

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 310**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2010 E 10787753 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2509416**

54 Título: **Procedimiento para reducir y/o mantener el recuento viable total de bacterias en preparaciones minerales que comprenden carbonato de calcio natural molido acuoso y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie**

30 Prioridad:

07.12.2009 EP 09178228
14.12.2009 US 284199 P
11.06.2010 EP 10165674

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.10.2015

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

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 547 310 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

Procedimiento para reducir y/o mantener el recuento viable total de bacterias en preparaciones minerales que comprenden carbonato de calcio natural molido acuoso y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie.

5 La invención se refiere a un procedimiento para reducir y/o mantener el recuento viable total de bacterias de preparaciones minerales que contienen carbonato de calcio natural molido acuoso y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie y al uso de compuestos que mejoran la actividad biocida.

10 En la práctica, se usa extensamente las preparaciones acuosas y especialmente las suspensiones o dispersiones de sólidos minerales insolubles en agua en las industrias de papel, pintura, caucho y plásticos como recubrimientos, rellenos, extensores y pigmentos para la fabricación de papel, así como también, lacas y pinturas acuosas. Por ejemplo, se usan las suspensiones o dispersiones de sólidos minerales en la industria del papel en grandes cantidades como relleno y/o como un componente en la preparación de papel cuché. Las preparaciones acuosas típicas de sólidos insolubles en agua se caracterizan porque contienen agua, un compuesto sólido insoluble en agua y opcionalmente otros aditivos, tales como agentes dispersantes, en la forma de una suspensión o dispersión. Los polímeros y copolímeros solubles en agua que pueden ser usados por ej., como dispersante o auxiliar de molienda en dicha preparación son descritos, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 5.278.248.

15 Las preparaciones acuosas ya mencionadas están sometidas a menudo a contaminación por microorganismos tales como bacterias aeróbicas y anaeróbicas, dando lugar a cambios en las propiedades de preparación, tales como decoloraciones o reducciones en otros parámetros de calidad, que afectan negativamente a su valor comercial. Por lo tanto, los fabricantes de dichas preparaciones acuosas toman por lo general medidas para estabilizar las suspensiones, dispersiones o pastas aguadas. Por ejemplo, se sabe que los biocidas liberadores de aldehído reducen el desarrollo y la acumulación de dichos microorganismos en preparaciones acuosas y, así, reducen la tendencia de alteraciones no deseadas de estas preparaciones, como olores desagradables.

20 Para asegurar una calidad microbiológica aceptable de las preparaciones acuosas, los biocidas se usan a lo largo de todo el ciclo de vida de la preparación (producción, almacenamiento, transporte, uso). En la especialidad, se han propuesto varios enfoques para mejorar la calidad microbiológica de las preparaciones acuosas. Por ejemplo, EP 1 139 741 describe suspensiones acuosas o dispersiones de minerales, rellenos y/o pigmentos que contienen un agente microbicida en la forma de una solución y derivados de fenol en forma parcialmente neutralizada. La patente de EE.UU. 5.496.398 se refiere a un procedimiento para la reducción de microorganismos en pastas aguadas de arcilla de caolín por una combinación de calor a baja temperatura y niveles reducidos de un agente microbicida. WO 02/052941 describe composiciones biocidas para incorporar en pinturas, revestimientos, yesos y plásticos que contienen por lo menos un óxido metálico y por lo menos una sal metálica. La patente de EE.UU. 2006/0111410 menciona una mezcla que contiene 1,2-bencisotiazolinona (BIT) y tetrametilacetilendiurea (TMAD) para proteger

30 materiales y productos industriales del ataque y destrucción por microorganismos. Además, se sugiere en la técnica agregar substancias liberadoras de formaldehídos a dichas preparaciones acuosas para mejorar la calidad relacionada microbiológicamente. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.655.815 menciona una composición antimicrobiana que contiene un donante de formaldehído. Además, WO 2006/079911 describe un método de protección contra microorganismos aumentando la concentración de ion OH⁻ de la suspensión.

35 WO 2004/040979 A1 se refiere a mezclas antimicrobianas sinérgicas que contienen 1,2-bencisotiazolinona (BIT) y bencilhemiformal (BHF). Las mezclas correspondientes se usan, por ejemplo, para suspensiones de pigmentos.

EP 1 362 897 se refiere al uso de alcanolamina secundaria o terciaria como un mejorador biocida en pinturas, recubrimientos, selladores y adhesivos.

40 EP 1 661 587 A1 se refiere a composiciones germicidas que incluyen ftalaldehído como un ingrediente activo. Se indica en EP 1 661 587 A1 que las sales de carbonato y las sales de bicarbonato pueden mejorar la eficacia germicida de los ftalaldehídos.

La patente de EE.UU. 2001/0009682 A1 se refiere a concentrados desinfectantes que tienen actividad biocida mejorada que pueden contener un aldehído tal como glutaraldehído, un glicol y un tampón a base de litio.

45 Finalmente, EP 2 108 260 se refiere a un procedimiento para la estabilización bacteriana de una preparación acuosa, comprendiendo dicha preparación por lo menos un mineral y por lo menos una cepa de bacterias que es resistente, tolerante a dichos biocidas liberadores de aldehído y/o a base de aldehído y/o que los degradan, en donde el procedimiento comprende los pasos de:

50 (a) agregar a la preparación acuosa uno o más biocidas liberadores de aldehído y/o a base de aldehído en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas liberadores de aldehído y/o a base de aldehído en la preparación acuosa es de desde 250 ppm hasta 5000 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación;

(b) agregar por lo 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 de desde 1000 hasta 3000 ppm, calculada en relación con el peso del agua en la preparación, en donde los pasos (a) y (b) pueden ser realizados simultáneamente o de manera separada en cualquier orden.

5 Orsag, Zdeno *et al.* "Antimicrobially stabilized cutting fluid", Chemical abstracts service, Columbus, Ohio, EE.UU., 1986 divulgan una emulsión en aceite para trabajo en metales que se estabilizó mediante la agregación de una mezcla antimicrobiana de formaldehído, etanolamina, bronopol y trietanolamina.

10 WO 2006/074788 divulga pastas aguadas de carbonato de calcio que se han complementado con una mezcla de 1,2-bencisotiazolinona y un biocida adicional. Debido al espectro de actividad limitado de varios biocidas, la eficacia de tales biocidas contra bacterias no siempre es satisfactoria y, por tanto, la acción obtenida es en algunos casos insuficiente para evitar la alteración inducida de manera microbiana de preparaciones acuosas.

Así, todavía existe la necesidad de adecuar las composiciones que proporcionan suficiente actividad biocida en preparaciones acuosas tales como suspensiones y dispersiones de materiales minerales que contienen carbonato de calcio natural molido para lograr una estabilización que dure más y que sea suficiente.

15 Estos y otros objetivos de la presente invención pueden ser resueltos por un procedimiento y un uso como se describe en la presente invención y se define en las reivindicaciones.

Un aspecto de la presente solicitud reside en un procedimiento para reducir y/o mantener el recuento viable total de bacterias en una preparación mineral acuosa que comprende un paso de:

20 (a) agregar por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o liberador de aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina a dicha preparación mineral acuosa;

caracterizado porque:

- dicho mineral comprende por lo menos uno de los siguientes: un carbonato de calcio natural molido, un carbonato de calcio precipitado, una dolomita, un carbonato de calcio de superficie modificada, o una mezcla de estos;

25 - dicho procedimiento comprende un paso (b), el cual puede ser simultáneo y/o distinto en relación con el paso (a), de agregar por lo menos una alcanolamina primaria de monoalcohol a dicha preparación mineral acuosa;

- dicho(s) biocida(s) se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad correspondiente a desde 90 hasta 1350 ppm basada en el peso de la fase acuosa de dicha preparación acuosa; y

30 - dicha(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad correspondiente a desde 600 hasta 1200 ppm basada en el peso de la fase acuosa de dicha preparación acuosa, en el que la al menos una alcanolamina primaria de monoalcohol es seleccionada de 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-aminoetanol y mezclas de estos.

