

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 894 685**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/02** (2006.01)

**C11D 3/12** (2006.01)

**C11D 3/386** (2006.01)

**C11D 3/39** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2014 PCT/GB2014/052434**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2015 WO15022502**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2014 E 14750798 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.09.2021 EP 3033409**

54 Título: **Composición**

30 Prioridad:

**16.08.2013 EP 13180686**

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

**15.02.2022**

73 Titular/es:

**CATEXEL TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)  
4th Floor Imperial House, 8 Kean Street  
London WC2B 4AS, GB**

72 Inventor/es:

**GAULARD, FABIEN PIERRE GUY;  
MAAIJEN, KARIN y  
HAGE, RONALD**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 894 685 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición

5 **Campo**

La presente invención se refiere a formulaciones blanqueadoras que comprenden catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición, formulaciones que comprenden adicionalmente partículas recubiertas que tienen núcleos fundibles que comprenden un material de soporte sólido inorgánico y/o una enzima catalasa. También se describen en el presente documento las partículas recubiertas *per se*. La invención también se refiere al usos en métodos de blanqueo de las formulaciones blanqueadoras y de las partículas recubiertas descritas en el presente documento.

15 **Antecedentes**

Se ha estudiado una amplia variedad de catalizadores de blanqueo a base de iones de metales de transición, que mejoran la actividad blanqueadora de manchas en formulaciones de detergentes mediante peróxido de hidrógeno, perácidos e incluso oxígeno. Por ejemplo, los catalizadores de manganeso dinuclear basados en catalizadores con ligandos de triazacilononano son conocidos por ser catalizadores particularmente activos para el blanqueo de manchas en productos detergentes para lavado de ropa y en productos para lavado de vajilla a máquina y para el tratamiento de sustratos celulósicos presentes en, por ejemplo, pulpa de madera o algodón crudo (véase, por ejemplo, el documento EP 0 458 397 A2 (Unilever NV y Unilever plc) y el documento WO 2006/125517 A1 (Unilever pic *et al.*)).

La mayor parte de la atención se ha dirigido al uso de catalizadores de blanqueo que contienen manganeso e iones de hierro en los productos de limpieza de ropa, aunque los catalizadores también se han investigado en el contexto de productos para lavavajillas automáticos. Los complejos de hierro que contienen ligandos pentadentados son eficaces para blanquear las manchas sin el uso de peróxido de hidrógeno o perácido en las formulaciones de detergente. Para obtener una descripción más completa de las diferentes clases de catalizadores de blanqueo desarrollados y estudiados, se hace referencia a R Hage y A Lienke (Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 45, 206-222 (2006)).

Se sabe que las sales de manganeso y varios complejos de manganeso tienden a dañar los materiales que contienen celulosa (celulósicos) a ciertas temperaturas, particularmente junto con peróxido de hidrógeno a pH alto. La extensión y el perfil de daños dependen, en parte, del catalizador empleado, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 2001/0025695 A1 (Patt *et al.*). En esta publicación, hay una descripción de una reducción mucho mayor en la viscosidad de la celulosa de la pulpa de madera cuando la pulpa se trató a altas temperaturas utilizando un catalizador de manganeso dinuclear con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me<sub>3</sub>TACN) que cuando se utilizó un catalizador de manganeso dinuclear similar basado en un ligando con puente de etileno (1,2-bis (4,7-dimetil-1,4,7-triazacilonon-1-il)etano) (Me<sub>4</sub>DTNE).

En el documento WO 01/64827 A1 (Unilever plc *et al.*), se describe el uso de enzimas catalasa o imitaciones de las mismas para descomponer el peróxido de hidrógeno que está inicialmente presente en un medio blanqueador, para aumentar la cantidad de un complejo que contiene iones de metal de transición disponible para blanquear con oxígeno. Por separado, en la misma publicación se describe la liberación programada de una especie blanqueadora o fuente de la misma o una enzima contenida en forma de granulado. Los auxiliares de granulación descritos incluyen una amplia variedad de materiales que incluyen talco y arcillas. No hay ninguna enseñanza o sugerencia en esta publicación de que cualquiera de los auxiliares de granulación descritos, mucho menos talco o arcillas, pudieran inactivar una especie blanqueadora o una fuente de la misma o una enzima contenida en forma de granulado con tal auxiliar de granulación.

Los documentos EP 0 710 713 A2 y EP 0 710 714 (ambos de The Proctor & Gamble Company), describen el uso de compuestos minerales de arcilla y silicatos en capas cristalinos, respectivamente, con el fin de reducir el problema del daño de la tela, particularmente de la decoloración del color de la tela, con el fin de abordar el doble desafío de formular un producto que maximice la eliminación de manchas/suciedad con lejía que minimice la aparición de daños no deseados en la tela.

Se sabe que los materiales de soporte sólidos inorgánicos, tales como arcillas, pueden adsorber complejos metal-ligando e iones metálicos a través de mecanismos de intercambio catiónico. Un ejemplo de adsorción de complejos de manganeso que contienen ligandos *N,N'*-bis (salicilideno)-etilendiamina (salen) está descrito por J M Fraile *et al.* (J. Molec. Catal., 136, 47-57 (1998)). S Dick y A Weiss describen la adsorción de un compuesto de hierro dinuclear en arcillas (Clay Material., 33, 35-42 (1998)). También se ha informado que otros complejos metálicos se unen a arcillas, por ejemplo, un complejo de rutenio para lograr la catálisis de oxidación (véase R Ramaraj *et al.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 83, 1539-1551 (1987)). Además, así como la posibilidad de eliminar iones metálicos utilizando varias arcillas, también se sabe que otros materiales de soporte sólidos inorgánicos, incluido el negro de humo, adsorben complejos metálicos de manera eficiente (para un ejemplo de negro de humo en este contexto, véase, por ejemplo, H Alt *et al.* (J. Catal., 28, 8-19 (1973))).

Mientras que los catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición tienen gran utilidad para efectuar el blanqueo de diversos sustratos, en particular sustratos celulósicos, la propensión concomitante a causar daño a ciertas combinaciones de pH, temperatura y el entorno oxidante pueden ser problemáticos. Se pretende que la presente invención resuelva este problema.

5

## Sumario

Para intentar permitir que los catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición se utilicen más ampliamente, los inventores han descubierto que el daño a los sustratos causado por el uso de catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición en las oxidaciones puede mejorarse de manera controlada efectuando una liberación controlada de compuestos que inactivan o disminuyen la actividad de dichos catalizadores hacia la degradación del sustrato a una temperatura o intervalo de temperatura predeterminados. Dado que tal daño puede estar mediado por la presencia de peróxido de hidrógeno, los inventores han descubierto que la liberación de sustancias que adsorben los catalizadores de blanqueo y/o que degradan el peróxido de hidrógeno, provocada por la temperatura puede utilizarse para mejorar el daño indeseable de los sustratos sometidos a reacciones de blanqueo catalítico.

10

15

Vista desde un primer aspecto, por lo tanto, la invención proporciona una formulación blanqueadora que comprende una o más partículas y, por separado a las partículas, un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición, comprendiendo las partículas:

20

25

(i) un núcleo que comprende un material de soporte sólido inorgánico seleccionado del grupo que consiste en arcillas, silicatos de aluminio, silicatos, sílices, negro de humo y carbón activado o una enzima catalasa o una imitación de los mismos; y una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 % en peso de un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición, siendo la cantidad de catalizador con respecto al peso del núcleo; y

(ii) un recubrimiento que encapsula el núcleo, que comprende un material que se funde a una temperatura de entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 90 °C,

30

con la condición de que, cuando el material de soporte sólido inorgánico es talco o arcilla, el núcleo no comprende un compuesto peroxi o una fuente del mismo o una enzima catalasa o una imitación de la misma.

También se describe en el presente documento una partícula como se define de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

35

Vista desde un segundo aspecto, la invención proporciona un método que comprende poner en contacto un sustrato con agua y una formulación blanqueadora, comprendiendo la formulación blanqueadora una o más partículas y, por separado a las partículas, un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición, comprendiendo las partículas:

40

(i) un núcleo que comprende un material de soporte sólido inorgánico seleccionado del grupo que consiste en arcillas, silicatos de aluminio, silicatos, sílices, negro de humo y carbón activado o una enzima catalasa o una imitación de los mismos; y una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 % en peso de un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición, siendo la cantidad de catalizador con respecto al peso del núcleo; y

45

(ii) un recubrimiento que encapsula el núcleo, que comprende un material que se funde a una temperatura de entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 90 °C,

caracterizado por que la temperatura de la mezcla resultante del contacto se establece para que no sea más alta que aquella a la que se funde el material de recubrimiento.

50

Vista desde un tercer aspecto, la invención proporciona un método que comprende poner en contacto un sustrato con agua y una formulación de blanqueado del primer aspecto de la invención.

55

Vista desde un cuarto aspecto, la invención proporciona el uso de una partícula definida de acuerdo con el tercer aspecto de la invención para proteger contra daños a un sustrato celulósico en contacto con agua y una formulación blanqueadora que comprende un catalizador blanqueador que contiene iones de metal de transición.

60

Otros aspectos y realizaciones de la invención serán evidentes a partir del análisis que sigue a continuación.

## Descripción detallada

60

Como se ha resumido anteriormente, la presente invención se basa en el hallazgo de que la liberación de sustancias que adsorben catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición y/o que degradan el peróxido de hidrógeno que se encuentra en medios líquidos (generalmente acuosos) en los que se pueden usar oxidaciones catalizadas por tales catalizadores de blanqueo puede mejorar los daños indeseables o el control de defectos sobre

65

la degradación de, sustratos sometidos a reacciones catalíticas de blanqueo.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención, se proporciona una formulación blanqueadora que comprende una o más partículas recubiertas cuyos núcleos comprenden un material de soporte sólido inorgánico y/o una enzima catalasa. El material de soporte sólido inorgánico es adecuado para adsorber un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición. Por separado a las partículas recubiertas, la formulación de blanqueo comprende un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición. Las formulaciones blanqueadoras, tal como las de la invención, son adecuadas para efectuar la oxidación catalítica (por ejemplo, blanqueo) de sustratos, por ejemplo, de acuerdo con los métodos del segundo y tercer aspecto y el uso del cuarto aspecto de la presente invención.

Un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición, que es generalmente, pero no necesariamente, una sal, está presente en las formulaciones blanqueadoras descritas en el presente documento. Este puede catalizar la actividad oxidante de un compuesto peroxi, que pueden incluirse dentro de estas formulaciones blanqueadoras o pueden generarse a partir de tales formulaciones blanqueadoras *in situ*.

Cuando un compuesto peroxi está presente en una formulación blanqueadora descrita en el presente documento, este puede ser, y normalmente es, un compuesto que es peróxido de hidrógeno o es capaz de producir peróxido de hidrógeno en una solución acuosa. El experto en la materia puede determinar sin carga indebida las cantidades adecuadas de compuestos peroxi para incluir en la formulación blanqueadora, aunque las cantidades típicas están comprendidas en el intervalo de 1-35 % en peso, por ejemplo, 5-25 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la formulación blanqueadora. Un experto en la técnica apreciará que se pueden usar cantidades menores que estas de compuestos peroxi cuando la formulación blanqueadora comprende un sistema blanqueador (que se analiza a continuación) que comprende un compuesto peroxi y lo que se denomina un precursor del blanqueador. Por ejemplo, cuando el peróxido de hidrógeno o (más normalmente) fuentes del mismo, tales como las sales de perborato o percarbonato, incluyendo opcionalmente perborato de sodio hidratado y percarbonato de sodio, se utilizan junto con un precursor de blanqueador, por ejemplo, TAED o SNOBS, las formulaciones blanqueadoras pueden comprender de 0,1 % a 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 8 % en peso, del compuesto peroxi.

Las fuentes de peróxido de hidrógeno adecuadas son bien conocidas en la materia. Los ejemplos incluyen peróxidos de metales alcalinos, peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea, y persales inorgánicas, tales como perboratos de metal alcalino, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos. Los compuestos peroxi típicos incluidos dentro de las formulaciones blanqueadoras son peróxido de hidrógeno y persales, por ejemplo, peróxido de hidrógeno y sales de perborato o percarbonato. A menudo, la persal es, opcionalmente, perborato de sodio hidratado (por ejemplo, perborato de sodio monohidratado y perborato de sodio tetrahidratado) y percarbonato de sodio. De acuerdo con realizaciones particulares, las formulaciones blanqueadoras según la invención comprenden perborato de sodio monohidratado o perborato de sodio tetrahidratado. La inclusión del perborato de sodio monohidratado es ventajosa debido a su elevado contenido de oxígeno activo. El uso de percarbonato de sodio también es ventajoso por razones medioambientales y, en consecuencia, se utiliza más ampliamente en formulaciones blanqueadoras.

Como alternativa al uso de persales inorgánicas, también se pueden usar peróxidos orgánicos. Por ejemplo, los alquilhidroxiperóxidos son otra clase de compuestos blanqueadores de peroxi. Los ejemplos de estos materiales incluyen hidropéroxido de cumeno e hidropéroxido de *t*-butilo.

Los peroxiácidos orgánicos también pueden servir como el compuesto peroxi. Estos pueden ser monoperoxiácidos o diperoxiácidos. Los monoperoxiácidos o diperoxiácidos típicos tienen la fórmula general  $\text{HOO}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}-\text{Y}$ , en donde R es un grupo alquilo o alquilo sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, que tiene opcionalmente un enlace interno amida o un grupo fenilo o fenilo sustituido con alquilo  $\text{C}_{1-18}$ ; e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, un grupo imidoaromático o no aromático, un grupo  $\text{COOH}$  o  $(\text{C}=\text{O})\text{OOH}$  o un grupo amonio cuaternario.

Los monoperoxiácidos típicos incluyen ácidos peroxibenzoicos, ácido peroxiláurico, ácido N,N-ftalilaminoperoxicaproico (PAP) y ácido 6-octilamino-6-oxo-peroxihexanoico. Los diperoxiácidos típicos incluyen, por ejemplo: ácido 1,12-diperoxidodecanoico (DPDA) y ácido 1,9-diperoxiázelaico.

Así como con peroxiácidos orgánicos, los peroxiácidos inorgánicos son también adecuados, por ejemplo, monopersulfato de potasio (MPS).

Si se incluyen peroxiácidos orgánicos o inorgánicos en las formulaciones blanqueadoras, la cantidad de estas incorporadas en una formulación blanqueadora estará comprendida, de forma típica, en el intervalo de aproximadamente 2 % a 10 % en peso, preferentemente del 4 al 8 % en peso.

La formulación blanqueadora no tiene que comprender necesariamente un compuesto peroxi, sin embargo: en su lugar, una formulación blanqueadora de la invención puede comprender un sistema blanqueador compuesto por componentes adecuados para la generación de peróxido de hidrógeno *in situ*, pero sin ser ellos mismos compuestos peroxi. Un ejemplo de esto es el uso de una combinación de una enzima alcohol oxidasa  $\text{C}_{1-4}$  y un alcohol  $\text{C}_{1-4}$ , por ejemplo, una combinación de metanol oxidasa y etanol. Dichas combinaciones se describen en el documento WO

95/07972 A1 (Unilever N.V. y Unilever plc).

