cálcico precipitado, una dolomita, un carbonato cálcico reaccionado en superficie.

21. Uso de acuerdo con la reivindicación 19 ó 20, caracterizado porque el mineral comprende silicato de aluminio.

22. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado porque R₁ en la fórmula (I) es un grupo C₁₂H₂₅ alquilo lineal.

23. Uso de conformidad con la reivindicación 19 o 22, caracterizado porque el teniendo el compuesto de diamina o triamina lineal o cíclica por lo menos un grupo de amina primaria se selecciona del grupo que comprende 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, dietilaminoetilamina, etilendiamina, N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina, isoforondiamina, y N-(3-aminopropil)-N-dodecilpropan-1,3-diamina, y se selecciona preferentemente del grupo integrado por 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-bis(aminometil)benceno, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, dietilaminoetilamina, y etilendiamina.

24. Uso de la preparación acuosa de acuerdo con la reivindicación 18 en la fabricación de papel, en pinturas, detergentes o cosméticos.