35 De acuerdo con la presente invención, el término "estabilización de una preparación acuosa" implica que no hay ningún "desarrollo significativo" de bacterias. Preferentemente, la estabilización lleva a una reducción y/o mantención del Recuento Viable Total (RVT, dado en unidades formadoras de colonia por mililitro (cfu/ml), medido de acuerdo con el método de medición definido en la sección de Ejemplos presentada más adelante) de la preparación acuosa tratada hasta un valor inferior a 10^4 cfu/ml, más preferentemente hasta un valor inferior a 10^3 cfu/ml, y aún más preferentemente hasta un valor inferior o igual a 10^2 cfu/ml.

40 Una "preparación mineral acuosa" en el sentido de la presente invención es una suspensión que comprende minerales que contiene carbonato de calcio natural molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie y agua y opcionalmente aditivos adicionales. Las preparaciones que tienen el contenido de sólidos requerido pueden ser viscosas y requieren la implementación de agentes dispersantes u otros agentes que modifican la reología.

45 El contenido de sólidos en el sentido de la presente solicitud corresponde al peso residual de la preparación acuosa después de la evaporación de la fase acuosa y se determina de acuerdo con el método de medición descrito en la sección de Ejemplos presentada más adelante.

El peso de la fase acuosa se determina restando el peso residual de la preparación acuosa después de la evaporación de la fase acuosa (determinado de acuerdo con el método de medición descrito en la sección de Ejemplos presentada más adelante) del peso total de la preparación acuosa.

50 De acuerdo con la presente invención, un "biocida liberador de aldehído" se refiere a un compuesto que es capaz de liberar mono-, di- y/o tri-aldehído.

De acuerdo con la presente invención, un "biocida a base de aldehído" se refiere a un biocida que tiene uno o más

grupos aldehído.

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

5 De acuerdo con la presente invención, un "biocida de isotiazolina" se refiere a un biocida que comprende por lo menos un grupo isotiazolina.

10 De acuerdo con la presente invención, una alcanolamina primaria de monoalcohol es una alcanolamina que tiene sólo un grupo funcional alcohol y en el cual la amina muestra sólo un sustituyente alquilo que no es hidrógeno. Dichas alcanolaminas pueden ser representadas generalmente por la fórmula química: HO-R-NH₂, en donde R es un grupo alquilo que es lineal o ramificado, que opcionalmente muestra sustituyentes que no son a base de hidrógeno.

15 Además, la presente invención se refiere al uso por lo menos de una alcanolamina primaria de monoalcohol como un compuesto mejorador de la actividad biocida en una preparación mineral que contiene un carbonato de calcio natural molido acuoso y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie que comprende por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o liberador de aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina, en donde la cantidad total de dicho(s) biocida(s) en la preparación acuosa es de desde 90 ppm hasta 1350 ppm, calculada en relación con el peso de la fase acuosa de dicha preparación, y la cantidad total de dicha(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol en la preparación acuosa es de desde 600 ppm hasta 1200 ppm, calculada en relación con el peso de la fase acuosa de dicha preparación.

20 Las alcanolaminas primarias de monoalcohol, tal como 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), son aditivos conocidos empleados en una variedad de industrias, incluyendo en preparaciones minerales.

25 De la página web "www.dow.com/angus/prod/paint.htm", se sabe que 2-amino-2-metil-1-propanol dispersa carbonato de calcio y otros pigmentos. El Boletín Técnico 67 publicado por la Sociedad Química de Angus, expone que AMP-95 (2-amino-2-metil-1-propanol que contiene 5 % de agua) "es reconocido ampliamente como un aditivo multifuncional para todo tipo de pinturas de emulsión de látex. En la formulación, se puede usar AMP-95 como un codispersante potente para evitar la reaglomeración de pigmentos."

30 La patente de EE.UU. 4.370.171 divulga un método para dispersar un sólido triturado en medio acuoso usando una combinación de una alcanolamina y un ácido carboxílico polimérico como agente dispersante, mientras que la patente de EE.UU. 4.345.945 se refiere a la dispersión de un sólido triturado en medio acuoso usando una combinación de una sal de una alcanolamina y un ácido fosforoso. WO 2006/057993 se refiere del mismo modo al uso de sales y/o ésteres de alcanolaminas, que puede ser AMP, y ácidos polipróticos como agentes de dispersión de pigmentos.

35 En realidad, es un mérito mucho mayor del presente solicitante que a pesar del uso común de las alcanolaminas primarias de monoalcohol, tal como AMP, como dispersante, inhibidor de corrosión, regulador de pH y otros usos, no se ha reconocido nunca que las alcanolaminas primarias de monoalcohol pudieran ser dosificadas adecuadamente para servir como un compuesto mejorador de la actividad biocida en el entorno de una preparación mineral acuosa seleccionada que contiene carbonato de calcio natural molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie.

40 Un compuesto mejorador de la actividad biocida al que se hace referencia en el presente documento es un compuesto que es capaz de incrementar o de inducir la actividad biocida de uno o más biocidas en comparación con una preparación que no tiene tal compuesto mejorador de la actividad biocida sino que, por ej., sólo uno o más biocidas en una cantidad tal que la cantidad total de biocidas en la preparación acuosa es de desde 90 hasta 1350 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación.

45 Notablemente, el compuesto mejorador de la actividad biocida puede ser capaz de inducir la actividad biocida de uno o más biocidas cuando estos biocidas son dosificados en una cantidad que es inferior a su Concentración Mínima Inhibidora (CMI), siendo definida la CMI como la concentración más baja necesaria para reducir el RVT al orden de 10² cfu/ml.

50 Cuando las alcanolaminas primarias de monoalcohol, tal como AMP, se muestran en combinación con biocidas, es sólo en aplicaciones que no están relacionadas con las preparaciones acuosas específicas de minerales que comprenden carbonato de calcio natural molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie de la presente invención. Aún en estos casos, a menudo se muestra que es necesario agregar alcanolaminas primarias de monoalcohol en combinación con un biocida en cantidades que son impracticables para un experto encargado de identificar tales aditivos para usar en preparaciones acuosas de materiales minerales.

55 WO 2006/016991 se refiere a una combinación de control de microorganismos, formada de un agente de control biocida y un etoxilato de alquilamina especificado, que es una amina secundaria o terciaria, para sistemas de

5 hidrocarburos líquidos que contienen agua. Los microorganismos que son el objetivo son aquellos presentes en la interfaz de agua-hidrocarburo. La tabla 1 de WO 2006/016991 muestra que cuando se aplica a placas a base de Caldo de Soja Tripticasa (TSB) inoculadas con *Pseudomonas aeruginosa*, se necesitan más de 4000 ppm de AMP en combinación con 500 ppm de biocida de triazina para influir significativamente en la velocidad de desarrollo de las bacterias.

En relación con esta referencia, el solicitante debería señalar además que, sorprendentemente, las alcanolaminas terciarias de monoalcohol no proporcionan una mejora del biocida en el contexto de la presente invención, como se muestra en la sección de Ejemplos presentada más adelante.

10 El solicitante descubrió también sorprendentemente que las alcanolaminas primarias que contienen dialcohol no proporcionan una mejora del biocida en el contexto de la presente invención, como se muestra en la sección de Ejemplos presentada más adelante.