Con frecuencia, una especie blanqueadora se genera *in situ*. Por ejemplo, los peroxiácidos orgánicos frecuentemente se generan *in situ*, en oposición a incluirse en la formulación blanqueadora, los propios peroxiácidos tienden a ser insuficientemente estables para un almacenamiento prolongado. Por esta razón, las formulaciones blanqueadoras frecuentemente comprenden un sistema blanqueador que comprende una persal (por ejemplo, percarbonato de sodio (opcionalmente hidratado) o percarbonato de sodio), que produce peróxido de hidrógeno en agua; y los denominados precursores de blanqueadores de peroxi que pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno para generar un peroxiácido orgánico.

El experto en la materia está muy familiarizado con el uso de sistemas blanqueadores que comprenden precursores de blanqueadores de peroxi, los precursores de blanqueadores de peroxi son bien conocidos del experto en la materia y se describen en la bibliografía. Por ejemplo, se hace referencia a este respecto a las patentes británicas 836.988, 864.798, 907.356, 1.003.310 y 1.519.351; EP 0 185 522 A, EP 0 174 132 A, EP 0 120 591 A; y las patentes de Estados Unidos N.º 1.246.339, 3.332.882, 4.128.494, 4.412.934 y 4.675.393.

Los precursores de blanqueadores peroxiácidos útiles son los precursores catiónicos de blanqueadores de peroxiácido sustituido con amonio cuaternario descritos en las patentes de Estados Unidos n.º 4.751.015 y 4.397.757; y en los documentos EP 0 284 292 A y EP 0 331 229 A. Los ejemplos de tales precursores de blanqueadores de peroxiácido incluyen cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etil-sodio-4-sulfofenilcarbonato (SPCC) y toluiloxibencenosulfonato de N,N,N-trimetilamonio.

Una clase adicional especial de precursores del blanqueador está formada por los nitrilos catiónicos descritos en los documentos EP 0 303 520 A, EP 0 458.396 A y EP 0 464.880 A. Otras clases de precursores de blanqueadores para su uso en la presente invención se describen en el documento WO 00/15750 A1, por ejemplo, 6-(nonanamidocaproil)oxibencenosulfonato.

Normalmente, los precursores de blanqueadores de peroxi son ésteres, incluidos acilfenolsulfonatos y acilalquilfenolsulfonatos; las acilamidas; y precursores de blanqueadores de peroxi sustituidos con amonio cuaternario, incluidos los nitrilos catiónicos. Los ejemplos de precursores de blanqueadores de peroxiácido típicos (a veces denominados como activadores de los blanqueadores de peroxiácido) son -4-benzoiloxibencenosulfonato de sodio (SBOBS); N,N,N',N'-tetraacetiletlenodiamina (TAED); 1-metil-2-benzoiloxibenceno-4-sulfonato de sodio; 4-metil-3-benzoiloxibenzoato de sodio; toluiloxibencenosulfonato de trimetilamonio; cloruro de 4-sulfofenilcarbonato de sodio (SPCC); nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (SNOBS); sodio, hexanoiloxibencenosulfonato de 3,5,5-trimetilo (STHOBS); y los nitrilos catiónicos sustituidos. Con frecuencia, los compuestos precursores del blanqueador usados son TAED y sales de nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), por ejemplo, la sal sódica SNOBS.

Los compuestos peroxi o los sistemas blanqueadores descritos en el presente documento se pueden estabilizar en la formulación blanqueadora proporcionándoles un recubrimiento de protección, por ejemplo, un recubrimiento que comprende metaborato de sodio y silicato de sodio.

El poder oxidativo del compuesto peroxi presente o generado a partir de la formulación blanqueadora es catalizado por la presencia del catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición que está separado de las partículas recubiertas de las formulaciones blanqueadoras descritas en el presente documento. El entorno oxidativo de un medio acuoso (por ejemplo, agua) con el que se pone en contacto la formulación blanqueadora de la invención se reduce si se libera el contenido de los núcleos de las partículas recubiertas descritas en el presente documento; esto se desencadena cuando su entorno alcanza una temperatura a la que se funden los recubrimientos de las partículas.

Los núcleos de las partículas recubiertas descritas en el presente documento comprenden (i) un material de soporte sólido inorgánico adecuado para adsorber un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición; o (ii) una enzima catalasa o una imitación de la misma. En general, las partículas comprenderán solo uno de estos. Sin embargo, las partículas recubiertas que comprenden tanto un material de soporte sólido inorgánico como una enzima catalasa o una imitación de la misma también están incluidas dentro del alcance de las realizaciones de la presente invención. También se incluyen en los diversos aspectos de la presente invención las realizaciones en las que se proporcionan una pluralidad de partículas, algunas de las cuales comprenden un material de soporte sólido inorgánico y algunas de las cuales comprenden enzima catalasa o una imitación de la misma.

El material de soporte sólido inorgánico es adecuado para adsorber un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, uno de los principales mecanismos de adsorción del catalizador de blanqueo que contiene iones de metales de transición se produce mediante intercambio catiónico entre, por ejemplo, iones de metales alcalinos o alcalinotérreos presentes en el material de soporte inorgánico de los "núcleos" de las partículas recubiertas e iones de metales de transición de catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición catiónicos. La adsorción de esta manera es muy conocida por el experto en la materia, sobre todo porque efectuar la adsorción de esta manera se utiliza para preparar, por ejemplo, catalizadores heterogéneos. Ventajosamente, un material de soporte sólido inorgánico exhibirá una gran área de superficie en

combinación con una gran cantidad de grupos ácidos, ya sea en forma de grupos ácidos *per se* o como sales metálicas de los mismos (por ejemplo, sales de sodio, potasio, calcio o magnesio), para aumentar la capacidad de adsorber catalizadores de blanqueo catiónicos. Por ejemplo, el carbón activado de material altamente poroso se puede usar de acuerdo con la presente invención. Este material de soporte inorgánico se fabrica mediante el tratamiento de varios materiales carbonosos orgánicos, por lo que se produce la oxidación de la superficie. El negro de humo, otro material de soporte inorgánico que tiene un área de superficie alta, también se puede utilizar aunque, a diferencia del carbón activado, generalmente no se oxida en la superficie.

Debe entenderse que el material de soporte sólido inorgánico es adecuado para adsorber catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición en, por ejemplo, como pueden incluirse en las formulaciones blanqueadoras o usarse de acuerdo con la invención, pero se separan de las partículas recubiertas del mismo. Sin embargo, como se conoce, pueden formarse otras especies a partir de los catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición iniciales incluidos en tales formulaciones de blanqueo y estas otras especies pueden igualmente adsorberse. Por ejemplo, como se analiza en B C Gilbert *et al.* (Org. Biomol. Chem., 2, 1176-1180 (2004)), las especies de Mn-Me<sup>3</sup>-TACN dinucleares y el peróxido de hidrógeno pueden reaccionar con sustratos para producir especies catiónicas mononucleares de Mn-Me<sup>3</sup>-TACN. Dichas especies también pueden adsorberse sobre los materiales de soporte sólidos inorgánicos descritos en el presente documento.

El material de soporte sólido inorgánico es o comprende una arcilla, un silicato de aluminio (por ejemplo, una zeolita), un silicato, una sílice, carbón activado o negro de humo. Más de una de estas clases de materiales y/o más de un compuesto dentro de cualquier clase dada pueden estar comprendidos dentro de los núcleos de las partículas recubiertas descritas en el presente documento. En general, sin embargo, se utilizará un solo tipo de material.

Para evitar ambigüedades, en el presente documento se adopta la terminología recomendada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) para la descripción del carbono como sólido (véase Pure & Appl. Chem., 67(3), 473-506 (1995)) con respecto a las definiciones de negro de humo y carbón activado. En particular, la IUPAC define el negro de humo como un material de carbono coloidal fabricado industrialmente en forma de esferas y de sus agregados fusionados con tamaños inferiores a 1.000 nm; fabricados, en condiciones controladas, por descomposición térmica o combustión incompleta de compuestos de hidrógeno y carbono; y que tienen una morfología bien definida con un contenido mínimo de alquitranes u otros materiales extraños. La IUPAC define el carbón activado como un material de carbón poroso, un alquitrán que ha sido sometido a reacciones con gases, a veces con la adición de productos químicos antes, durante o después de la carbonización para aumentar sus propiedades de absorción.

Una descripción ampliada de los materiales de arcillas, sílice, silicato y zeolita se pueden encontrar en, por ejemplo, Chemistry of the Elements, de NN Greenwood and A Earnshaw (Pergamon Press, 1984, Oxford, Reino Unido)). A continuación se ofrece un análisis más breve de estos.

Puede usarse material que contiene sílice como material de soporte sólido inorgánico. Entre los materiales a base de sílice destaca el gel de sílice, que es una forma amorfa de SiO<sub>2</sub>. Preparados mediante acidificación de soluciones acuosas de silicato de sodio, los geles de sílice tienen una estructura muy porosa. Los geles de sílice son bien conocidos por tener una gran superficie y capacidad de adsorción, incluso para catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición. Los ejemplos disponibles comercialmente no limitantes incluyen los suministrados por PQ Corporation (por ejemplo, Gasil 23D y Neosyl TS) y Evonik (por ejemplo, Aerosil 200, Aerosil 380, Aeroperl 300/30).

Los silicatos están ampliamente disponibles comercialmente, ya que en la Tierra hay disponibilidad de una gran cantidad de silicatos minerales. Por tanto, muchos silicatos comercialmente disponibles son de origen natural, aunque el experto en la técnica puede preparar silicatos sintéticos (es decir, hechos por el hombre) sin excesiva experimentación, por ejemplo, calcinando un óxido adecuado con sílice a temperatura elevada.

En el presente documento, por silicato se entiende, como es conocido en la técnica, un anión que consiste en uno o más tetraedros de SiO<sub>4</sub> o, excepcionalmente, octaedros de SiO<sub>6</sub>. Se entenderá que el término "silicato" no incluye silicatos de aluminio (es decir, aluminosilicatos) o sílice (por ejemplo, geles o hidrogeles de sílice). En principio, cualquier silicato que contenga cationes que se intercambien por otros cationes puede usarse de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos comerciales no limitantes incluyen los disponibles comercialmente en PQ Corporation (por ejemplo, Microcal ET) y Evonik (por ejemplo, Ultrasil 880 y Ultrasil AS7).

La familia de silicatos de aluminio tiene una estructura tridimensional y, además de zeolitas, también abarca feldspatos y ultramarinos. De acuerdo con la presente invención, cuando el material de soporte sólido inorgánico es un silicato de aluminio, este es normalmente una zeolita. El uso de zeolitas es ventajoso, ya que tienen una estructura particularmente abierta y, por lo tanto, son particularmente adecuadas para el intercambio de cationes. Si bien muchas zeolitas son capaces de unirse a pequeños cationes, tales como Ca<sup>2+</sup>, varias zeolitas, tal como zeolita X, tienen poros grandes y también pueden unirse a moléculas catiónicas más grandes. Los ejemplos comerciales no limitantes de zeolitas útiles de acuerdo con la presente invención incluyen las suministradas por PQ Corporation (tales como Doucil 4A, 24A y MAP), Tricat (zeolitas ZSM y 13X) y FMC Foret (zeolita A4).

De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, el material de soporte sólido inorgánico de las partículas recubiertas descritas en el presente documento es una arcilla. Como se sabe, los minerales de arcilla a menudo se definen como silicatos en capas (filosilicatos) que contienen aluminio hidratado (es decir, hidratados) divididos en varias clases diferentes, aunque generalmente se consideran otros filosilicatos, en particular filosilicatos a base de magnesio, tal como la hectorita de arcilla esmectita, y en el presente documento se debe considerar que son arcillas.

Las arcillas comprenden capas de tetraedros hexagonales de  $\text{SiO}_4$  que comparten tres de sus cuatro átomos de oxígeno con tetraedros adyacentes, por lo que para formar una matriz hexagonal extendida, a menudo se refiere a una hoja tetraédrica. Los cuartos átomos de oxígeno de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  en las arcillas están dispuestos cada uno en la misma cara de la matriz hexagonal. Estos "cuartos átomos de oxígeno" de las hojas tetraédricas de las arcillas forman parte de otro tipo de hoja dentro de las arcillas, la llamada hoja octaédrica, que comprende iones de aluminio o magnesio coordinados octaédricamente, es decir, que están coordinados por seis átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno adicionales (distintos de los proporcionados por los átomos de oxígeno de la hoja tetraédrica), son proporcionados por grupos hidroxilo.

La forma en que las hojas tetraédricas y octaédricas están dispuestas en capas define, en parte, diferentes clases de arcilla. Las arcillas que tienen capas que comprenden una hoja tetraédrica y una hoja octaédrica se conocen como arcillas 1:1; las arcillas 2:1 tienen capas que comprenden dos hojas tetraédricas y una hoja octaédrica, con los "cuartos átomos de oxígeno" de las dos hojas tetraédricas enfrentadas.

Se puede considerar que los iones de magnesio o aluminio octaédricamente coordinados en las arcillas están dentro de una red cristalina. El desarrollo de cargas en las arcillas surge principalmente de la sustitución isomorfa de los iones de estas redes cristalinas, por ejemplo, cuando una proporción de iones de aluminio se sustituye por iones de magnesio o una proporción de iones de magnesio se sustituye por iones de litio. Tal sustitución isomorfa conduce al desarrollo de carga negativa dentro de las hojas de arcillas. Dicha carga se equilibra con la presencia de cationes que se encuentran entre las capas dentro de las arcillas. Estos cationes entre capas son normalmente iones de metales alcalinos o alcalinotérreos.

Entre las diversas clases de arcilla se destacan las esmectitas, cuyos miembros se hinchan cuando se sumergen en agua y se caracterizan además por capacidades de intercambio catiónico muy altas. Los ejemplos de esmectitas incluyen montmorillonita, hectorita, saponita y vermiculita. Las esmectitas son arcillas 2:1.

La montmorillonita es el componente principal de la bentonita, una arcilla esmectita a base de aluminio de origen natural con sustitución de iones de magnesio isomorfa y cationes intercalares. La constitución de la bentonita varía dependiendo, entre otros factores, de la proporción relativa de estos cationes intercalares, normalmente sodio y calcio, y la bentonita a menudo se conoce como montmorillonita de sodio, incluidos en algunos textos estándar de química inorgánica (por ejemplo, *Chemistry of the Elements* (véase en lo que antecede)). La montmorillonita de calcio dominante (a veces denominada bentonita de calcio) se puede convertir al menos parcialmente en bentonita (es decir, montmorillonita de sodio) mediante el tratamiento de la montmorillonita húmeda con una sal de sodio soluble, un proceso descubierto originalmente en la década de 1930 (véase, por ejemplo, las patentes británicas n.º 447.710 y 458.240). Como se utiliza en el presente documento, a menos que el contexto dicte expresamente lo contrario, la bentonita se utiliza para indicar montmorillonita en la que sus cationes intercalares comprenden al menos aproximadamente un 5 % en moles de iones de sodio, por ejemplo, entre aproximadamente un 5 y aproximadamente un 80 % en moles de iones sodio.

Las arcillas abundan en la Tierra, es decir, están disponibles de forma natural. Sin embargo, dado que las arcillas naturales poseen impurezas inevitables, las arcillas sintéticas y las arcillas naturales modificadas también están disponibles comercialmente, por ejemplo, hectorita sintética, o puede prepararse sin una carga excesiva de acuerdo con los conocimientos de los expertos en la técnica. La hectorita sintética disponible comercialmente se vende bajo el nombre comercial Laponite. La invención contempla el uso de arcillas de origen natural, sintéticas y naturales modificadas.

De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, la arcilla utilizada de acuerdo con los diversos aspectos y realizaciones de la invención es una esmectita, más particularmente una montmorillonita, saponita o hectorita, en particular una montmorillonita tal como, es decir, en forma de, bentonita, en la que los cationes intercalares comprenden entre aproximadamente 5 y aproximadamente 100, por ejemplo, entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 % en moles de iones de litio o de potasio, a menudo iones de sodio.

Como alternativa al uso de los materiales de soporte sólidos inorgánicos descritos en el presente documento o, de acuerdo con algunas realizaciones, además del uso de tales materiales de soporte sólidos inorgánicos, el núcleo de las partículas recubiertas descritas en el presente documento puede comprender una enzima catalasa o una imitación de la misma. Las enzimas catalasa están disponibles comercialmente (por ejemplo, e Novozymes). Como alternativa al uso de enzimas, el experto en la materia está familiarizado con el uso de imitadores de la enzima catalasa, que se han descrito, por ejemplo, en R Hage (Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 115, 385-395 (1996)) y N A Law *et al.* (Adv. Inorg. Chem., 46, 305-440 (1999)).

Normalmente, cuando se incorpora una enzima catalasa o una imitación de la misma en los núcleos de las partículas recubiertas, se ha mezclado con un material inerte (es decir, uno con el que la catalasa o su imitador no reacciona) antes de la aplicación del recubrimiento. Cuando se usa una enzima catalasa, pueden usarse soluciones acuosas disponibles comercialmente. La enzima catalasa dentro de tales soluciones puede estar soportada sobre un material sólido adecuado, tal como carbonato de calcio o un material de soporte sólido inorgánico como se describe en el presente documento, tal como una zeolita, para formar el núcleo de las partículas recubiertas descritas en el presente documento antes de aplicar el recubrimiento sensible a la temperatura. De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, los núcleos que contienen catalasa comprenden catalasa soportada por carbonato de calcio o zeolita. Otros materiales inertes adecuados serán evidentes para el experto en la materia. Como alternativa, dado que las enzimas catalasas liofilizadas están disponibles comercialmente, por ejemplo en Novozymes, el recubrimiento sensible a la temperatura se puede aplicar directamente a dicha enzima sólida no soportada.

Cuando la enzima catalasa se suministra como un material sólido, se puede cogranular con soportes solubles en agua, tal como cloruro sódico, sulfato sódico, carbonato de calcio, urea, ácido cítrico, lactosa y similares. También se pueden aplicar soportes insolubles en agua, tales como arcillas o zeolitas.

Cuando se usa un imitador de la enzima catalasa, a menudo estará en forma de una sal catalizadora de metal de transición sólida bien definida. Dichas sales pueden recubrirse para proporcionar realizaciones de las partículas recubiertas descritas en el presente documento, una modificación de los procedimientos descritos en diversas publicaciones de patentes, por ejemplo, catalizadores de blanqueo utilizados en formulaciones de detergentes (mediante la sustitución del catalizador de blanqueo por un imitador de catalasa). Se pueden encontrar ejemplos no limitantes apropiados en los documentos EP 0 544 440 A (Unilever PLC *et al.*), WO 2013/040114 (The Procter & Gamble Company), WO 2007/012451 A1 (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH), WO 2008/064935 (Henkel AG & Co. KGaA).

Cuando está presente, la cantidad de imitador de catalasa dentro de los núcleos de las partículas recubiertas es normalmente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 % en peso, por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 % en peso, con respecto al peso de los núcleos de las partículas.

La cantidad más apropiada de los materiales de soporte sólidos inorgánicos descritos en el presente documento para incluir en una formulación de blanqueo o utilizados de acuerdo con la invención dependerá de la eficiencia de unión del catalizador de blanqueo que contiene iones de metales de transición sobre el material de soporte sólido inorgánico y la extensión para lo cual se desea eliminar las especies que contienen iones de metales de transición catalíticamente activos de la solución acuosa. En general, un material de soporte sólido inorgánico, si está presente, estará presente en una formulación blanqueadora en una cantidad entre aproximadamente un 0,002 y aproximadamente un 20 % en peso.

De forma análoga, la cantidad más apropiada de enzima catalasa o imitador de la misma para incluir en una formulación blanqueadora o usada de acuerdo con la invención dependerá de la eficiencia con la que la enzima o imitador degrada el peróxido de hidrógeno y la medida en que se desee eliminar el peróxido de hidrógeno de la solución.

En general, una enzima catalasa, si está presente, estará presente en la formulación blanqueadora en una cantidad suficiente para descomponer todo el peróxido de hidrógeno presente en el medio en el que se libera rápidamente, tal como en 5 minutos. La cantidad de enzima catalasa se indica normalmente como unidades de actividad, que se ha definido en, por ejemplo, *Methods in Biotechnology*, H.-P. Schmauder Ed., Taylor and Francis Ltd, 1997 (página 100). Para una solución blanqueadora detergente típica, puede ser deseable descomponer aproximadamente 10.000  $\mu\text{mol}$  de peróxido de hidrógeno en 5 minutos o 2.000  $\mu\text{mol}$  en un minuto. Por tanto, la actividad de la enzima debería ser de aproximadamente 2.000 unidades (U) por litro de solución que contiene peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, un intervalo de concentración típico está entre 500 y 10.000 unidades de la enzima, por litro de solución que contiene peróxido de hidrógeno en la que se puede desear que se libere. Por tanto, el experto en la técnica puede formular una formulación blanqueadora adecuada que comprenda partículas recubiertas que contienen catalasa para este fin. Análogamente, se entenderá que se pueden formular otras formulaciones blanqueadoras que comprenden partículas que contienen catalasa cuando la cantidad de peróxido de hidrógeno que se puede desear descomponer es diferente.

Las cantidades adecuadas de material inerte a incluir dentro de los núcleos que contienen catalasa dependerán de la cantidad de enzima (en unidades de actividad, véase en lo que antecede) que estará presente en los núcleos de las partículas y la actividad de la enzima por ml de solución proporcionada por el proveedor de la enzima. Si, por ejemplo, las partículas que contienen catalizador debían usarse a un nivel de 1 % en peso con respecto al peso total de una formulación blanqueadora y la relación en peso entre el soporte inerte dentro del núcleo y el recubrimiento de las partículas = 1:1, y la dosis de la formulación blanqueadora es de 6 g/l de la solución, aproximadamente 30 mg por litro de soporte inerte estarán presentes en la dosis (o en un intervalo entre 10 y 100 mg por litro de soporte de inserción). Suponiendo un intervalo típico de 500 y 10.000 unidades de catalasa/litro, el intervalo de enzima catalasa (en unidades) estará, preferentemente entre 5 y 1.000 unidades/mg de soporte inerte.

Un imitador de la enzima catalasa, si está presente en las partículas recubiertas descritas en el presente documento,

normalmente estará presente en una formulación blanqueadora de las usadas de acuerdo con la invención en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 mg y 20 mg por litro de solución que contiene peróxido de hidrógeno a la que se puede liberar al fundir los recubrimientos de las partículas.

- 5 Mientras que los núcleos de las partículas recubiertas descritas en el presente documento no necesitan estar completamente ausentes como catalizador de blanqueo que contiene iones de metales de transición, se reconocerá que, ya que la intención detrás de la invención es proporcionar, de forma controlable, una fuente de material que sirva para disminuir el efecto oxidativo de un medio en el que la oxidación es catalizada por un catalizador de blanqueo que contiene iones de metales de transición, no hay ninguna ventaja particular en los núcleos de las partículas recubiertas  
10 descritas en el presente documento que contienen cualquier catalizador de blanqueo que contenga iones de metales de transición. Por tanto, generalmente será deseable mantener al mínimo la concentración de cualquier catalizador de blanqueo que contenga iones de metales de transición dentro del núcleo de las partículas recubiertas.

- 15 De acuerdo con realizaciones particulares, por lo tanto, los núcleos de las partículas recubiertas descritas en el presente documento consisten esencialmente en material de soporte sólido inorgánico y enzima catalasa o imitador de la misma. Con esto se quiere decir que se permite la presencia de componentes adicionales dentro de los núcleos de las partículas recubiertas, siempre que las cantidades de dichos componentes adicionales no afecten materialmente a las características esenciales de las partículas recubiertas. Dado que la intención detrás de la inclusión del material de soporte inorgánico y/o la enzima catalasa o su imitación en los núcleos de las partículas recubiertas es reducir la propensión oxidativa de un medio que comprende peróxido de hidrógeno y un catalizador de blanqueo que contiene iones de metales de transición, se entenderá que la inclusión de compuestos, en particular catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición que afectan materialmente, en particular aumentan, la propensión oxidativa del medio al que se exponen los núcleos de las partículas recubiertas al fundir los recubrimientos de las partículas recubiertas, se excluye de los núcleos que consisten esencialmente en material de soporte y enzima catalasa o imitador de la misma. Por otro lado, se entenderá que la presencia de cualquier material sólido inerte, tales como, por ejemplo, aquello a lo que cualquier catalasa (o imitador de catalasa), si está presente en los núcleos de las partículas recubiertas, puede ser adsorbido o mezclado, no afectará materialmente a las características esenciales de las partículas recubiertas.

- 30 Normalmente, los núcleos de las partículas recubiertas descritas en el presente documento estarán ausentes de los catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición. También se entenderá que los núcleos de las partículas recubiertas a menudo estarán ausentes de los compuestos peroxi o cualquier fuente de los mismos por la misma razón.

- 35 Los núcleos de las partículas recubiertas descritas en el presente documento están recubiertos con un material que las encapsula. Normalmente, el recubrimiento constituirá entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 90 % en peso, a menudo entre aproximadamente 30 y aproximadamente 70 % en peso, del peso total de las partículas recubiertas.

- 40 El material de recubrimiento de las partículas recubiertas se selecciona para fundir a una temperatura de entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 90 °C, por ejemplo entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 90 °C. Normalmente, el material de recubrimiento no se derretirá a una temperatura discreta, particularmente si comprende una mezcla de compuestos, pero tendrá un intervalo de fusión inherente a través del cual el material de recubrimiento se transforma de sólido a líquido. El material de recubrimiento será sólido a temperatura ambiente  
45 (generalmente en el intervalo de aproximadamente 15 °C a aproximadamente 25 °C) y el requisito de que se derrita a una temperatura de entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 90 °C significa que el material de recubrimiento servirá para encapsular los núcleos de las partículas recubiertas en la mayoría de los entornos de almacenamiento.

- 50 Dado que el recubrimiento comprende un material que se funde entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 90 °C, se puede considerar que el recubrimiento comprende, o consiste esencialmente en, una cera. Como se sabe, las ceras son esencialmente una clase de sustancias definidas funcionalmente, que comprenden sustancias lipídicas termoplásticas repelentes al agua que tienen bajas temperaturas de ablandamiento, formadas a partir de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes y secretadas por animales o que forman una capa externa protectora en las plantas; y diversos compuestos orgánicos minerales y sintéticos, generalmente hidrocarburos, que tienen propiedades similares a las ceras lipídicas naturales. Debe entenderse que los jabones de ácidos grasos de cadena larga, en los que el átomo de hidrógeno ácido del ácido graso de cadena larga ha sido reemplazado por un ion de metal alcalino, tal como Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, normalmente Na<sup>+</sup> y ésteres de ácidos grasos de cadena larga, preferentemente ésteres de mono-, di- y tri-glicerol (ácidos grasos de cadena larga) deben considerarse ceras. Muchas ceras de origen natural y sintéticas comprenden mezclas de compuestos y también, por lo tanto, el material de recubrimiento de las partículas recubiertas  
60 descritas en el presente documento, aunque los recubrimientos de las partículas recubiertas pueden comprender un solo tipo de compuesto.

- 65 Se entenderá que la naturaleza exacta del material de recubrimiento no es particularmente crítica, aparte de que generalmente se selecciona para tener un intervalo de punto de fusión deseado, elegido, por ejemplo, sobre la base de una temperatura por encima de la cual se puede desear adsorber un catalizador de blanqueo particular, para disminuir o abolir la actividad catalítica hacia el blanqueo resultante de la inclusión de tal catalizador. El concepto de

encapsulación dentro de sustancias ceras y los métodos para lograr dicha encapsulación, es bien conocido por el experto en la materia. A este respecto, se hace referencia al documento WO 98/42818 (The Proctor & Gamble Company), que describe métodos para producir partículas recubiertas que pueden recubrirse con ceras, por ejemplo, ceras de silicona, ceras de parafina y ceras microcristalinas; y las patentes de Estados Unidos números 4.919.841 y 5.258.132 (ambas de Kamel *et al.*), y que describe la preparación de materiales encapsulados en cera. Por ejemplo, los materiales del núcleo de las partículas pueden encapsularse rociando cera fundida sobre ellos en un lecho fluidizado. Otros métodos de encapsulación estarán a disposición del experto en la técnica.

De acuerdo con algunas realizaciones, el material de recubrimiento puede ser una cera de parafina, incluidas las descritas en el documento EP 0 040 091 A1 (Unilever plc y Unilever N.V.). Las ceras de parafina están ampliamente disponibles comercialmente en, por ejemplo, Merck, de Darmstadt (Alemania) y Boler, de Wayne, Pennsylvania (E.E.UU.). Pueden usarse ceras de petróleo (parafina) de tipo microcristalino de fusión a varias temperaturas. Las ceras microcristalinas adecuadas incluyen cera microcristalina Shell - HMP y -W4, y ceras microcristalinas vendidas por Witco y muchos otros proveedores. Otras ceras adecuadas incluyen ceras Fischer-Tropsch y Fischer-Tropsch oxidadas, ozokerita, ceresina, cera montana, cera de abeja, cera de candelilla (punto de fusión entre 68-70 °C) y cera de carnauba (punto de fusión entre 80-88 °C) y esperma de ballena y otras ceras de éster que tienen un valor de saponificación inferior a 100.

Otras ceras naturales o derivados de las mismas que pueden usarse como material de recubrimiento incluyen ceras derivadas de animales o plantas, por ejemplo, de origen marino. Entre los ejemplos de tales ceras se incluyen sebo de buey hidrogenado, aceite de palma hidrogenado, semillas de algodón hidrogenado y/o aceite de soja hidrogenado, en donde el término "hidrogenado" como se usa en el presente documento debe interpretarse como saturación de cadenas de carbohidratos insaturados, por ejemplo, en triglicéridos, en donde los dobles enlaces C=C se convierten en enlaces sencillos C-C. El aceite de palma hidrogenado está disponible comercialmente, por ejemplo, en Hobum Oele und Fette GmbH - Alemania o Deutsche Cargill GmbH - Alemania. También se pueden usar alcoholes de ácidos grasos, tales como el alcohol de ácido graso de cadena larga lineal NAFOL 1822 (C18, C20, C22) de Condea Chemie GMBH - Alemania, que tiene un punto de fusión entre 55-60 °C, al igual que las ceras a base de polietileno.