15 Más recientemente, WO 2008/088632 describe composiciones útiles en fluidos para trabajo en metales que contienen un agente biocida y una alcanolamina primaria de monoalcohol por lo menos con 6 átomos de carbono. En tanto que este documento indica, en la página 12, que tales composiciones pueden ser aplicadas, entre una cantidad de otras aplicaciones, en el entorno de "pastas aguadas minerales", no se proporciona ninguna información adicional con respecto a cualquiera de las características de dichas pastas aguadas minerales ni tampoco se da ejemplos de esta realización.

20 De hecho, en forma muy sorpresiva, y como se muestra en la sección de Ejemplos presentada más adelante, la presencia obligatoria de carbonato de calcio natural molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie en la suspensión de minerales es crítica para observar una mejora del biocida en el contexto de la presente invención.

Un primer aspecto de la presente solicitud reside en un procedimiento para estabilizar una preparación acuosa de minerales que comprende un paso de:

25 (a) agregar por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o liberador de aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina a dicha preparación mineral acuosa;

caracterizado porque:

- dicho mineral comprende por lo menos uno de los siguientes: un carbonato de calcio natural molido, un carbonato de calcio precipitado, una dolomita, un carbonato de calcio de superficie modificada, o una mezcla de estos;

30 - dicho procedimiento comprende un paso (b), el cual puede ser simultáneo y/o distinto en relación con el paso (a), de agregar por lo menos una alcanolamina primaria de monoalcohol a dicha preparación mineral acuosa;

- dicho(s) biocida(s) se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad correspondiente a desde 90 hasta 1350 ppm basada en el peso de la fase acuosa de dicha preparación acuosa; y

35 - dicha(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad correspondiente a desde 600 hasta 1200 ppm basada en el peso de la fase acuosa de dicha preparación acuosa, en el que la al menos una alcanolamina primaria de monoalcohol es seleccionada de 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-aminoetanol y mezclas de estos.

40 Un segundo aspecto de la presente invención reside en el uso por lo menos de una alcanolamina primaria de monoalcohol como un compuesto mejorador de la actividad biocida en una preparación mineral que comprende carbonato de calcio natural molido acuoso y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie que comprende por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o liberador de aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina, en donde la cantidad total de dicho(s) biocida(s) en la preparación acuosa es de desde 90 ppm hasta 1350 ppm, calculada en relación con el peso de la fase acuosa de dicha preparación, y la cantidad total de dicha(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol en la preparación acuosa es de desde 600 ppm hasta 1200 ppm, calculada en relación con el peso de la fase acuosa de dicha preparación, en el que la al menos una alcanolamina primaria de monoalcohol es seleccionada de 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-aminoetanol y mezclas de estos.

Biocidas

50 De acuerdo con una realización preferida del procedimiento o uso de la invención, dicho(s) biocida(s) que contiene(n) aldehído y/o liberador(es) de aldehído y/o fenólico(s) y/o de isotiazolina(s) se agregan a la preparación acuosa en una cantidad total de desde 100 ppm hasta 1000 ppm, preferentemente en una cantidad desde 150 ppm hasta 800 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación.

En una realización de la presente invención, dicho(s) biocida(s) está(n) en una forma no diluida, es decir, concentrada. En otra realización, el (los) biocida(s) es(son) diluido(s) a una concentración adecuada antes de ser

- agregado(s) a la preparación acuosa. En la forma diluida el(los) biocida(s) es(son) disuelto(s) preferentemente en agua, en donde la composición diluida correspondiente contiene preferentemente hasta 99% en peso de biocida, basado en el peso total de la composición. Más preferentemente, la composición en el agua contiene de 50 a 95 % en peso de biocida, y en la forma más preferida 60 a 90% en peso de biocida basado en el peso total de la composición, con lo cual la composición puede comprender además estabilizadores adecuados.
- 5 El biocida a base de aldehído de la presente invención es seleccionado preferentemente del grupo que consta de formaldehído, acetaldehído, glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de estos y, preferentemente, es formaldehído, glutaraldehído y mezclas de estos.
- 10 En esta solicitud, glutaraldehído y glutardialdehído son idénticos. Ambos nombres son usados ampliamente en la industria.
- Los biocidas liberadores de aldehído preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen biocidas liberadores de formaldehído, biocidas liberadores de acetaldehído, biocidas liberadores de succinaldehído, biocidas liberadores de 2-propenal y mezclas de estos.
- 15 De acuerdo con otra realización, el compuesto liberador de aldehído es seleccionado del grupo que consta de bencilalcoholmono(poli)-hemiformal, etilenglicolhemiformal (EGHF), [1,2-etanodilbis(oxi)]-bis-metanol, tetrahidro-1,3,4,6-tetrakis(hidroxiometil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona (conocido comúnmente también como TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de estos.
- Otros compuestos preferidos son aquellos que tienen átomos de halógeno activados y que liberan formaldehído.
- Un biocida fenólico preferido es ortofenilfenol (OPP).
- 20 Un biocida de isotiazolina preferido es 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT), o mezclas de estos.
- De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el biocida liberador de aldehído y/o a base de aldehído es usado junto con biocidas seleccionados del grupo que consta de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) y mezclas de estos.
- 25 Las mezclas de biocidas que pueden ser usadas de acuerdo con la presente invención son disueltas preferentemente en agua.
- Una mezcla de biocida especialmente preferida contiene glutaraldehído, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT).
- 30 Otra mezcla de biocida especialmente preferida contiene 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 contienen por lo menos uno de los siguientes: un carbonato de calcio natural molido, un carbonato de calcio precipitado, una dolomita, un carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie, o una mezcla de estos;
- 35 “Carbonato de calcio natural molido” (GNCC) en el sentido de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tal como piedra caliza, mármol o tiza y procesado por medio de un tratamiento tal como molienda, cribado y/o fraccionamiento en húmedo y/o en seco, por ejemplo con un ciclón o clasificador.
- 40 “Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación, después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente de ion calcio y carbonato en agua. El PCC puede ser vaterita metaestable, calcita o aragonita estable.
- Dicho GNCC o PCC puede ser hecho reaccionar en la superficie para formar un carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie, que son materiales que contienen GNCC y/o PCC y una sal que no es carbonato de calcio insoluble, por lo menos parcialmente cristalina que se extiende desde la superficie de por lo menos parte del carbonato de calcio. Tales productos hechos reaccionar en la superficie pueden ser preparados, por ejemplo, de acuerdo con WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492, solicitud de patente Europea no publicada con número de presentación 09162727.3, y solicitud de patente Europea no publicada con número de presentación 09162738.0.
- 45 Dicho GNCC o PCC puede ser tratado adicionalmente en la superficie, por ejemplo, con ácidos grasos tales como ácido esteárico y sales de calcio correspondientes.
- 50 Como se muestra en la sección de Ejemplos presentada más adelante, se descubrió sorprendentemente que

cuando el procedimiento del invento es implementado sobre caolín, no se reproducen los resultados convenientes observados usando los minerales seleccionados del procedimiento de la invención.

5 Sin embargo, además del carbonato de calcio natural molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie, dicho mineral puede comprender además, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, talco, sulfato de calcio, cuarzo, atapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, sílice dividida finamente, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez, sepiolita o mezclas de estos. En tal caso, dicho carbonato de calcio natural molido y/o
10 carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie está presente preferentemente en una cantidad mayor que o igual a 50 % en peso, preferentemente mayor que o igual a 60 % en peso, más preferentemente mayor que o igual a 70 % en peso, aún más preferentemente mayor que o igual a 80 % en peso, y aún más preferentemente mayor que o igual a 90 % en peso, en relación con el peso total de los sólidos minerales.