Otras ceras que pueden usarse, que normalmente constituyen menos del 50 % en peso del recubrimiento de las partículas, son ésteres parciales de alcoholes polihídricos, tales como ésteres ácidos de C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub> de glicerol y sorbitán. El monoestearato de glicerol es un miembro preferido de esta clase. Pueden emplearse mezclas de estas ceras y materiales cerosos. También se pueden emplear ceras a base de silicona según la presente invención.

Debido a que, en parte, la capacidad de adaptar el punto de fusión (intervalo) del material de recubrimiento, el punto de fusión/gama de partículas puede reflejar, y generalmente lo hará, el catalizador de blanqueo presente en las formulaciones blanqueadoras descritas en el presente documento que está separado de las partículas recubiertas. Por ejemplo, si un catalizador de blanqueo es comparativamente inactivo para dañar el algodón u otro material celulósico, excepto a una temperatura alta (por ejemplo, > 60 °C), puede ser deseable utilizar un material de recubrimiento que se funda o se aproxime a dicha temperatura, por ejemplo, a o aproximadamente a 50 °C. Un ejemplo de un catalizador de blanqueo de este tipo es uno que comprende el complejo [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>COO)(Me<sub>4</sub>-DTNE)]<sup>2+</sup>, tal como se describe en el documento US 2001/0025695. A alta temperatura, la actividad de este catalizador puede ser tal que se observe algún daño en la celulosa, especialmente después de varios lavados. En consecuencia, la exposición de los núcleos de las partículas recubiertas solo puede ser deseable a altas temperaturas, tal como a aproximadamente 50 a 70 °C. En cambio, los catalizadores de blanqueo que comprenden el complejo [Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>-TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> presentan una mayor tendencia al daño de la celulosa, como también es evidente a partir de los datos descritos en el documento US 2001/0025695. Para tales catalizadores, por lo tanto, puede ser deseable acompañarlos en formulaciones blanqueadoras con partículas que tengan recubrimientos que fundan a temperaturas más bajas, es decir, para evitar que el daño celulósico se vuelva demasiado significativo. En consecuencia, para las formulaciones blanqueadoras que comprenden tales catalizadores, puede ser deseable el uso de materiales de recubrimiento que fundan entre aproximadamente 30 y aproximadamente 50 °C, por ejemplo de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 °C o de aproximadamente 40 a aproximadamente 45 °C.

Los catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición, por ejemplo, como se incluyen a menudo en los productos detergentes, son extraordinariamente conocidos, estudiados y comprendidos por el experto. Por ejemplo, la siguiente lista no limitante proporciona ejemplos de publicaciones de patentes que describen diferentes clases de catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición adecuados para su uso de acuerdo con los diversos aspectos de la presente invención: EP 0 485 397, WO 95/34628, WO 97/48787, WO 98/39098, WO 00/12667, WO 00/60045, WO 02/48301, WO 03/104234, EP 1 557 457, US 6.696.403, US 6.432.900, US 2005/0209120 y US 2005/0181964.

Normalmente, el catalizador de blanqueo se forma a partir de un ligando polidentado que contiene de 3 a 6 átomos de nitrógeno y lo comprende, cuyos átomos se coordinan con un ion de metal de transición del catalizador. Normalmente se utilizan iones de los metales de transición hierro y manganeso. El ligando polidentado está normalmente en forma de un complejo de fórmula general (A1):



en la que:

5 M representa un ion de metal de transición seleccionado de Mn(II)-(III)-(IV)-(V), Cu(I)-(II)-(III), Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Co(I)-(II)-(III), Ti(II)-(III)-(IV), V(II)-(III)-(IV)-(V), Mo(II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) y W(IV)-(V)-(VI), normalmente seleccionado de Fe(II)-(III)-(IV)-(V), Mn(II)-(III)-(IV)-(V) o Co(I)-(II)-(III), más normalmente seleccionado de Mn(II), Mn (III), Mn (IV), Mn (V), Fe (II), Fe(III) o Fe(IV);

L representa un ligando polidentado como se describe en el presente documento o un derivado protonado o desprotonado del mismo;

10 cada X representa independientemente una especie de coordinación seleccionada de cualquier anión con una, dos o tres cargas y cualquier molécula neutra capaz de coordinar un ion de metal de transición de manera monodentada, bidentada o tridentada, seleccionada preferentemente de  $O^{2-}$ ,  $RBO_2^{2-}$ ,  $RCOO^-$ ,  $RCONR^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO$ ,  $S^{2-}$ ,  $RS^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $PO_3OR^{3-}$ ,  $H_2O$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $ROH$ ,  $N(R)_3$ ,  $ROO$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$ ,  $RCN$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ ,  $N_3^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $RO^-$ ,  $ClO_4^-$  y  $CF_3SO_3^-$ , y más preferentemente seleccionada de  $O^{2-}$ ,  $RBO_2^{2-}$ ,  $RCOO^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $RS^-$ ,  $PO_3^{4-}$ ,  $H_2O$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $ROH$ ,  $N(R)_3$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $RCN$ ,  $N_3^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $RO^-$ ,  $ClO_4^-$  y  $CF_3SO_3^-$ ;

15 cada R representa independientemente un grupo seleccionado de hidrógeno, hidroxilo,  $-R''$  y  $-OR''$ , en donde  $R'' =$  alquilo  $C_1-C_{20}$ , alqueno  $C_2-C_{20}$ , heterocicloalquilo  $C_1-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{10}$ , heteroarilo  $C_6-C_{10}$ ,  $(C=O)H$ ,  $(C=O)$ -alquilo  $C_1-C_{20}$ ,  $(C=O)$ -arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $(C=O)OH$ ,  $(C=O)O$ -alquilo  $C_1-C_{20}$ ,  $(C=O)O$ -arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $(C=O)NH_2$ ,  $(C=O)NH$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ),  $(C=O)NH$ (arilo  $C_6-C_{10}$ ),  $(C=O)N$ (alquilo  $C_1-C_{20}$ ) $_2$ ,  $(C=O)N$ (arilo  $C_6-C_{10}$ ) $_2$ ,  $R''$  está opcionalmente sustituido con uno o más grupos funcionales E, en donde E representa independientemente un grupo funcional seleccionado de  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-OH$ ,  $-OR'$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR'$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-N(R')_3^+$ ,  $-C(O)R'$ ,  $-OC(O)R'$ ,  $-COOH$ ,  $-COO^-$  ( $Na^+$ ,  $K^+$ ),  $-COOR'$ ,  $-C(O)NH_2$ ,  $-C(O)NHR'$ ,  $-C(O)N(R')_2$ , heteroarilo,  $-R'$ ,  $-SR'$ ,  $-SH$ ,  $-P(R')_2$ ,  $-P(O)(R')_2$ ,  $-P(O)(OH)_2$ ,  $-P(O)(OR')_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^-$  ( $Na^+$ ,  $K^+$ ),  $-S(O)_2R'$ ,  $-NHC(O)R'$  y  $-N(R')C(O)R'$ , en donde  $R'$  representa arilo  $C_6-C_{10}$ , arilalquilo  $C_7-C_{20}$  o alquilo  $C_1-C_{20}$  cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-NH_3^+$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3^-$  ( $Na^+$ ,  $K^+$ ),  $-COOH$ ,  $-COO^-$  ( $Na^+$ ,  $K^+$ ),  $-P(O)(OH)_2$  o  $-P(O)(O^-)(Na^+, K^+)_2$ , y preferentemente cada R representa independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{40}$  o arilo  $C_6-C_{10}$  opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_{20}$ , más preferentemente hidrógeno o fenilo o naftilo opcionalmente sustituido, o alquilo  $C_{1-4}$ ;

Y es un contraión no coordinado;

a es un número entero de 1 a 10, normalmente de 1 a 4;

30 k es un número entero de 1 a 10;

n es un número entero de 1 a 10, normalmente de 1 a 4; y

m es cero o un número entero de 1 a 20 y normalmente es un número entero de 1 a 8.

35 Como se utiliza en el presente documento, dentro de las definiciones proporcionadas anteriormente para la fórmula (A1) y en otra parte, a menos que el contexto dicte expresamente lo contrario, las referencias a restos alquilo, por los que se entiende radicales hidrocarbilo saturados, abarcan grupos alquilo que pueden comprender porciones ramificadas y/o cíclicas. Análogamente, las referencias a restos alqueno y alquino abarcan grupos que pueden comprender porciones ramificadas y/o cíclicas.

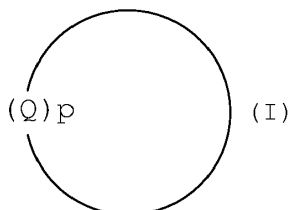
40 Los contraiones Y en la fórmula (A1) equilibran la carga z en el complejo formado por el ligando o los ligandos L quelantes, iones metálicos M y especies de coordinación X. De acuerdo con la presente invención, si la carga z es positiva e Y es un anión tal como  $RCOO^-$ ,  $BPh_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $RSO_3^-$ ,  $RSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  o  $I^-$ , siendo R hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{40}$  o arilo  $C_6-C_{10}$  opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_{20}$ . Si la carga z es negativa, entonces los contraiones adecuados incluyen metal alcalino, metal alcalinotérreo o catión (alquil)amonio. Preferentemente, la carga z es positiva, es decir, generalmente el catalizador de blanqueo que contiene iones de metales de transición es una sal catalizadora que comprende uno o más iones de metales de transición y uno o más contraiones Y no coordinantes.

50 La identidad del uno o más contraiones no es un rasgo esencial de la invención. Los contraiones adecuados Y incluyen aquellos que dan origen a la formación de sólidos estables en almacenamiento. Con frecuencia los contraiones, incluyendo aquellos para los complejos de metal preferidos, se seleccionan de  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $RSO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $RSO_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  y  $RCOO^-$ , seleccionándose R en este contexto de H, alquilo  $C_{1-12}$  y, opcionalmente,  $C_6H_5$  sustituido con alquilo  $C_{1-6}$  (es decir, en donde  $C_6H_5$  está sustituido una o más veces (por ejemplo, una vez) con un grupo alquilo  $C_{1-6}$ ; con frecuencia,  $C_6H_5$  está sin sustituir). Con frecuencia, estos se seleccionarán de  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PF_6^-$ , 55 , tosilato,  $SO_4^{2-}$ ,  $CF_3SO_3^-$ , acetato y benzoato. Con especial frecuencia, estos se seleccionarán del grupo que consiste en  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y acetato.

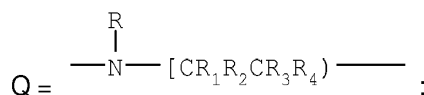
Normalmente, los complejos que contienen iones de metales de transición contienen iones de metales de transición seleccionados de entre Mn (II), Mn (III), Mn (IV), Mn (V), Fe (II), Fe (III) o Fe (IV).

60 El catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición de acuerdo con la fórmula (A1) normalmente comprende, como ligando(s) quelante(s) L, uno o más ligandos donantes de nitrógeno tridentados, tetradentados, pentadentados o hexadentados. Se entenderá que los términos tridentado, tetradentado, pentadentado y hexadentado se refieren al número de átomos donantes de unión a iones metálicos (en este caso, átomos donantes de nitrógeno) que pueden unirse a un ion metálico. Por ejemplo, un donante de nitrógeno tridentado se refiere a una molécula orgánica que contiene tres átomos de nitrógeno con pares solitarios, que pueden unirse a un ion de metal de transición.

- Estos átomos donantes de nitrógeno pueden ser donantes de nitrógeno alifáticos, ya sea una amina terciaria, secundaria o primaria, o un donante de nitrógeno perteneciente a un anillo aromático, por ejemplo, piridina. Si bien el nombre sugiere que todos los donantes de nitrógeno presentes en un ligando se unen a un complejo que contiene iones de metales de transición, esto no tiene por qué ser necesariamente así. Por ejemplo, cuando un ligando es un donante de nitrógeno hexadentado, sugiere que el ligando puede unirse con 6 átomos donantes de nitrógeno, pero solo puede unirse con 5 átomos donantes de nitrógeno, dejando un sitio de coordinación abierto para unirse a otra molécula, tal como el anión peroxilo de hidrógeno. Este análisis supone que un ion de metal de transición puede unirse a 6 átomos donantes, que es generalmente, pero no siempre, el caso.
- 10 De acuerdo con realizaciones particulares, el catalizador de blanqueo separado de las partículas recubiertas o usado de acuerdo con la invención comprende un ligando quelante de fórmula (I):



- 15 en donde:



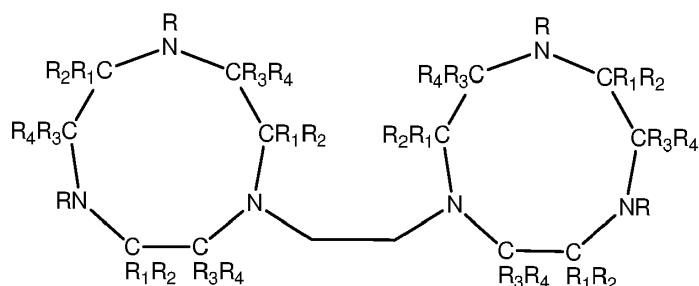
- p es 3;
- 20 R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>COOH, piridin-2-ilmetilo o quinolin-2-ilmetilo; o un R está unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un puente arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o un puente que comprende una o dos unidades alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y una unidad arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, puente que puede estar opcionalmente sustituido una o más veces con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> independiente seleccionados; y
- 25 R<sub>1</sub> R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquihidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Los ligandos de fórmula (I) forman complejos con, por ejemplo, uno o dos iones de manganeso, cuyos complejos pueden ser, o formar parte de, el catalizador de blanqueo.

- 30 Según realizaciones particulares de los ligandos de fórmula (I), en donde p=3, cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>COOH, piridin-2-ilmetilo o quinolin-2-ilmetilo; o un R se une al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente de etileno o propileno. Según otras realizaciones particulares de estos ligandos, cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH; o un R se une al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente de etileno o propileno. De acuerdo con otras realizaciones, cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH; o un R se une al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente de etileno o propileno. De acuerdo con otras realizaciones, R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH; o un R se une al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente de etileno o propileno. De acuerdo con otras realizaciones de estos ligandos, cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH. De acuerdo con aún otras realizaciones, cada R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en particular metilo; o un R se une al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente de etileno o propileno. Cuando un R está unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I), esto se realiza de forma típica mediante un puente de etileno. En dichas realizaciones, el resto de grupos R, incluidos los del otro anillo de fórmula (I), son iguales, de forma típica, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en particular metilo.
- 45

- Según realizaciones particulares adicionales de los ligandos de fórmula (I), en donde p=3, incluidas cada una de dichas realizaciones particulares descritas en el párrafo inmediatamente anterior, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre hidrógeno y metilo, en realizaciones particulares en las que cada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> es hidrógeno.
- 50

- Cuando un compuesto de fórmula (I), en donde p=3, comprende un grupo R unido al átomo de nitrógeno (es decir, N) de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente, se entenderá que dichos ligandos, en realizaciones particulares que comprenden un puente de etileno, alternativamente, puede estar representado por la siguiente estructura:
- 55



en donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son como se han definido en el presente documento, incluidas las diversas realizaciones específicas definidas.

5 Cuando un puente está presente en los ligandos de fórmula (I), es puede ser un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Dichos puentes alquileno son de forma típica, aunque no necesariamente, puentes de alquileno de cadena lineal como se analiza a continuación. Sin embargo, pueden ser grupos alquileno cíclicos (por ejemplo, el puente puede ser ciclohexileno). Cuando el puente es un puente arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, éste puede ser, por ejemplo, fenileno o el correspondiente arileno formado mediante extracción de dos átomos de hidrógeno del naftaleno. Cuando el puente comprende una o dos unidades de alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y una unidad de arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, dichos puentes pueden ser, por ejemplo, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-. Se comprenderá que cada uno de estos puentes puede estar opcionalmente sustituido una o más veces, por ejemplo, una vez, con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> seleccionados independientemente (por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>).

15 En los ligandos de fórmula (I), el puente es de forma típica un puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Cuando esto es así, el pueden es normalmente un alquileno de cadena lineal, por ejemplo, es etileno, *n*-propileno, *n*-butileno, *n*-pentileno o *n*-hexileno. De acuerdo con realizaciones particulares, el puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> es etileno o *n*-propileno. De acuerdo con realizaciones aún más particulares, el puente alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> es etileno. En el presente documento, las referencias a propileno están destinadas a hacer referencia a *n*-propileno (es decir, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, en lugar de -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-) a menos que el contexto indique expresamente lo contrario.

20 De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, el ligando de fórmula (I) es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclononano (Me<sub>3</sub>-TACN) o 1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triazacyclonon-1-il)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE).

25 Entre los ejemplos de catalizadores de fórmula (I) se incluyen complejos mononucleares que comprenden un ligando de coordinación de fórmula (I). Los ejemplos de complejos dinucleares pueden comprender bien dos ligandos de coordinación de fórmula (I) o bien un ligando de coordinación de fórmula (I) donde este comprende un grupo R unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente, como se describe en el presente documento, por ejemplo, es Me<sub>4</sub>-DTNE.

35 Además, los complejos tanto mononucleares como dinucleares comprenden ligandos (X) de coordinación adicionales. Para los complejos dinucleares, estos suelen ser iones óxido (O<sup>2-</sup>) o C<sub>1-6</sub>carboxilato (es decir, RCO<sub>2</sub><sup>-</sup> en donde R es un grupo alquilo), que forman un puente con los dos iones (normalmente manganeso). Cuando está presente, un ion alquilcarboxilato es, normalmente, acetato. Normalmente, los complejos dinucleares comprenden dos o tres iones óxido puente. Por ejemplo, los complejos dinucleares que contienen ion manganeso pueden comprender dos iones óxido y un ion acetato, cada uno de los cuales forma un puente con dos iones manganeso; o tres iones óxido, cada uno de los cuales forma un puente con los dos iones manganeso.

40 De acuerdo con realizaciones particulares de todos los aspectos de la presente invención, la invención contempla que el catalizador de blanqueo puede comprender un complejo que contiene ion manganeso dinuclear que comprende dos ligandos de fórmula (I), donde p=3, que no comprenden un grupo R unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente, por ejemplo, Me<sub>3</sub>-TACN, en el que los iones de manganeso están formando un puente con tres iones de óxido. De acuerdo con realizaciones particulares, dichos complejos comprenden dos iones de Mn (IV). Por ejemplo, el catalizador de blanqueo puede comprender el complejo [mn<sup>IV</sup>mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>-TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, de modo que "μ" indica, de acuerdo con la convención, un ligando puente.

45 De acuerdo con otras realizaciones particulares de todos los aspectos de la invención, la invención contempla que el catalizador de blanqueo puede comprender un complejo que contiene ion manganeso dinuclear que comprende un ligando de fórmula (I), donde p = 3, que sí comprende un grupo R unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente, por ejemplo, Me<sub>4</sub>-DTNE, en el que los iones manganeso forman un puente con dos iones óxido y un ion acetato. De acuerdo con realizaciones particulares, dichos complejos comprenden un ion Mn (IV) y un ion Mn (III). Por ejemplo, el catalizador de blanqueo puede comprender el complejo [Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>COO)(Me<sub>4</sub>-DTNE)]<sup>2+</sup>, que contiene dos O<sup>2-</sup> en puente y un grupo acetato en puente.

55 Normalmente, el complejo [M<sub>a</sub>L<sub>k</sub>X<sub>n</sub>] de fórmula (A1), por ejemplo, un complejo que contiene ion manganeso mononuclear o dinuclear descrito en el presente documento, tiene una carga positiva general, que está equilibrada

por uno o más contraaniones Y no coordinantes. La identidad del o de los contraaniones no es una característica esencial de la invención. Sin embargo, de forma típica, se seleccionarán entre Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, RSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y RCOO<sup>-</sup>, seleccionándose R en este contexto de H, alquilo C<sub>1-12</sub> y, opcionalmente, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sustituido con alquilo C<sub>1-6</sub> (es decir, en donde C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> está sustituido una o más veces (por ejemplo, una vez) con un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>; con frecuencia, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> está sin sustituir). Con frecuencia, estos se seleccionarán de Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tosilato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, acetato y benzoato. Con especial frecuencia, estos se seleccionarán del grupo que consiste en Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y acetato.

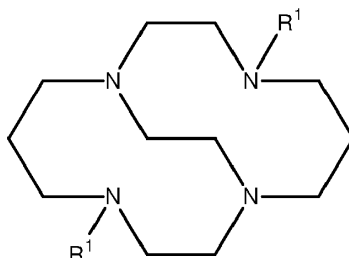
Las sales de catalizadores de metales de transición que tienen una solubilidad en agua significativa, tal como al menos 30 g/l a 20 °C, por ejemplo, al menos 50 g/l a 20 °C o al menos 70 g/l a 20 °C, se describen en el documento WO 2006/125517 A1. Debido a su alta solubilidad en agua, el uso de tales sales, por ejemplo, las que comprenden contraaniones pequeños, tales como cloruro, nitrato, sulfato y acetato, puede ser ventajoso. No obstante, la sal PF<sub>6</sub><sup>-</sup> de [Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>-TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (que tiene una solubilidad en agua de 10,8 g/l a 20 °C) se ha comercializado en detergentes en polvo para lavadora y pastillas para lavavajillas. En consecuencia, esta sal catalizadora de blanqueo específica se contempla de acuerdo con realizaciones específicas de todos los aspectos de la presente invención. Además, las sales catalizadoras que comprenden el anión tosilato, tales como las descritas en los documentos WO 2011/066934 A1 y WO 2011/066935 A1 (ambos de Clariant International Ltd) también se contemplan de acuerdo con realizaciones específicas de los aspectos de la presente invención.

Como alternativa, en el ligando de fórmula (I) representado anteriormente:

cada -Q- se selecciona independientemente de -N(R)C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)C(R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>)- y -N(R)C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)C(R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>)C(R<sub>5</sub>)(R<sub>6</sub>)-; y p es 4, en donde:

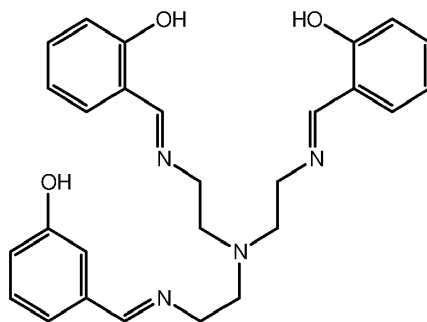
cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; alquino C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H; y piridin-2-ilmetilo; o dos grupos R de grupos Q no adyacentes forman un puente, normalmente un puente de etileno, que unen los átomos de nitrógeno a los que está unido el puente; R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de: H, alquilo C<sub>1-4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1-4</sub>.

Los ligandos típicos de fórmula (I) en donde p es 4 comprenden tetraaza-1,4,7,10-ciclododecano y tetraaza-1,4,8,11-ciclotetradecano opcionalmente sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>. Por ejemplo, un ejemplo de tetraaza-1,4,8,11-ciclotetradecano opcionalmente sustituido es un ligando de la siguiente fórmula:



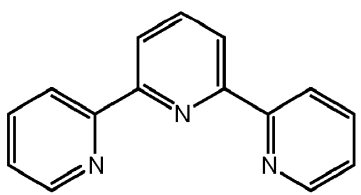
en donde R<sup>1</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; alquino C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>; o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Para esta clase de ligandos, el ion de metal de transición del catalizador de blanqueo es normalmente Mn (II), Mn(III) y Mn(IV). Normalmente, R<sup>1</sup> es metilo, etilo o bencilo, con frecuencia, metilo. Otros ligandos unidos por puente cruzado (denominados de este modo debido a la presencia de un puente que une dos átomos de nitrógeno no adyacentes del tetraazacicloalcano) adecuados se describen en el documento WO 98/39098 (The University of Kansas).

Como alternativa, el ligando L de fórmula (A1) puede tener la siguiente fórmula:

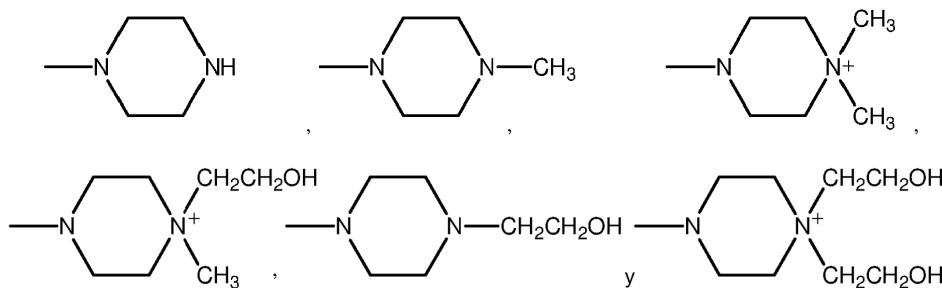


o un derivado opcionalmente sustituido del mismo, en donde cada uno de los cuatro átomos de carbono no sustituidos de cada uno de los tres restos fenilo representados puede estar opcionalmente sustituido de forma independiente con un sustituyente seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciano; halo; OR; COOR; nitro; alquilo C<sub>1-8</sub> lineal o ramificado; alquilo C<sub>1-8</sub> parcialmente fluorado o perfluorado lineal o ramificado; NR'R"; alquilo C<sub>1-8</sub>-R'" lineal o ramificado, en donde -R'" es -NH<sub>2</sub>, -OR, -COOR o -NR'R"; o -CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>RR'R" o -N<sup>+</sup>RR'R", en donde cada R es independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1-4</sub> lineal o ramificado; y cada R' y R" es independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1-12</sub> lineal o ramificado. Por consiguiente, por ejemplo, la estructura representada en lo que antecede inmediatamente puede estar sin sustituir o sustituida. Cuando está sustituida, uno, dos o tres, por ejemplo, de cada uno de los átomos de carbono no sustituidos de los tres restos fenilo representados puede estar sustituido independientemente con la lista de sustituyentes mencionada en lo que antecede inmediatamente. Los catalizadores de blanqueo que comprenden tales ligandos se han descrito en, por ejemplo, los documentos WO 02/02571 y WO 01/05925.

15 Como alternativa, el ligando L de fórmula (A1) puede tener la siguiente fórmula:



o un derivado opcionalmente sustituido del mismo, en donde cada uno de los átomos de hidrógeno unidos a los once átomos de carbono no cuaternarios representados puede estar opcionalmente sustituidos de forma independiente con un sustituyente como se define para R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub> en las reivindicaciones 1 o 5 del documento WO 2010/020583 A1. Dichos ligandos se conocen como ligandos terpy. Por ejemplo, cada uno de estos átomos de hidrógeno puede estar independientemente sustituido con el siguiente grupo de sustituyentes: alquilo o arilo C<sub>1-18</sub> no sustituido o sustituido; ciano; halógeno; nitro; -COOR<sub>12</sub> o -SO<sub>3</sub>R<sub>12</sub> en donde R<sub>12</sub> es, en cada caso, hidrógeno, un catión o arilo o alquilo C<sub>1-18</sub> no sustituido o sustituido; -SR<sub>13</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>13</sub> o -OR<sub>13</sub> en donde R<sub>13</sub> es, en cada caso, hidrógeno o arilo o alquilo C<sub>1-18</sub> no sustituido o sustituido; -NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, -(alquilen C<sub>1-6</sub>)NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, -N<sup>+</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, -(alquilen C<sub>1-6</sub>)N<sup>+</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, -N(R<sub>13</sub>)(alquilen C<sub>1-6</sub>)NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, -N[(alquilen C<sub>1-6</sub>)NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>]<sub>2</sub>, -N(R<sub>13</sub>)(alquilen C<sub>1-6</sub>)N<sup>+</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, -N[(alquilen C<sub>1-6</sub>)N<sup>+</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>]<sub>2</sub>, -N(R<sub>13</sub>)NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub> y -N(R<sub>13</sub>)N<sup>+</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, en donde R<sub>13</sub> es como se ha definido anteriormente y R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> son cada uno independientemente del otro (s) hidrógeno o arilo o alquilo C<sub>1-18</sub> sustituido o no sustituido, o R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> junto con el átomo de nitrógeno que los une forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros que no sustituido o sustituido que opcionalmente puede contener más heteroátomos; y un grupo de cualquiera de las fórmulas siguientes:



Los catalizadores de blanqueo que comprenden ligandos terpy se han descrito en, por ejemplo, los documentos WO 02/088289, documentos WO 2005/068074 A1 y WO 2010/020583 A1.