15 La arcilla se refiere a partículas pequeñas cristalinas principalmente de silicatos de aluminio hidratados, a veces con sustitución de magnesio y/o hierro de todo o una parte del aluminio. Los grupos principales de minerales de arcilla son: caolinita, el constituyente principal del caolín; haloisita, illita, montmorillonita y vermiculita. El término "arcilla caolinítica" usado en la presente, se refiere a una arcilla blanca y blanda que está compuesta principalmente de la caolinita mineral.

20 El caolín es usado especialmente en la industria del papel, que la usa para recubrir y rellenar papeles y cartones y mejora algunas de las propiedades ópticas del producto final, tal como brillo, opacidad o luminosidad. Sin embargo, los productos a base de caolín incluyen pinturas, composiciones agrícolas, productos de fibra de vidrio, composiciones de polímeros y caucho, aplicaciones de cerámica, soportes de catalizadores, productos farmacéuticos, cosméticos, adhesivos, auxiliares de filtración y muchos más.

25 Más preferentemente dicho mineral consta esencialmente sólo de carbonato de calcio natural molido, carbonato de calcio precipitado, dolomita, carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie o mezclas de estos y, de la manera más preferida, consta esencialmente sólo de carbonato de calcio natural molido.

Los minerales que tienen una carga de superficie positiva a un pH de entre 8 y 10 pueden ser particularmente convenientes de acuerdo con la presente invención.

30 En una realización preferida, la preparación mineral acuosa tiene un contenido de sólidos de desde 40 a 82 % en peso, medido de acuerdo con el método de medición provisto en la sección de Ejemplos presentada más adelante. Más preferentemente, el contenido de sólidos es de desde 50 a 80 % en peso, y aún más preferentemente desde 60 a 80 % en peso. El sólido insoluble en agua en la preparación puede tener una distribución de tamaño de partículas como se emplea convencionalmente para el(los) material(es) involucrado(s) en el tipo de producto que se va a producir. En general, el 90% de las partículas tendrá un dee (diámetro esférico equivalente medido por la técnica bien conocida de sedimentación usando Sedigraph serie 5100, Micromeritics) inferior a 5 µm. Los minerales
35 gruesos, materiales de relleno o de pigmento pueden tener un dee de partículas generalmente (esto es, por lo menos 90 % en peso) en el intervalo de 1 a 5 µm. Los materiales minerales finos pueden tener un dee de partículas generalmente inferior a 2 µm, por ej., 50 a 99 % en peso inferior a 2 µm y preferentemente 60 a 90 % en peso inferior a 2 µm. Se prefiere que las partículas sólidas en la preparación tengan un valor de d₅₀ de desde 0,1 a 5 µm, preferentemente desde 0,2 a 2 µm y de la manera más preferida desde 0,35 a 1 µm, por ejemplo 0,7 µm medido usando un SedigraphTM 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos para la persona experta y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de los rellenos. La medición es realizada en una solución acuosa de 0,1 % en peso de Na₄P₂O₇. Las muestras son dispersadas usando un agitador de alta velocidad y supersónica.

45 Para mantener las partículas minerales en dicha preparación acuosa y asegurar así que la viscosidad de la preparación se mantenga substancialmente igual en el tiempo, se usa aditivos tales como agentes dispersantes, espesantes o contra la sedimentación. Un agente de dispersión adecuado de acuerdo con la presente invención está formado preferentemente de monómeros y/o comonómeros seleccionados del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido de anhídrido maleico, ácido isocrotónico, ácido aconítico (cis o trans), ácido mesacónico, ácido sinapínico, ácido undecilénico, ácido angélico, ácido canélico,
50 ácido hidroxiacrílico, acroleína, acrilamida, acrilonitrilo, metacrilato de dimetilaminoetil, 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 estos, en donde se prefiere poli(ácido acrílico) y/o poli(ácido metacrílico) como agente dispersante. La persona experta sabrá la forma correcta de dosificar tales dispersantes para alcanzar una viscosidad de dispersión óptima en el reposo y el proceso.

55 pH de la preparación mineral acuosa

De acuerdo con una realización preferida del procedimiento o del uso de la presente invención, dicha preparación mineral acuosa tiene un pH entre 8 y 10 antes de la adición de cualquier biocida y/o alcanolamina primaria de

monoalcohol.

En tal caso, los biocidas implementados de acuerdo con la presente invención son preferentemente estables, esto es, no se degradan, a un pH entre 8 y 10, por lo menos durante un tiempo suficiente para funcionar como un biocida cuando se combinan con la alcanolamina primaria de monoalcohol.

5 Alcanolamina primaria de monoalcohol

La alcanolamina primaria de monoalcohol empleada en la presente invención es 2-amino-2-metil-1-propanol y/o 2-aminoetanol.

Las proporciones de dicho(s) biocida(s) a alcanolamina primaria de monoalcohol pueden variar a través de un amplio intervalo.

10 Las concentraciones de los biocidas y la(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol que se van a usar en la preparación acuosa, dependen de la naturaleza y la ocurrencia de los microorganismos que van a ser controlados, la carga microbiana inicial y del tiempo de almacenamiento esperado de las preparaciones acuosas de minerales, rellenos o pigmentos que se van a proteger. La cantidad óptima que se utilizará dentro de los intervalos definidos puede determinarse con pruebas preliminares y series de pruebas a escala de laboratorio y mediante pruebas operacionales suplementarias.

15 En el caso en donde dicho biocida es un biocida a base de aldehído, tal como glutaraldehído, se prefiere agregar dicha alcanolamina primaria de monoalcohol en una cantidad tal que la razón en peso de biocida:alcanolamina primaria de monoalcohol sea de desde 1:4 a 1:1.

20 En el caso en donde dicho biocida es un biocida fenólico, tal como OPP, se prefiere agregar dicha alcanolamina primaria de monoalcohol en una cantidad tal que la razón en peso de biocida:alcanolamina primaria de monoalcohol sea desde 1:4 a 1:2.

Orden de adición

De acuerdo con una realización preferida del procedimiento de la invención, dicho(s) biocida(s) y dicha alcanolamina primaria de monoalcohol se agregan separadamente a la preparación acuosa.

25 De acuerdo con otra realización preferida del procedimiento del invento, dicha alcanolamina primaria de monoalcohol es agregada antes de todo(s) o parte de dicho(s) biocida(s). En la alternativa, puede ser especialmente preferido, de acuerdo con el procedimiento del invento que dicho(s) biocida(s) sea(n) agregado(s) antes de toda o parte de dicha alcanolamina primaria de monoalcohol.

30 Se prefiere especialmente agregar toda dicha alcanolamina primaria de monoalcohol antes de cualquiera de dicho(s) biocida(s).

De acuerdo con otra realización preferida del procedimiento de la invención, dicho(s) biocida(s) y dicha alcanolamina primaria de monoalcohol se agregan simultáneamente. En esta realización, es posible que todos o parte de dicho(s) biocida(s) sea(n) mezclado(s) con toda o parte de dicha alcanolamina primaria de monoalcohol antes de la adición a la preparación acuosa.

35 Además, se puede(n) agregar dicho(s) biocida(s) y/o la alcanolamina primaria de monoalcohol una vez, por ej. antes, durante o después de la elaboración de la preparación o varias veces, por ej., a intervalos de tiempo específicos.