40 En los ligandos terpy descritos en el presente documento:

los radicales alquilo C<sub>1-18</sub> pueden ser de cadena lineal o ramificada, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, *terc*-butilo o pentilo, hexilo, heptilo u octilo de cadena lineal o ramificada. Tales radicales alquilo son a menudo radicales alquilo C<sub>1-12</sub>, por ejemplo, radicales alquilo C<sub>1-18</sub>, tales como radicales alquilo C<sub>1-18</sub>. Los radicales alquilo pueden estar no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, por hidroxilo, alcoxi C<sub>1-4</sub>, sulfo o por sulfato, especialmente por hidroxilo. Con frecuencia, los radicales alquilo no están sustituidos, por ejemplo son metilo o etilo, por ejemplo, metilo;

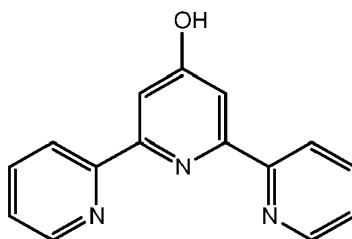
los radicales arilo son normalmente fenilo o naftilo (a menudo fenilo) sin sustituir o sustituidos con alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, halógeno, ciano, nitro, carboxilo, sulfo, hidroxilo, amino, N-mono- o N,N-di-alquilamino C<sub>1-4</sub>, ya sea sin sustituir o sustituidos con hidroxilo en el resto alquilo, N-fenilamino, N-naftilamino, donde los grupos amino pueden estar cuaternizados, fenilo, fenoxi o por naftoxi. Los sustituyentes típicos son alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, fenilo e hidroxilo; los grupos alquilenos C<sub>1-6</sub> pueden ser radicales alquilenos de cadena lineal o ramificada, tales como metileno, etileno,

n-propileno o n-butileno. Los radicales alquileo pueden estar no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, por hidroxilo o alcoxi C<sub>1-4</sub>;

R<sub>12</sub> es normalmente hidrógeno, un catión, alquilo C<sub>1-12</sub> o fenilo no sustituido o sustituido como se ha definido anteriormente. R<sub>12</sub> es a menudo hidrógeno, un catión de metal alcalino o de metal alcalinotérreo o un catión de amonio, alquilo C<sub>1-4</sub> o fenilo, normalmente hidrógeno o un catión de metal alcalino, catión de metal alcalinotérreo o catión de amonio. Los ejemplos de cationes adecuados son cationes de metales alcalinos, tales como litio, de potasio y de sodio; cationes de metales alcalinotérreos tales como magnesio y calcio; y cationes de amonio. Con frecuencia, los cationes son cationes de metales alcalinos, por ejemplo, sodio;

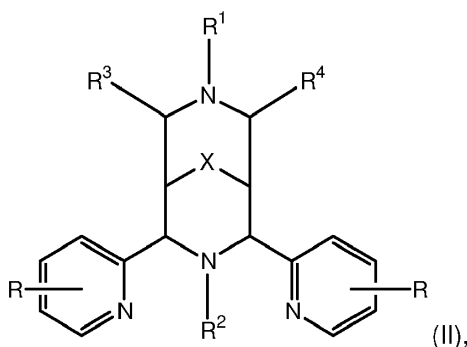
R<sub>13</sub> es normalmente hidrógeno, alquilo C<sub>1-12</sub> o fenilo no sustituido o sustituido como se ha definido anteriormente. R<sub>13</sub> es a menudo hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub> o fenilo, por ejemplo, hidrógeno o alquilo C<sub>1-4</sub>, por ejemplo, hidrógeno. Los ejemplos del radical de fórmula -OR<sub>13</sub> incluyen hidroxilo y alcoxi C<sub>1-4</sub>, tal como metoxi y, en particular, etoxi; y cuando R<sub>14</sub> y R<sub>15</sub> junto con el átomo de nitrógeno que los une forman un anillo de 5, 6 o 7 miembros, esto es, preferentemente, una pirrolidina sustituida con alquilo C<sub>1-4</sub> o sin sustituir, piperidina, piperazina, anillo de morfolina o azepano, donde los grupos amino pueden opcionalmente estar cuaternizados. Normalmente, cuando un grupo amino en un anillo de 5, 6 o 7 miembros está cuaternizado, no es uno de los átomos de nitrógeno de estos anillos unidos directamente a uno de los tres grupos piridina obligatorios de los ligandos terpy. Si está presente, un anillo de piperazina puede estar sustituido con uno o dos grupos alquilo C<sub>1-4</sub> sin sustituir y/o alquilo C<sub>1-4</sub> sustituido, por ejemplo, en el átomo de nitrógeno no unido directamente a uno de los tres grupos piridina obligatorios de los ligandos terpy. Asimismo, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> son normalmente hidrógeno, alquilo C<sub>1-12</sub> no sustituido o sustituido con hidroxilo, o fenilo sustituido o no sustituido como se ha definido anteriormente. Con frecuencia, cada uno de R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> se seleccionan entre hidrógeno, fenilo o alquilo C<sub>1-4</sub> no sustituido o sustituido con hidroxilo, por ejemplo hidrógeno o alquilo C<sub>1-4</sub> no sustituido o sustituido con hidroxilo, por ejemplo, hidrógeno.

Con frecuencia, los ligandos terpy tienen la siguiente fórmula:



o un derivado opcionalmente sustituido del mismo, en donde cada uno de los átomos de hidrógeno unidos a los diez átomos de carbono no cuaternarios representados puede estar opcionalmente sustituido de forma independiente como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con realizaciones adicionales, el ligando del catalizador de blanqueo de fórmula (A1), particularmente cuando M es un ion de hierro, en particular Fe (II) o Fe (III), es de fórmula (II):



en donde:

cada R se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C<sub>1-4</sub>;

-R<sup>1</sup> y -R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre alquilo-C<sub>1-24</sub>; -arilo C<sub>6-10</sub>; -alquilen C<sub>2-4</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, en donde el grupo alquileo C<sub>2-4</sub> está opcionalmente sustituido con de 1 a 4 grupos metilo o etilo, o puede ser parte de un anillo cicloalquilo C<sub>3-6</sub>; y un grupo piridin-2-ilmetilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1-4</sub>;

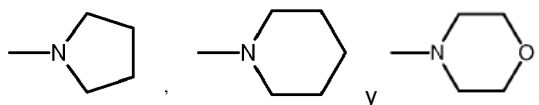
R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y CH<sub>2</sub>OH;

cada -NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, cuando está presente, se selecciona independientemente del grupo que consiste en di(alquil C<sub>1-44</sub>)amino; di(aril C<sub>6-10</sub>)amino en donde cada grupo arilo está opcionalmente sustituido con uno o más, normalmente uno, grupos alquilo C<sub>1-20</sub>; di(aril C<sub>6-10</sub> alquil C<sub>1-6</sub>)amino en donde los grupos arilo están cada uno

opcionalmente sustituidos con uno o más, normalmente uno, grupos alquilo C<sub>1-20</sub> (por ejemplo, un ejemplo de un di(aril C<sub>6-10</sub> alquil C<sub>1-4</sub>)amino es di(p-metilbencil)amino); heterocicloalquilo, por ejemplo pirrolidinilo, piperidinilo o morfolinilo, opcionalmente sustituido con uno o más, normalmente uno, grupos alquilo C<sub>1-20</sub>; di(heterocicloalquil-alquil C<sub>1-6</sub>)amino, por ejemplo di(piperidiniletíl)amino, en donde los grupos heterocicloalquilo están cada uno opcionalmente sustituido con uno o más, normalmente uno, grupos alquilo C<sub>1-20</sub>; y di(heteroaril-alquilo C<sub>1-6</sub>)amino, por ejemplo di(piridin-2-iletíl)amino, en donde los grupos heteroarilo están cada uno opcionalmente sustituido con uno o más, normalmente uno, grupos alquilo C<sub>1-20</sub>; y X se selecciona de C=O y -[C(R<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]<sup>y</sup>, en donde y es de 0 a 3 y cada R<sub>8</sub> se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C<sub>1-C4</sub> y alquilo C<sub>1-C4</sub>.

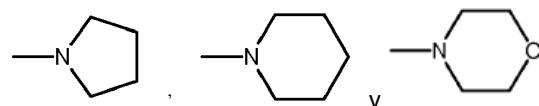
Dichos ligandos se conocen en la técnica como bispidonas.

Preferentemente, cada -NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, cuando está presente, se selecciona independientemente del grupo que consiste en NMe<sub>2</sub>, -NEt<sub>2</sub>, -N(*i*-Pr)<sub>2</sub>,



En la fórmula (II), cada R es normalmente hidrógeno o CH<sub>3</sub> y X es C=O o C(OH)<sub>2</sub>. Los grupos típicos para -R<sup>1</sup> y -R<sup>2</sup> son -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -bencilo, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, piridin-2-ilmetilo y -CR<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>.

Una clase preferida de bispidonas es aquella en la que al menos uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es piridin-2-ilmetilo o C(R)<sub>2</sub>C(R)<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> (en donde cada uno, particularmente en donde cada R es independientemente hidrógeno, metilo o etilo). Dentro de tales bispidonas, NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> se selecciona, preferentemente, entre -NMe<sub>2</sub>, -NEt<sub>2</sub>, -N(*i*-Pr)<sub>2</sub>,

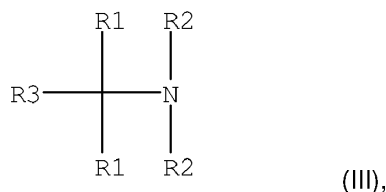


En realizaciones particulares de las bispidonas mencionadas anteriormente, al menos uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es C(R)<sub>2</sub>C(R)<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> en el que uno de los grupos R es metilo o etilo, en particular metilo. De acuerdo con realizaciones particulares, el grupo metilo o etilo está unido al átomo de carbono beta al resto NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, es decir, al menos uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> es C(R)(Me o Et)C(R)<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>.

Una bispidona particularmente preferida es 2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2py3o-C1) y el complejo de hierro del mismo (FeN2py3o-C1) que se describe en el documento WO 02/48301. Otra bispidona preferida particular es 9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di-(2-piridil)-7-(1-(N,N-dimetilamina)-et-2-il)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato de dimetilo y el complejo de hierro del mismo como se describe en el documento WO 03/104234.

Otras bispidonas preferidas son aquellas que tienen, en lugar de tener R<sup>1</sup> = metilo, como, por ejemplo en el compuesto preferido 2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonan-9-ona-1,5-dicarboxilato de dimetilo (N2py3o-C1), otros grupos N-alquilo están presentes, por ejemplo, isobutilo, (n-hexilo) C<sub>6</sub>, (n-octilo) C<sub>8</sub>, (n-dodecilo) C<sub>12</sub>, (n-tetradecilo) C<sub>14</sub>, (n-octadecilo) C<sub>18</sub>. Se describen ejemplos de dichos bispidonas en los documentos WO 02/48301, los documentos WO 03/104379 y WO 2005/049778.

Otra clase de catalizadores de blanqueo que contienen iones de metales de transición comprende ligandos de fórmula (III), normalmente como complejos que contienen iones de hierro:



en donde:

cada R1 representa piridin-2-ilo;  
 cada R2 representa piridin-2-ilmetilo; y  
 R3 representa hidrógeno; un alquilo C<sub>1-C40</sub>; o un arilo C<sub>6-C10</sub>- o arilalquilo C<sub>7-C20</sub>- cada uno de los cuales puede estar sustituido opcionalmente con un grupo alquilo C<sub>1-C20</sub>.

Ligandos de ejemplo de fórmula (III) son N,N-bis(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina (N4Py), que se desvela en el documento WO 95/34628; y N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano (MeN4py), como se desvela en el documento EP 0 909 809.

5 Otra clase adicional de ligandos son los denominados ligandos trispiceno. Los trispicenos están generalmente en forma de un catalizador de blanqueo que contiene iones de hierro. Los ligandos trispiceno son, preferentemente, de la fórmula (IV):

10 R17R17N-X-NR17R17 (IV),

en donde:

15 X se selecciona entre -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>C(OH)HCH<sub>2</sub>-;  
 cada R17 representa independientemente un grupo seleccionado entre: alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, heterocicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, heteroarilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y aril alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con un sustituyente seleccionado entre hidroxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, fenoxi, carboxilato C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, Carboxamida C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, éster carboxílico C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, sulfonato, amina, alquilamina C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, NH(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)<sub>2</sub> y N<sup>+</sup>(R19)<sub>3</sub>, en donde R19 se selecciona de entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-oxi, alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-oxi, amino-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, amino-alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, éter de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, éter de alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y -CY<sub>2</sub>-R18, en el que cada Y se selecciona independientemente entre H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> y R18 se seleccionan independientemente de un grupo heteroarilo sustituido opcionalmente con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> seleccionado de entre piridinilo, pirazinilo, pirazolilo, pirrolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirimidinilo, triazolilo y tiazolilo; y  
 20 al menos dos de R17 son -CY<sub>2</sub>-R18.  
 25

El grupo heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> es, preferentemente, piridinilo, por ejemplo, 2-piridinilo, opcionalmente sustituido con -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

30 Otros grupos heteroarilo sustituidos opcionalmente con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> preferidos incluyen imidazol-2-ilo, 1-metilimidazol-2-ilo, 4-metilimidazol-2-ilo, imidazol-4-ilo, 2-metilimidazol-4-ilo, 1-metilimidazol-4-ilo, bencimidazol-2-ilo y 1-metil-bencimidazol-2-ilo.

35 Preferentemente, tres o cuatro de R17 son CY<sub>2</sub>-R18.

El ligando Tpen (N, N, N', N'-tetra(piridin-2-il-metil)etilendiamina) se describe en el documento WO 97/48787. Otros trispicenos adecuados se describen en los documentos WO 02/077145 y EP 1 001 009 A. Se describen ejemplos adicionales de trispicenos en los documentos WO 00/12667, WO2008/003652, WO 2005/049778, EP 2 228 429 y EP 1 008 645.

40 Según realizaciones particulares de los métodos y uso de la presente invención, las formulaciones blanqueadoras se pueden usar para blanquear y/o modificar (por ejemplo, degradar) polisacáridos (por ejemplo, celulosa o almidón) o bien sustratos que contienen polisacáridos (por ejemplo, que contienen celulosa, también denominados en el presente documento celulósicos). Los sustratos celulósicos se encuentran ampliamente en las industrias doméstica, de lavandería industrial e institucional, de la pulpa de madera, de procesamiento de algodón, y similares. Por ejemplo, el algodón bruto (ginebra de algodón) es de color marrón oscuro debido al pigmento natural de la planta. Las industrias del algodón y textil reconocen la necesidad de blanquear el algodón antes de su uso en telas y otros campos. El objeto de blanquear dichas fibras de algodón es eliminar las impurezas naturales y accidentales, con la producción simultánea de material sustancialmente más blanco.

50 Independientemente de la naturaleza del sustrato tratado de acuerdo con los métodos o uso de la invención, cuando se hace eso, el objetivo es realizar el blanqueo, es decir, eliminar los cromóforos no deseados (ya sean, por ejemplo, manchas o sólidos en ropa en lignina de lavado o residual en pulpa de madera o materiales polifenólicos presentes en el algodón bruto y la pulpa de madera y papel) y/o para degradar el material generalmente. De acuerdo con realizaciones particulares, por lo tanto, el sustrato puede ser un polisacárido o sustrato que contiene un polisacárido, por ejemplo, en donde el polisacárido es un sustrato celulósico, tal como algodón, pulpa de madera, papel o almidón.

60 Una realización de los métodos y el uso de la invención es o se refiere a un método para limpiar textiles o telas no tejidas, normalmente artículos textiles. Por artículo textil se entiende en el presente documento un tejido tricotado o tejido a mano, es decir, un tejido con fibras entrelazadas resultantes de tejeduría, anudamiento, croché o tejido de punto de fibras naturales o artificiales. Como es sabido en la técnica, los artículos textiles se distinguen por su método de fabricación de las telas no tejidas, que se preparan también de material fibroso y se producen a través de uniones conseguidas por aplicación de calor, presión mecánica o tratamiento químico (incluyendo un disolvente). En consecuencia, las realizaciones de los métodos de la invención incluyen métodos para limpiar artículos textiles o telas no tejidas, normalmente en una lavadora de ropa, que comprenden poner en contacto un artículo textil o tela no tejida con agua y una formulación blanqueadora de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

Los métodos y el uso de la invención también pueden ser o referirse a un método para blanquear y/o modificar (por ejemplo, degradar) un compuesto en general, por ejemplo, un material celulósico o un polisacárido o un material que contiene un polisacárido (por ejemplo, almidón). El material celulósico puede ser, por ejemplo, algodón, pulpa de madera o papel. En consecuencia, las realizaciones de los métodos o uso de la invención incluyen o se refieren a métodos de blanqueo y/o modificación (por ejemplo, degradación) de dicho material, que comprenden poner en contacto el material con agua y una formulación blanqueadora.

El método del segundo aspecto de la invención se caracteriza por que la temperatura de la mezcla resultante del contacto se establece para que no sea más alta que aquella a la que se funde el recubrimiento. Con frecuencia, en aplicaciones en las que se utilizan formulaciones blanqueadoras, por ejemplo, en la limpieza de textiles a máquina, se selecciona un programa en la máquina para controlar el régimen de temperatura durante la limpieza. Este es un ejemplo de lo que se quiere decir con la configuración de la temperatura. Por ejemplo, se puede seleccionar un programa de modo que la limpieza se realice a una temperatura de aproximadamente 40 °C. Si la temperatura durante la limpieza se mantiene de acuerdo con este ajuste, en presencia de una formulación blanqueadora que comprende partículas recubiertas como se describe en el presente documento en las que el recubrimiento se funde a, por ejemplo, aproximadamente 50 °C, entonces, el recubrimiento no se fundirá y la limpieza procederá con normalidad. Por otro lado, si la máquina no funciona correctamente, por ejemplo, y la temperatura aumenta a 60 °C, el recubrimiento se fundirá, liberando el contenido de los núcleos de las partículas recubiertas con lo que mejorar el efecto perjudicial sobre el textil producido por la alta temperatura no deseada.

El método del tercer aspecto de la invención es complementario al del segundo aspecto de la invención y no requiere que la temperatura de la mezcla resultante de la puesta en contacto se fije para que no sea más alta que aquella a la que se funde el recubrimiento. Con frecuencia, en aplicaciones en las que se utilizan formulaciones blanqueadoras, por ejemplo, en la limpieza de textiles a máquina, se selecciona un programa (normalmente uno que implica calentar a una temperatura demasiado alta) el catalizador de blanqueo inadecuado presente en la formulación blanqueadora, quizás inadvertidamente, en la máquina. Por ejemplo, se puede seleccionar un programa de modo que la limpieza se realice a una temperatura de aproximadamente 60 °C o superior. A temperaturas por debajo de esta, que normalmente prevalecerá inicialmente, en presencia de una formulación blanqueadora que comprende partículas recubiertas como se describe en el presente documento en las que el recubrimiento se funde a, por ejemplo, aproximadamente 50 °C, entonces el recubrimiento no se fundirá y la limpieza procederá según lo previsto por el fabricante de la formulación blanqueadora. Por otro lado, una vez que la temperatura aumenta a 60 °C, por ejemplo, el recubrimiento se fundirá, liberando el contenido de los núcleos de las partículas recubiertas con lo que mejorar el efecto perjudicial sobre el textil producido por la selección del usuario de una temperatura inadecuadamente alta.

Además de un compuesto peroxi, o un sistema blanqueador que comprende un compuesto peroxi y un precursor del ácido peroxicarboxílico, tales como TAED o NOBS, una formulación blanqueadora típica comprende otros componentes que dependen del fin para el cual está prevista la formulación.

De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, la formulación blanqueadora descrita en el presente documento es adecuada para el uso y se puede usar en, métodos de limpieza de artículos textiles o telas no tejidas, en particular métodos de limpieza de tejidos, es decir, artículos textiles o telas no tejidas, por ejemplo, ropa. Aunque debe entenderse que la invención no se considera que está limitada de esta forma, cuando una formulación blanqueadora se pretende para uso en aplicaciones de lavado de ropa, la formulación blanqueadora comprenderá normalmente otros componentes bien conocidos por las personas normalmente expertas en la técnica, tal como uno o más tensioactivos, por ejemplo, tensioactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos (anfifílicos); estabilizantes del blanqueador (conocidos también como secuestrantes), por ejemplo, secuestrantes orgánicos tales como aminofosfonato o secuestrantes de carboxilato; así como otros componentes, incluyendo (aunque no de forma limitativa) mejoradores de la detergencia, enzimas y agentes perfumantes.

En general, será deseable incorporar uno o más tensioactivos en las formulaciones blanqueadoras de las usadas de acuerdo con la invención, normalmente en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50 % en peso. Estos se seleccionan normalmente de tensioactivos aniónicos y no iónicos. Ventajosamente, cuando se incluyen tensioactivos, estos pueden servir para emulsionar el material de recubrimiento de las partículas recubiertas descritas en el presente documento, si o cuando se funde. Los tensioactivos no iónicos y aniónicos adecuados se pueden elegir entre los tensioactivos descritos en uno o más de "Surface Active Agents" vol. 1, de Schwartz y Perry, Interscience 1949 o Vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958; en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por Manufacturing Confectioners Company; y "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Los ejemplos de descripciones de tensioactivos aniónicos y no iónicos adecuados pueden encontrarse, por ejemplo, en los documentos WO 03/072690 A1 (Unilever N.V. *et al.*), el documento WO 02/068574 A1 (Unilever N.V. *et al.*) y el documento WO 2012/048951 A1 (Unilever PLC *et al.*)

Los compuestos detergentes no iónicos adecuados incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileno, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de óxido de etileno y alquil fenol C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, generalmente de 5 a 25

OE, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> primarios o secundarios lineales o ramificados con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 OE. Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son normalmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, utilizándose el término alquilo para incluir la porción alquilo de radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> superiores, producidos, por ejemplo, a partir de sebo o aceite de coco, alquil C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> bencenosulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> bencenosulfonatos secundarios lineales de sodio; y éter sulfatos de alquiliglicerilo de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo.

Los compuestos detergentes aniónicos típicos son alquil C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> bencenosulfonatos de sodio y alquil C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos, tales como los descritos en el documento EP-A-328 177, que muestran resistencia a la extracción de sales, los tensioactivos de alquilmultiglucósidos descritos en el documento EP-A-070 074 y los alquilmonoglucósidos.

Normalmente, se incluye más de un tipo de tensioactivo. Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos detergentes aniónicos con no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos señalados en el documento EP-A-346 995. Es especialmente preferido un sistema tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> junto con un etoxilato 3-7 OE de alcohol primario C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>.

Cuando está presente, un detergente no iónico (es decir, tensioactivo) está normalmente presente en una cantidad superior al 10 %, por ejemplo, 25-100 % en peso del sistema tensioactivo (es decir, el peso total de tensioactivos presentes en la formulación blanqueadora). Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes en cantidades en el intervalo de aproximadamente 0 % a 100 % en peso del sistema tensioactivo, con la condición de que el % en peso relativo del tensioactivo aniónico y no iónico sea igual o inferior al 100 % en peso.

La formulación blanqueadora puede adoptar cualquier forma física convencional, tal como un polvo, composición granular, comprimidos, una pasta o un gel anhidro.

La formulación blanqueadora utilizada según la presente invención puede comprender adicionalmente una o más enzimas, que pueden proporcionar un rendimiento de limpieza, cuidado del tejido y/o beneficios de higienización. Las enzimas pueden incluir oxidorreductasas, transferasas, hidrolasas, liasas, isomerasas y ligasas. Los miembros adecuados de estas clases de enzimas se describen en la Enzyme Nomenclature 1992: recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology on the nomenclature and classification of enzymes, 1992, ISBN 0-12-227165-3, Academic Press. Se pueden encontrar ejemplos de enzimas adecuadas, por ejemplo, en el documento EP 1 678 286 A1.

Los mejoradores también pueden estar presentes, por ejemplo, aluminosilicatos, en particular zeolitas, por ejemplo, zeolita A, B, C, tipos X e Y, así como la zeolita MAP como se describe en el documento EP 0 384 070 A; y mejoradores de la precipitación. Dichos mejoradores están normalmente presentes en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 10 a 50 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la formulación blanqueadora. Los mejoradores, polímeros y otras enzimas también pueden estar presentes como ingredientes opcionales, como se describe en los documentos WO 00/60045 y WO 2012/104159. Los mejoradores de la detergencia adecuados como ingredientes opcionales incluyen los descritos en el documento WO 00/34427.

El experto en la técnica podrá formular fácilmente una formulación blanqueadora adecuada para su uso en el lavado de ropa de acuerdo con sus conocimientos habituales. Análogamente, el experto en la técnica podrá formular fácilmente formulaciones blanqueadoras adecuadas para su uso en las otras aplicaciones descritas en el presente documento. Tales formulaciones pueden, por ejemplo, comprender catalizadores orgánicos o basados en iones metálicos adicionales adecuados para catalizar la actividad de los compuestos peroxi descritos en el presente documento. Se pueden encontrar ejemplos no limitantes de catalizadores de blanqueo a base de metales de transición, por ejemplo, en el documento EP 2228429 A1 (Unilever PLC y Unilever NV), y las referencias allí citadas y ejemplos de catalizadores orgánicos se pueden encontrar en el documento WO 2012/071153 A1 (The Procter & Gamble Company).

Los siguientes ejemplos no limitantes a continuación sirven para ilustrar más la invención.

### Sección experimental

[Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (como una solución acuosa al 3,5 % en peso en tampón acetato a pH 5, preparada a partir de acetato de Na al 2,4 % en peso, ácido acético glacial al 1,8 % en peso y ajustada a pH 5) se obtuvo como se ha divulgado en otra parte (documento WO 2006/125517). Se preparó [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>COO)(Me<sub>4</sub>DTNE)]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (87 % de nivel de pureza) como se ha desvelado en otra parte (documento WO 2011/106906 (Unilever)).

**Experimento 1: Evidencia de que la presencia de arcilla inhibe la pérdida de viscosidad de la pulpa de madera por  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ .**

5 (1a) Se preparó una solución blanqueadora acuosa que contiene 0,5 g/l de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 11,75 mmol/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 % en peso de Merck), 0,63 g/l de Marlon AS3 (Na-LAS), de Sasol Germany, 0,32 g/l de Lutensol AO7 (no iónico), de BASF, 0,055 g/l de Dequest 2047 (que es 34 % en peso basado en la forma ácida completa del secuestrante y suministrado por Thermphos) de pH 10,5. Una vez hecho, se añadió 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  seguido de la pulpa de madera de eucalipto. Las muestras de pulpa de madera de eucalipto se trataron a 65 °C durante 15 minutos durante 3 veces con una consistencia del 5 % (lo que significa 5 % en peso de pulpa de madera seca sólida en agua), en donde las muestras de pulpa se filtraron y lavaron con agua desmineralizada entre los procesos de tratamiento. Los valores de brillo se determinaron como se desvela en el documento WO 2011/128649.

15 (1b) Se repitió el Experimento 1a anterior sin catalizador (blanco).

(1c) Se repitió el experimento 1a anterior con catalizador en presencia de 10 mg de arcilla bentonita (de Sigma Aldrich) por 20 ml de la solución blanqueadora.

20 Se obtuvieron valores de brillo de 80,3 (exp. 1a), 76,2 (exp. 1b) y 78,4 (exp. 1c), lo que mostró que se había producido cierta inhibición del rendimiento blanqueador debido al catalizador cuando se añadió la arcilla.

Se usaron los mismos lotes de pulpa tratada que se describieron anteriormente (experimentos 1a, b y c) para determinar la pérdida de viscosidad. La pérdida de viscosidad se determinó disolviendo la pulpa de madera en soluciones de Cu(etilendiamina), como se describe en otra parte (SCAN-CM 15:99). Primero se disolvió la pulpa de celulosa en soluciones de Cu con etilendiamina, de acuerdo con el método siguiente: Se pesaron aproximadamente 110 mg de pulpa secada al aire en un matraz cónico y se suspendieron en 10 ml de agua destilada. Se añadieron siete trozos de alambre de cobre y la suspensión se agitó durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 10 ml de Cu(etilendiamina) 1 M y el matraz cónico se llenó completamente con Cu(etilendiamina) 0,5 M de modo que ya no quedaba aire. El volumen total de la solución fue de entre 30 y 33 ml. La solución se agitó durante 30 minutos para disolver toda la pulpa.

Posteriormente se determinó la viscosidad de la solución de la siguiente manera: El tiempo de salida de la solución se determinó usando un viscosímetro capilar usado (suministrado por Rheotek) que estaba equipado con una camisa de agua para mantener la temperatura estable. La camisa de agua se conectó a un baño de agua con una temperatura ajustada a 25 °C.

Los cálculos para determinar la viscosidad intrínseca se realizaron como se describe en la norma de Etiopía ISO 5351:2012 (<https://law.resource.org/pub/et/ibr/et.iso.5351.ds.2012.pdf>). Este valor se utilizó posteriormente para calcular el Grado de polimerización de la pulpa utilizando la siguiente ecuación  $[\eta] = Q \times \text{DP}^a$   
 Con  $[\eta]$ : viscosidad intrínseca, DP: Grado de polimerización,  $Q = 2,28$  y  $a = 0,76$   
 Más detalles sobre el origen de la ecuación y los valores de los parámetros Q y a se pueden encontrar en

- 45 - Gruber, E., Gruber, R.: Viskosimetrische Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose. Das Papier 35(1981):4, 133-141
- Marx-Figini, M.: Significance of the intrinsic viscosity ratio of unsubstituted and nitrated cellulose in different solvents. Angew. Makromol. Chemie 72(1978), 161-171

El factor s (factor de daño) se calculó según O. Eisenhut, Melliand's Textileberichte, 22, 424-426 (1941).

Los valores se indican como factores s: un valor más alto indica una mayor pérdida de viscosidad de la cadena de polímero de celulosa y, por lo tanto, un factor de daño químico más alto. Los experimentos realizados fueron con 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  (1a), sin catalizador (1b) y con 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  en presencia de 10 mg de arcilla bentonita por 20 ml de la solución blanqueadora (1c).

Se obtuvieron los factores de daño (factores s) de 0,28 (exp. 1a), 0,12 (exp. 1b) y 0,16 (exp. 1c), mostrando que el factor de daño de la celulosa del experimento con catalizador y arcilla es muy similar al blanco, lo que sugiere que la actividad dañina de la celulosa se reduce en gran medida.

**Experimento 2 Evidencia de que la presencia de arcilla inhibe la pérdida de viscosidad de la pulpa de madera por  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ .**

Se realizó el mismo tipo de experimentos con pulpa de madera de eucalipto que se ha descrito anteriormente, excepto para usar un perfil de calentamiento (de 25 °C a 85 °C a un incremento de temperatura de 1,33 °C/min y luego dejar las soluciones durante 15 minutos a 85 °C) y usar  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$  como catalizador de blanqueo. Cuando la solución alcanzó los 85 °C (después de aproximadamente 45 minutos), se añadió una alícuota adicional de

peróxido de hidrógeno (11,8 mmol/l) para evitar la pérdida de blanqueo o el daño debido a la descomposición del peróxido. Estos experimentos se realizaron a temperaturas más altas y a niveles de catalizador mucho más altos, como se sabe que  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$  da un perfil dañino de la celulosa más débil que  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$  (documento US 2001/0025695).