Bacterias que son el objetivo

40 De acuerdo con la presente invención, se prefiere especialmente que antes de la adición de cualquiera de dicha alcanolamina primaria de monoalcohol o dicho biocida, dicha preparación acuosa contenga bacterias seleccionadas del grupo que consta de *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.*, *Methylosinus sp.*, *Hyphomicrobium sp.*, *Methylosulfomonas sp.*, *Methylobacteria sp.*, *Pseudomonas sp.* y mezclas de estas, y más preferentemente que contenga bacterias seleccionadas del grupo que consta de *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas entomophila*, *Pseudomonas syringae*, *Methylobacterium extorquens*, *Methylobacterium radiotolerans*, *Methylobacterium dicloromethanicum*, *Methylobacterium organophilum*, *Hyphomicrobium zavarzini* y mezclas de estas.

50 En una realización, la preparación acuosa puede contener además o alternativamente cepas de las bacterias anteriores que son resistentes, tolerantes a dichos biocidas y/o que los degradan en ausencia de dicha alcanolamina primaria de monoalcohol.

5 En la realización en donde la preparación acuosa contiene cepas de las bacterias anteriores que son resistentes, tolerantes a dichos biocidas y/o que los degradan en ausencia de dicha(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol, se usa(n) preferentemente dicha(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol en la preparación acuosa en una cantidad de desde 700 a 1200 ppm, calculada en relación con el peso de la fase acuosa de dicha preparación.

10 En el sentido de la presente invención, bacterias que son “resistentes” se refiere a bacterias que tienen la capacidad de resistir los efectos de dichos biocidas cuando estos son dosificados en una cantidad total de desde 90 a 1350 ppm calculada en relación con la cantidad de agua en la preparación. Tal resistencia se desarrolla naturalmente a través de una selección natural actuando sobre mutaciones aleatorias, pero también puede ser diseñada aplicando un acento evolutivo a 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 sin desarrollar una mutación aleatoria.

15 Las bacterias que “degradan” dichos biocidas en el sentido de la presente invención, corresponden a bacterias que tienen la capacidad de convertir dichos biocidas en formas inactivas y/o moléculas más pequeñas, por ej., utilizando estos substratos como intermediarios en sus rutas.

Preferentemente, el procedimiento y el uso de la invención provee actividad biocida (estabilización, preservación y/o control de la contaminación microbiana) de las preparaciones acuosas durante un período de tiempo por lo menos de 2 días, más preferentemente por lo menos de 4 días, aún más preferentemente por lo menos de 6 días y de la manera más preferida por un mínimo de 8 días.

20 Aplicaciones

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

Los siguientes ejemplos pueden ilustrar adicionalmente la invención.

Ejemplos

25 En todos los ejemplos siguientes, las características de distribución de tamaño de partículas se miden usando un Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos para la persona experta y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de los rellenos y pigmentos. La medición es realizada en una solución acuosa de 0,1 % en peso de Na₄P₂O₇. Las muestras son dispersadas usando un agitador de alta velocidad y supersónica.

30 Todas las mediciones de área de superficie específica según BET, expresadas en m²/g, son medidas de acuerdo con ISO 4652.

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

35 Todo el contenido de sólidos de las preparaciones minerales fue medido usando un Analizador de Humedad de Mettler Toledo MJ33.

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

40 Todos los recuentos bacterianos citados (valores de Recuento Viable Total (RVT) están en cfu/ml) en las Tablas que siguen, se determinan luego de 5 días después del plaqueo y de acuerdo con el método de recuento descrito en “Bestimmung von aeroben mesophilen Keimen”, Schweizerisches Lebensmittelbuch, capítulo 56, sección 7.01, edición de 1985, versión revisada de 1988.

Ejemplo 1: Preparación de pastas aguadas

Pasta aguada 1 de carbonato de calcio natural molido (GNCCS1)

45 Se preparó la pasta aguada 1 de carbonato de calcio natural molido, moliendo en húmedo, en un molino de bolas de atrición recirculante, horizontal de 1,4 litros (Dyno-Mill™), una suspensión de 76,4% en peso de mármol del norte de Noruega que tiene un dee de inicio (diámetro esférico equivalente) de alrededor de 45 µm, en presencia de 0,6% en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio seco, de un ácido poliacrílico polimerizado radicalmente (MW 6000 g/Mol, polidispersidad de 2,6 determinada por cromatografía de permeación en gel), donde 50 mol-% de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados por sodio y 50 mol-% restante de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados por magnesio. Después de la molienda, el carbonato de calcio en suspensión tuvo la siguiente distribución de tamaño de partículas:

50

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

La viscosidad de Brookfield de la pasta aguada fue determinada como 180 mPa·s y el pH como 9.

Pasta aguada 1 de carbonato de calcio precipitado (PCCS1)

5 PCCS1 es una pasta aguada de carbonato de calcio precipitado calcítico escalenoedral fino que tiene un contenido de sólidos de 36% en peso, comercializada por Omya bajo el nombre comercial Omya Syncarb F3974-GO.

El pH de PCCS1 es ajustado a un pH de 9,5 burbujeando dióxido de carbono gaseoso a través de la pasta aguada.

Pasta aguada 1 de caolín (KS1)

KS1 es una pasta aguada de arcilla de caolín que tiene un contenido de sólidos de 73% en peso y un pH de aproximadamente 8, comercializado por Omya bajo el nombre comercial Hydragloss 90 EM.

10 **Ejemplo 2: Actividad biocida en la pasta aguada**

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

15 La mezcla de biocida 1(BM1) es una solución acuosa que contiene 24% en peso de GDA y 1,5% en peso de una combinación de CIT y MIT (en una razón en peso CIT:MIT de 3:1), en relación con el peso total de la solución. Se introdujo BM1 y AMP en muestras de 50 g de cada una de las pastas aguadas indicadas en la Tabla 1 en las cantidades indicadas (expresadas en ppm basadas en el peso de la fase acuosa en la pasta aguada). Se prepararon referencias de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de AMP y en ausencia de AMP y BM1.

20 Las muestras de pasta aguada fueron inoculadas después con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenía predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri*. Cada una de las muestras fue incubada a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) fue sembrada en placas de agar para recuentos (PCA). Estas placas fueron incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

Tabla 1

Prueba	Inversión (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM1 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
1	CO	GNCCS1	--	--	1x10 ⁶
2	CO	GNCCS1	--	750	1x10 ⁶
3	CO	GNCCS1	549	--	1x10 ⁶
4	CO	GNCCS1	1350	--	1x10 ²
5	IN	GNCCS1	549	600	1x10 ²
6	IN	GNCCS1	366	600	1x10 ²
7	IN	GNCCS1	243	600	1x10 ²
8	IN	GNCCS1	450	750	1x10 ²
9	IN	GNCCS1	300	750	1x10 ²
10	IN	GNCCS1	201	750	1x10 ²
11	IN	GNCCS1	132	750	1x10 ²

Paralelamente, se determinó que la concentración mínima inhibidora (CMI), es decir la concentración más baja necesaria para reducir el RVT al orden de 10^2 cfu/ml, de BM1 en la misma pasta aguada, era de 1350 ppm basada en el peso de la fase acuosa.

- 5 Los resultados de la tabla anterior confirman que AMP mejora la función biocida de BM1, permitiendo que BM1 sea empleado en cantidades muy inferiores a su CMI. Además, el aumento de la cantidad de AMP permitió que la cantidad de BM1 fuera reducida aún más en relación con su CMI.

- 10 Se realizó después una comparación reemplazando AMP por dos aminoalcoholes terciarios de monoalcohol, dimetiletanolamina (DMEA) y dietiletanolamina (DEEA), de acuerdo con la Tabla 2, que repite algunos de los resultados anteriores para la comparación.

Tabla 2

Prueba	Invencción (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM1 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	DMEA (ppm en fase acuosa)	DEEA (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
1	CO	GNCCS1	--	--	--	--	1×10^6
12	CO	GNCCS1	549	--	600	--	1×10^6
13	CO	GNCCS1	549	--	--	600	1×10^6
5	IN	GNCCS1	549	600	--	--	1×10^2

Los resultados anteriores muestran claramente que sólo el mejorador biocida de acuerdo con la invención provee la mejora necesaria.

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

Se introdujo BM1 y AMP en muestras de 50 g de cada una de las pastas aguadas indicadas en la Tabla 3 en las cantidades indicadas (expresadas en ppm basadas en el peso de la fase acuosa en la pasta aguada). Se prepararon referencias de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de AMP y en ausencia de AMP y BM1.

- 20 Las muestras de pasta aguada fueron inoculadas después con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenía predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri* que son resistentes a BM1. Cada una de las muestras fue incubada a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) fue sembrada en placas de agar para recuentos (PCA). Estas placas fueron incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

Tabla 3

Prueba	Invencción (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM1 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
14	CO	GNCCS1	--	--	1x10 ⁶
15	CO	GNCCS1	1 350	--	1x10 ⁶
16	CO	KS1	450	750	1x10 ⁶
17	IN	PCCS1	450	750	1x10 ²
18	IN	GNCCS1	450	750	1x10 ²
19	IN	GNCCS1	300	750	1x10 ²
20	IN	GNCCS1	201	750	1x10 ²
21	IN	GNCCS1	132	750	1x10 ²

Los resultados de la anterior prueba 15 dan fe de la resistencia a BM1 de las bacterias empleadas.

- 5 Para comparar el comportamiento de una alcanolamina primaria que contiene dialcohol en lugar de la alcanolamina primaria de monoalcohol, se repitió una selección de las pruebas anteriores implementando 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol (AEPD).

Prueba	Invencción (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM1 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	AEPD (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
15	CO	GNCCS1	1 350	--	--	1x10 ⁶
22	CO	GNCCS1	1 350	--	1 350	1x10 ⁵
23	IN	GNCCS1	450	750	--	1x10 ²

Los resultados anteriores demuestran claramente que sólo el mejorador biocida de acuerdo con el invencción provee la mejora necesaria.

10 Mezcla de biocida liberador de aldehído y biocida de isotiazolina (BM2)

- 15 La mezcla de biocida 2 (BM2) es una solución acuosa que contiene 85% en peso de EGHF y 1,5% en peso de una combinación de CIT y MIT (en una razón en peso CIT:MIT de 3:1), en relación con el peso total de la solución. Se introdujo BM2 y AMP en muestras de 50 g de cada una de las pastas aguadas indicadas en la Tabla 4 en las cantidades indicadas (expresadas en ppm basadas en el peso de la fase acuosa en la pasta aguada). Se preparó una referencia de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de AMP. Se prepararon referencias de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de AMP y en ausencia de AMP y BM2.

- 20 Las muestras de pasta aguada fueron inoculadas después con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenía predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri*. Cada una de las muestras fue incubada a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) fue sembrada en placas de agar para recuentos (PCA). Estas placas fueron incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

Tabla 4

Prueba	Inversión (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM2 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
24	CO	GNCCS1	--	--	1x10 ⁶
25	CO	GNCCS1	351	--	1x10 ⁶
26	CO	GNCCS1	750	--	1x10 ²
27	IN	GNCCS1	351	600	1x10 ²
28	IN	GNCCS1	234	600	1x10 ²
29	IN	GNCCS1	156	600	1x10 ²
30	IN	GNCCS1	105	600	1x10 ²
31	IN	GNCCS1	300	750	1x10 ²
32	IN	GNCCS1	201	750	1x10 ²
33	IN	GNCCS1	132	750	1x10 ²
34	IN	GNCCS1	90	750	1x10 ²

5 Paralelamente, se determinó que la concentración mínima inhibidora (CMI), es decir, la concentración más baja necesaria para reducir el RVT al orden de 10² cfu/ml, de BM2 en la misma pasta aguada, era de 750 ppm basada en el peso de la fase acuosa.

Los resultados de la tabla anterior confirman que AMP mejora la función biocida de BM2, permitiendo que BM2 sea empleado en cantidades muy inferiores a su CMI. Además, el aumento de la cantidad de AMP permitió que la cantidad de BM2 fuera reducida aún más en relación con su CMI.

Mezcla de biocida liberador de aldehído y biocida de isotiazolina (BM2)

10 BM2 y AMP fueron introducidos en muestras de 50 g de cada una de las pastas aguadas indicadas en la Tabla 5 en las cantidades indicadas (expresadas en ppm basadas en el peso de la fase acuosa en la pasta aguada). Se preparó una referencia de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de AMP. Se preparó referencias de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de AMP y en ausencia de AMP y BM2.

15 Las muestras de pasta aguada fueron inoculadas después con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenía predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri* que son resistentes a BM2. Cada una de las muestras fue incubada a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) fue sembrada en placas de agar para recuentos (PCA). Estas placas fueron incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

Tabla 5

Prueba	Inversión (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM2 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
35	CO	GNCCS1	--	--	1x10 ⁶
36	CO	GNCCS1	750	--	1x10 ⁶
37	IN	GNCCS1	399	750	1x10 ²
38	IN	GNCCS1	267	750	1x10 ²
39	IN	GNCCS1	177	750	1x10 ²
40	IN	GNCCS1	120	750	1x10 ²

Los resultados de la anterior prueba 36 dan fe de la resistencia a BM1 de las bacterias empleadas.

5 Paralelamente, se determinó que la concentración mínima inhibidora (CMI), es decir, la concentración más baja necesaria para reducir el RVT al orden de 10^2 cfu/ml, de BM2 en la misma pasta aguada, era de 750 ppm basada en el peso de la fase acuosa.

Los resultados de la tabla anterior confirman que AMP mejora la función biocida de BM2, permitiendo que BM2 sea empleado en cantidades muy inferiores a su CMI. Además, el aumento de la cantidad de AMP permitió que la cantidad de BM2 fuera reducida aún más en relación con su CMI.

10 Para comparar el comportamiento de una alcanolamina primaria que contiene dialcohol en lugar de la alcanolamina primaria de monoalcohol, se repitió una selección de las pruebas anteriores implementando 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol (AEPD).

Tabla 6

Prueba	Invencción (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM2 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	AEPD (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
36	CO	GNCCS1	750	--	--	1×10^6
41	CO	GNCCS1	750	--	1 350	1×10^5
37	IN	GNCCS1	399	750	--	1×10^2

15 Los resultados anteriores demuestran claramente que sólo el mejorador biocida de acuerdo con la invención provee la mejora necesaria.

Ejemplo 3: Actividad biocida en caldo LB

Se realizó una comparación para determinar la eficacia de una combinación identificada como eficaz en una preparación mineral anterior que contenía carbonato de calcio natural molido, en caldo nutriente de Luria-Bertani con un pH de 7,2.

20 Esta caldo fue inoculado con 2% de un cultivo durante la noche de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenía predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri* que son resistentes a BM2, junto con las cantidades de AMP y BM2 indicadas en la tabla siguiente. Después de 24 horas, se sembraron 100 µl de una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) en una placa de agar para recuentos (PCA). Esta placa fue incubada a 30°C y analizada después de 5 días.

25 Tabla 7

Prueba	Invencción (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada o matriz	BM2 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
42	CO	Caldo de LB	300	750	1×10^6
31	IN	GNCC1	300	750	1×10^2

La tabla anterior muestra que los resultados obtenidos en placas de caldo nutriente LB no son transferibles a pastas aguadas minerales.

Ejemplo 4: Actividad biocida en filtrado de GNCCS1

30 Se realizó una comparación para determinar la eficacia de una combinación identificada como eficaz en una preparación mineral anterior que contenía carbonato de calcio natural molido, en el filtrado de esa misma preparación mineral que contenía carbonato de calcio natural molido.

Se filtró GNCCS1 en dos pasos para formar el filtrado de GNCCS1: se extrajo la fase líquida de la pasta aguada por filtrado a presión (filtro prensa serie 300 de Fann Instruments, papel de filtro endurecido especial 3.500, retención 2–5 mm, 6 bar) y fue hecha pasar después a través de un filtro para jeringa (Minisart RC) de tamaño de poro de 0,2 mm Sartorius (Dietikon, Suiza).

- 5 Se introdujo BM2 y AMP en una muestra de 50 g del filtrado en las cantidades indicadas en la Tabla 8 (expresadas en ppm basadas en el peso de la fase acuosa).

- 10 La muestra de filtrado fue inoculada después con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenían predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri* que son resistentes a BM2. La muestra fue incubada a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) fue sembrada en placas de agar para recuentos (PCA). La placa fue incubada a 30°C y analizada después de 5 días.

Tabla 8

Prueba	Invención (IN) Comparación (CO)	Medio matriz	BM2 (ppm en fase acuosa)	AMP (ppm en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
43	CO	Filtrado de GNCCS1	300	750	1x10 ⁶
31	IN	GNCCS1	300	750	1x10 ²

- 15 Los resultados muestran que, notablemente, la mejora de biocida no se observa en ausencia de material sólido de GNCC.

Ejemplo 5: Actividad biocida en pasta aguada

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

- 20 La mezcla de biocida 1 (BM1) es una solución acuosa que contiene 24% en peso de GDA y 1,5% en peso de una combinación de CIT y MIT (en una razón en peso CIT:MIT de 3:1), en relación con el peso total de la solución. Se introdujo BM1 y 2-aminoetanol (una monoetanolamina, designada de aquí en adelante "MEA") en muestras de 50 g de cada una de las pastas aguadas indicadas en la Tabla 9 en las cantidades indicadas (expresadas en ppm del contenido activo, basadas en el peso de la fase acuosa en la pasta aguada). Se prepararon referencias de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de MEA y en ausencia de MEA y BM1.

- 25 Las muestras de pasta aguada fueron inoculadas después con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenía predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri* que son resistentes a BM1. Cada una de las muestras fue incubada a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) fue sembrada en placas de agar para recuentos (PCA). Estas placas fueron incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.

- 30 La prueba 48 más abajo representa la misma pasta aguada que la prueba 47, pero después de una segunda inoculación de 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas*.

Tabla 9

Prueba	Invención (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM1 (ppm activa en fase acuosa)	MEA (ppm activa en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
44	CO	GNCCS1	--	--	>10 ⁴
45	CO	GNCCS1	--	675	>10 ⁴
46	CO	GNCCS1	1 350	--	>10 ⁴
47	IN	GNCCS1	675	675	<100
48	IN	GNCCS1	675	675	<100

Los resultados de la tabla anterior confirman que MEA mejora la función biocida de BM1, permitiendo que BM1 sea empleado en cantidades inferiores a su CMI.

Mezcla de biocida liberador de aldehído y biocida de isotiazolina (BM2)

- 5 La mezcla de biocida 2 (BM2) es una solución acuosa que contiene 85% en peso de EGHF y 1,5% en peso de una combinación de CIT y MIT (en una razón en peso CIT:MIT de 3:1), en relación con el peso total de la solución. Se introdujeron BM2 y MEA en muestras de 50 g de cada una de las pastas aguadas indicadas en la Tabla 10 en las cantidades indicadas (expresadas en ppm del contenido activo basadas en el peso de la fase acuosa en la pasta aguada). Se preparó una referencia de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de MEA. Se prepararon referencias de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de MEA y en ausencia de MEA y BM2.
- 10 Las muestras de pasta aguada fueron inoculadas después con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenía predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri* que son resistentes a BM2. Cada una de las muestras fue incubada a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) fue sembrada en placas de agar para recuentos (PCA). Estas placas fueron incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.
- 15 La prueba 53 más abajo representa la misma pasta aguada que la prueba 52, pero después de una segunda inoculación de 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas*. La prueba 54 más abajo representa la misma pasta aguada que la prueba 52, pero después de dos inoculaciones adicionales cada una de 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas*.

Tabla 10

Prueba	Invención (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM2 (ppm activa en fase acuosa)	MEA (ppm activa en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
49	CO	GNCCS1	--	--	>10 ⁴
50	CO	GNCCS1	--	675	>10 ⁴
51	CO	GNCCS1	750	--	>10 ⁴
Prueba	Invención (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	BM2 (ppm activa en fase acuosa)	MEA (ppm activa en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
52	IN	GNCCS1	675	675	<100
53	IN	GNCCS1	600	675	<100
54	IN	GNCCS1	600	675	<100

- 20 Los resultados de la tabla anterior confirman que MEA mejora la función biocida de BM2, permitiendo que BM2 sea empleado en cantidades inferiores a su CMI.

Ortofenilfenol (OPP)

- 25 Se introdujeron OPP, en la forma de una solución acuosa que tenía una concentración de 45%, y MEA en muestras de 50 g de cada una de las pastas aguadas indicadas en la Tabla 11 en las cantidades indicadas (expresadas en ppm del contenido activo basadas en el peso de la fase acuosa en la pasta aguada). Se preparó una referencia de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de MEA. Se prepararon referencias de acuerdo con el mismo protocolo pero en ausencia de MEA y en ausencia de MEA y OPP.
- 30 Las muestras de pasta aguada fueron inoculadas después con 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas* que contenía predominantemente *Pseudomonas putida* y *Pseudomonas stutzeri* que son resistentes a OPP. Cada una de las muestras fue incubada a 30°C durante 72 horas. Después de eso, una dilución de 1:10 en solución salina tamponada con fosfato (PBS) fue sembrada en placas de agar para recuentos (PCA). Estas placas fueron incubadas a 30°C y analizadas después de 5 días.
- 35 La prueba 59 más abajo representa la misma pasta aguada que la prueba 58, pero después de una segunda inoculación de 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas*. La prueba 60 más abajo representa la misma pasta aguada que la prueba 58, pero después de dos inoculaciones adicionales cada una de 1 ml de una mezcla de especies de *Pseudomonas*.

Tabla 11

Prueba	Inversión (IN) Comparación (CO)	Pasta aguada	OPP (ppm activa en fase acuosa)	MEA (ppm activa en fase acuosa)	RVT (cfu/ml)
55	CO	GNCCS1	--	--	$>10^4$
56	CO	GNCCS1	--	675	$>10^4$
57	CO	GNCC1	750	--	$>10^4$
58	IN	GNCCS1	375	675	<100
59	IN	GNCCS1	375	675	<100
60	IN	GNCCS1	375	675	<100

Los resultados de la tabla anterior confirman que MEA mejora la función biocida de OPP.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir y/o mantener el recuento viable total de bacterias en una preparación mineral acuosa que comprende un paso de:
- (a) agregar por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o liberador de aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina a dicha preparación mineral acuosa, **caracterizado porque:**
- 5 - dicho mineral comprende por lo menos uno de los siguientes: un carbonato de calcio natural molido, un carbonato de calcio precipitado, una dolomita, un carbonato de calcio de superficie modificada, o una mezcla de estos;
- dicho procedimiento comprende un paso (b), el cual puede ser simultáneo y/o distinto en relación con el paso (a), de agregar por lo menos una alcanolamina primaria de monoalcohol a dicha preparación mineral acuosa;
- 10 - dicho(s) biocida(s) se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad correspondiente a desde 90 hasta 1350 ppm basada en el peso de la fase acuosa de dicha preparación acuosa; y
- dicha(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol se agrega(n) a dicha preparación acuosa en una cantidad correspondiente a desde 600 hasta 1200 ppm basada en el peso de la fase acuosa de dicha preparación acuosa.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho(s) biocida(s) que contiene(n) aldehído y/o liberador de aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina se agrega(n) a la preparación acuosa en una cantidad total de desde 100 ppm hasta 1000 ppm, y preferentemente en una cantidad desde 150 ppm hasta 800 ppm, calculada en relación con el agua en la preparación.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho biocida a base de aldehído es seleccionado del grupo que consta de formaldehído, acetaldehído, glioxal, succinaldehído, glutaraldehído, 2-propenal, dialdehído ftálico y mezclas de estos y preferentemente es formaldehído, glutaraldehído y mezclas de estos y/o caracterizado porque dichos biocidas liberadores de aldehído son seleccionados del grupo que consta de biocidas liberadores de formaldehído, biocidas liberadores de acetaldehído, biocidas liberadores de succinaldehído, biocidas liberadores de 2-propenal y mezclas de estos, en donde dichos biocidas liberadores de aldehído son seleccionados preferentemente del grupo que consta de bencilalcoholmono(poli)-hemiformal, etilenglicolhemiformal (EGHF), [1,2-etanodiilbis(oxi)]-bis-metanol, tetrahidro-1,3,4,6-tetrakis(hidroxilmetil)imidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona (conocido comúnmente también como TetraMetilolAcetilenDiurea TMAD) y mezclas de estos.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho biocida fenólico es ortofenilfenol (OPP), y/o caracterizado porque dicho biocida de isotiazolina es seleccionado del grupo que consta de 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT), 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 1,2-bencisotiazolin-3-ona (BIT), y mezclas de estos.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho biocida liberador de aldehído y/o a base de aldehído es usado junto con biocidas seleccionados del grupo que consta de 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT), 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT) y mezclas de estos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, 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 etilenglicolhemiformal, 5-cloro-2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (CIT) y 2-metil-2H-isotiazolin-3-ona (MIT).
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho mineral comprende uno o más de: carbonato de calcio natural molido, carbonato de calcio precipitado, dolomita y carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie, y uno o más de los siguientes: caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, talco, sulfato de calcio, cuarzo, atapulgita, montmorillonita, tierra de diatomea, sílice dividida finamente, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicatos tales como silicato de aluminio, piedra pómez y sepiolita, en donde dicho carbonato de calcio natural molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie está presente preferentemente en una cantidad mayor que o igual a 50% en peso, más preferentemente mayor que o igual a 60% en peso, aún más preferentemente mayor que o igual a 70% en peso, aún más preferentemente mayor que o igual a 80% en peso, y en la forma más preferida mayor que o igual a 90% en peso, en relación con el peso total de los sólidos minerales.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho mineral consta esencialmente sólo de carbonato de calcio natural molido, carbonato de calcio precipitado, dolomita, carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie o mezclas de estos, y preferentemente consta esencialmente sólo de carbonato de calcio natural molido.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha preparación mineral acuosa tiene un contenido de sólidos desde 40 a 82% en peso, preferentemente desde 50 a 80% en peso, y aún más preferentemente desde 60 a 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 alcanolamina primaria de monoalcohol.

10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicha preparación de mineral acuoso es dispersada, preferentemente con un agente de dispersión formado de monómeros y/o comonómeros seleccionados del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido de anhídrido maleico, ácido isocrotónico, ácido aconítico (cis o trans), ácido mesacónico, ácido sinapínico, ácido undecilénico, ácido angélico, ácido canélico, ácido hidroxiaacrílico, acroleína, acrilamida, acrilonitrilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, etileno, propileno, isobutileno, diisobutileno, acetato de vinilo, estireno, α -metil estireno, metil vinil cetona, los ésteres de ácidos acrílico y metacrílico y mezclas de estos, en donde se prefiere poli(ácido acrílico) y/o poli(ácido metacrílico) como agente dispersante.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en el caso en donde dicho biocida es un biocida a base de aldehído, se agrega dicha alcanolamina primaria de monoalcohol en una cantidad tal que la razón en peso de biocida: alcanolamina primaria de monoalcohol es de desde 1:4 a 1:1, o caracterizado porque en el caso en donde dicho biocida es un biocida fenólico, se agrega dicha alcanolamina primaria de monoalcohol en una cantidad tal que la razón en peso de biocida:alcanolamina primaria de monoalcohol es de desde 1:4 a 1:2.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho(s) biocida(s) y dicha alcanolamina primaria de monoalcohol se agrega(n) separadamente a la preparación acuosa, en donde toda dicha alcanolamina primaria de monoalcohol se agrega preferentemente antes de cualquiera de dicho(s) biocida(s).
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque antes de la adición de cualquiera de dicha alcanolamina primaria de monoalcohol o dicho biocida, dicha preparación acuosa contiene bacterias seleccionadas del grupo que consta de *Thermus sp.*, *Propionibacterium sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Panninobacter sp.*, *Caulobacter sp.*, *Brevundimonas sp.*, *Asticcacaulis sp.*, *Sphingomonas sp.*, *Rhizobium sp.*, *Ensifer sp.*, *Bradyrhizobium sp.*, *Tepidimonas sp.*, *Tepidicella sp.*, *Aquabacterium sp.*, *Pelomonas sp.*, *Alcaligenis sp.*, *Achromobacter sp.*, *Ralstonia sp.*, *Limnobacter sp.*, *Massilia sp.*, *Hydrogenophaga sp.*, *Acidovorax sp.*, *Curvibacter sp.*, *Delftia sp.*, *Rhodoferax sp.*, *Alishewanella sp.*, *Stenotrophomonas sp.*, *Dokdonella sp.*, *Methylosinus sp.*, *Hyphomicrobium sp.*, *Methylosulfomonas sp.*, *Methylobacteria sp.*, *Pseudomonas sp.* y mezclas de estas, y más preferentemente contiene bacterias seleccionadas del grupo que consta de *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas alcaligenes*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas entomophila*, *Pseudomonas syringae*, *Methylobacterium extorquens*, *Methylobacterium radiotolerans*, *Methylobacterium dicloromethanicum*, *Methylobacterium organophilum*, *Hyphomicrobium zavarzini* y mezclas de estas.
- 20 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque todas o parte de dichas bacterias son resistentes, tolerantes a dichos biocidas y/o los degradan en ausencia de dicha alcanolamina primaria de monoalcohol.
- 25 15. Uso por lo menos de una alcanolamina primaria de monoalcohol como un compuesto mejorador de la actividad biocida en una preparación mineral que contiene un carbonato de calcio natural molido acuoso y/o carbonato de calcio precipitado y/o dolomita y/o carbonato de calcio que ha sido hecho reaccionar en la superficie que comprende por lo menos un biocida que contiene aldehído y/o liberador de aldehído y/o fenólico y/o de isotiazolina, en donde la cantidad total de dicho(s) biocida(s) en la preparación acuosa es de desde 90 ppm hasta 1350 ppm, calculada en relación con el peso de la fase acuosa de dicha preparación, y la cantidad total de dicha(s) alcanolamina(s) primaria(s) de monoalcohol en la preparación acuosa es de desde 600 ppm hasta 1200 ppm, calculada en relación con el peso de la fase acuosa de dicha preparación, en el que la al menos una alcanolamina primaria de monoalcohol es seleccionada de 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-aminoetanol y mezclas de estos.
- 30 35 40