5 Las soluciones blanqueadoras consistieron inicialmente en 0,5 g/l de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 11,75 mmol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 % en peso de Merck), opcionalmente 10  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$  y 0,183 mmol/l de DTPA (dietiltriamina-N,N,N',N'',N''-pentaacetato (50 % en peso - Dissolvine D50, de Akzo Nobel)

10 El experimento 2a se realizó usando 10  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$

El experimento 2b se realizó sin catalizador con solo peróxido de hidrógeno (blanco),

15 El experimento 2c se realizó usando 10  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$  en presencia de 20 mg de arcilla bentonita por 20 ml de la solución blanqueadora que se añadió cuando la solución alcanzó una temperatura de 45 °C. Se obtuvieron valores de brillo de 88,3 (exp. 2a), 80,0 (exp. 1b) y 85,4 (exp. 2c), lo que mostró que se había producido cierta inhibición del rendimiento blanqueador debido al catalizador cuando se añadió la arcilla.

20 Se usaron las mismas muestras de pulpa de madera tratadas descritas anteriormente (2a-c) para determinar la pérdida de viscosidad como se describe en el experimento 1.

Se obtuvieron los factores de daño (factores s) de 0,38 (exp. 2a), 0,03 (exp. 2b) y 0,18 (exp. 2c), mostrando que el factor de daño de la celulosa del experimento con catalizador y arcilla se reduce claramente en comparación con la solución que no contenía arcilla.

25 **Experimento 3 Evidencia de que el negro de humo inhibe la actividad blanqueadora en las manchas de té mediante  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ .**

30 Los experimentos de blanqueo de un solo lavado se llevaron a cabo como se describe en el Experimento 1 pero con las siguientes diferencias:

- se añadieron 20 mg de ácido láurico (de Merck) a la solución blanqueadora
- El sustrato utilizado fue la mancha BC1 (mancha de té) adquirido de CFT BV (Vlaardingen, Países Bajos)

35 La actividad blanqueadora del catalizador se midió como valores  $\Delta R$  \* a 460 nm como se desvela en otra parte (documento EP0909809B/Unilever), excepto para secar los paños de prueba BC-1, que en este caso se hizo mediante secado en condiciones ambientales.

40 Se probaron varias condiciones, cada una basada en la solución blanqueadora descrita en el Experimento 1a con las siguientes particularidades:

(a) Con 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$

(b) Como se ha descrito anteriormente en ausencia de catalizador (blanco)

45 (c) Como se ha descrito anteriormente en el experimento 3a pero esta vez se añadieron a la solución blanqueadora 20 mg de arcilla bentonita por 20 ml antes de añadir 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ . La solución se dejó durante 15 minutos a TA antes de la introducción de BC-1.

(d) Como se ha descrito anteriormente en el Experimento 3(a), pero esta vez se añadieron 20 mg de negro de humo (Evonik) por 20 ml a la solución de lavado antes de los 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ . La solución se dejó durante 15 minutos a TA antes de la introducción de BC-1.

50 Los resultados de blanqueo obtenidos fueron 13,8 (exp. 3a), 5,8 (exp. 3b), 6,4 (exp. 3c), 5,4 puntos  $\Delta R$  (exp. 3d). Estos resultados muestran que además de la arcilla bentonita, el negro de humo también proporciona una reducción eficaz del rendimiento blanqueador del catalizador, lo que sugiere procesos de adsorción sobre el material de negro de humo.

55 **Experimento 4. Pruebas para demostrar que los gránulos que contienen arcilla bentonita mezclada con ácido láurico muestran una inhibición eficaz de la actividad blanqueadora de las manchas de té por parte de los catalizadores solo por encima del punto de fusión del ácido láurico.**

60 En la siguiente serie de experimentos se prepararon gránulos de ácidos grasos que contienen la arcilla bentonita. Se usó ácido láurico (de Merck), pf. 43 °C, para preparar gránulos de arcilla bentonita-ácido graso (50-50 % en peso) en una escala de un gramo. El ácido graso se fundió calentándolo en un baño de agua justo por encima del punto de fusión, luego se añadió arcilla y se mezcló bien con el ácido graso fundido. Usando una pipeta, la mezcla de arcilla y ácido graso se extendió gota a gota sobre una placa de vidrio. Cuando las gotas de ácido graso-arcilla se enfrían, se obtuvieron gránulos de aproximadamente 20-25 mg.

65 Las soluciones blanqueadoras que contenían  $\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (en los experimentos a, c y d)

también contenían los mismos ingredientes que se dieron en el experimento 1 (excepto que el contenido de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era ahora de 11 mmol/l).

5 El rendimiento del sistema de blanqueo se evaluó usando manchas BC-1 como se describe para el experimento 3 a 65 °C y 30 °C.

- (a) Con 1,5 µmol/l de [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y 20 mg de ácido láurico
- (b) sin catalizador (blanco), con 20 mg de ácido láurico
- (c) con 1,5 µmol/l de [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y 20 mg de arcilla bentonita por 20 ml de la solución blanqueadora y 20 mg de ácido láurico
- (d) con 1,5 µmol/l de [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y 40 mg de gránulos de ácido láurico/arcilla bentonita (50/50 % en peso) por 20 ml de la solución blanqueadora.

15 De forma análoga, los experimentos 4a y 4d se repitieron usando 5 µmol/l de [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>2</sub>(µ-CH<sub>3</sub>COO)(Me<sub>4</sub>DTNE)]<sup>2+</sup> a 85 °C y 30 °C durante 15 minutos en lugar de 1,5 µmol/l de [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Las soluciones blanqueadoras que contienen [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>2</sub>(µ-CH<sub>3</sub>COO)(Me<sub>4</sub>DTNE)]<sup>2+</sup> también contenían los mismos ingredientes que se dieron en el experimento 1, excepto por el uso de 1,25 g/l de Lutensol (tensoactivo no iónico, de BASF) y ausencia de Na-LAS en la solución blanqueadora y el contenido de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que fue de 11 mmol/l.

20 Los resultados se proporcionan en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1. Rendimiento de blanqueo de la mancha BC-1 de los catalizadores en presencia y ausencia de gránulos de arcilla-ácido graso a 30 y 65 °C (para [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) o 30 °C y 85 °C (para [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>2</sub>(µ-CH<sub>3</sub>COO)(Me<sub>4</sub>DTNE)]<sup>2+</sup>).

	30 °C	65 °C	85 °C
1,5 µmol/l de [Mn <sub>2</sub> (µ-O) <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	10,7	12,7	n.d.
Sin [Mn <sub>2</sub> (µ-O) <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	3,3	5,7	n.d.
1,5 µmol/l de [Mn <sub>2</sub> (µ-O) <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> con arcilla bentonita	5,3	7,4	n.d.
1,5 µmol/l de [Mn <sub>2</sub> (µ-O) <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> con gránulos ácido láurico/arcilla bentonita	8,6	7,5	n.d.
5 µmol/l de [Mn <sub>2</sub> (µ-O) <sub>2</sub> (µ-CH <sub>3</sub> COO)(Me <sub>4</sub> DTNE)] <sup>2+</sup>	11,6	n.d.	23,0
Sin [Mn <sub>2</sub> (µ-O) <sub>2</sub> (µ-CH <sub>3</sub> COO)(Me <sub>4</sub> DTNE)] <sup>2+</sup>	4,1	n.d.	10,5
5 µmol/l de [Mn <sub>2</sub> (µ-O) <sub>2</sub> (µ-CH <sub>3</sub> COO)(Me <sub>4</sub> DTNE)] <sup>2+</sup> con arcilla bentonita	5,4	n.d.	13,3
5 µmol/l de [Mn <sub>2</sub> (µ-O) <sub>2</sub> (µ-CH <sub>3</sub> COO)(Me <sub>4</sub> DTNE)] <sup>2+</sup> con gránulos de ácido láurico/arcilla bentonita	9,8	n.d.	13,5
n.d. no determinado			

25 Estos resultados muestran que a 65 °C en presencia de gránulos de arcilla bentonita-ácido láurico, el rendimiento de [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> se reduce significativamente a un valor similar al observado al usar la arcilla ( sin el ácido graso), lo que sugiere que cuando el ácido láurico se funde, el catalizador queda expuesto a la arcilla, que luego se libera.

30 A 30 °C, sin embargo, el rendimiento del [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> en presencia de arcilla solo es mucho peor que cuando se utilizan gránulos de ácido láurico/arcilla, mostrando que a esta baja temperatura los gránulos de arcilla-ácido láurico no liberan la arcilla ya que no se ha alcanzado la temperatura de fusión del ácido láurico. Es posible que parte de la arcilla de la capa exterior todavía esté en contacto con la solución blanqueadora, lo que explica el rendimiento algo reducido del catalizador en estas condiciones (cuando la arcilla estaría completamente protegida, el rendimiento de blanqueo debe ser el mismo).

35 Los resultados obtenidos al utilizar [[Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>2</sub>(µ-CH<sub>3</sub>COO)(Me<sub>4</sub>DTNE)]<sup>2+</sup> apuntan a la misma conclusión: a bajas temperaturas (30 °C, la arcilla no se libera, mientras que a 85 °C, muy por encima del punto de fusión del ácido graso, el rendimiento de blanqueo se reduce debido a la adsorción del catalizador en la arcilla liberada (y es similar al valor de la arcilla añadida solamente).

45 **Experimento 5. Pruebas para demostrar que los gránulos que contienen arcilla bentonita mezclada con ácido láurico muestran solo una inhibición eficaz de la degradación del almidón por [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> por encima del punto de fusión del ácido láurico.**

50 También se han llevado a cabo experimentos modelo para evaluar la degradación del almidón como modelo para la degradación de la celulosa utilizando [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Estos experimentos modelo se realizaron porque el almidón es mucho más sensible a la degradación que la celulosa y, por lo tanto, también puede controlarse la actividad dañina a baja temperatura por [Mn<sub>2</sub>(µ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. El sustrato usado para estos experimentos fue una amilosa reticulada pigmentada adquirida de Megazyme (nombre comercial Amylazyme). Cuando se destruye la amilosa

(almidón), el tinte se libera y el grado de degradación del almidón se puede controlar midiendo la absorbancia de la solución a 590 nm (absorción máxima del tinte).

5 Esto nos permitió demostrar que la arcilla mezclada con ácido láurico no se libera a baja temperatura, lo que lleva a una degradación significativa del almidón por parte del catalizador, mientras que a alta temperatura, esta actividad dañina se inhibe debido a la liberación de arcilla y, en consecuencia, la inactivación del catalizador por la arcilla.

10 Para estos experimentos se usó una solución acuosa que contenía 0,5 g/l de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 11,0 mmol/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 % en peso de Merck), 2,5 μmol/l de [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0,055 g/l de Dequest 2047 (que es 34 % en peso basado en la forma ácida completa del secuestrante y suministrado por Thermphos) de pH 10,5. Todos los experimentos se realizaron a una escala de 5 ml. Otros 9 mg de ácido láurico (de Merck) y 1 mg de arcilla bentonita (de Sigma-Aldrich), se utilizaron (ya sea solo ácido láurico (b), o ambos ingredientes añadidos por separado (c) o dosificados juntos como un gránulo (d)), como se muestra en el experimento 4. También se realizó un blanco (ácido láurico sin catalizador - experimento a) Cabe señalar que en el experimento 4, la relación en peso de ácido láurico/arcilla fue de aproximadamente 1/1, mientras que para este experimento la relación en peso fue de 9/1.

15 Las temperaturas utilizadas fueron 30 °C (30 min) y 65 °C (5 min), el experimento a baja temperatura se realizó durante un período de tiempo más largo que el experimento a alta temperatura, para asegurar que se libere suficiente tinte para mediciones precisas.

20 El procedimiento general fue el siguiente: se añadieron agua desmineralizada, carbonato de sodio y secuestrante en un tubo reactor y se colocaron en un baño de agua a 65 °C o 30 °C. La solución tenía un pH inicial de 10,5 y se agitó continuamente. Después de calentar la solución, se añadieron H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el catalizador (y se ajustó el pH a 10,5). Luego se añadieron ácido láurico/arcilla, después de lo cual se introdujo un gránulo de almidón (amilasa) (de Megazyme). El gránulo de almidón contiene un tinte azul que se libera si el almidón se degrada. Cuanto más degradado está el almidón, más tinte se libera. Después de 5 minutos de tiempo de reacción (para experimentos a 65 °C) o de 30 minutos de tiempo de reacción (para experimentos a 30 °C), los tubos del reactor se sacaron del baño de agua y se colocaron en agua helada para detener la reacción. Las muestras se centrifugaron a 4.000 rpm durante 2 minutos para que el material sólido se separara del líquido. Se pipetearon 4 x 100 ul del líquido transparente (azul) en 4 pocillos de la MTP (placa de microvaloración) y se midió la absorbancia a 590 nm usando un espectrofotómetro de placa de microvaloración Multiskan (modelo Multiskan EX, proveedor Thermo Scientific).

Los resultados de los experimentos se muestran en la tabla 2 a continuación.

35 Tabla 2. Experimentos de degradación del almidón usando [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> usando gránulos de arcilla-ácido graso a 30 °C (30 min) y 65 °C (5 min).

		30 °C	65 °C
(a)	Sin [Mn <sub>2</sub> (μ-O) <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> con ácido láurico	0,12	0,22
(b)	[Mn <sub>2</sub> (μ-O) <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> con ácido láurico	0,56	1,04
(c)	[Mn <sub>2</sub> (μ-O) <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> con ácido láurico y arcilla de bentonita añadidos por separado	0,15	0,23
(d)	[Mn <sub>2</sub> (μ-O) <sub>3</sub> (Me <sub>3</sub> TACN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> con gránulos de ácido láurico/arcilla bentonita	0,52	0,29

Los resultados de la Tabla 2 muestran lo siguiente:

40 (a) Los blancos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin catalizador) muestran cierta liberación de tinte a 30 y 65 °C.  
 (b) La adición del catalizador con ácido láurico muestra una liberación mucho mayor del tinte a ambas temperaturas, aunque la liberación de tinte a 65 °C es mucho mayor que a 30 °C, a pesar del tiempo de reacción mucho más corto.  
 45 (c) La adición de arcilla conduce a una fuerte inhibición de la liberación de tinte, presumiblemente debido a la adsorción del catalizador en la arcilla bentonita, que se observa a ambas temperaturas (es decir, la liberación de tinte ahora es similar a los espacios en blanco (a)).  
 (d) La adición del gránulo que contiene arcilla y ácido láurico conduce a una fuerte inhibición de la liberación de tinte solo a 65 °C, mientras que a 30 °C el catalizador permanece tan activo como en el experimento b. Esto muestra que a baja temperatura, los gránulos de ácido láurico/arcilla permanecen intactos, lo que entonces no conducirá a una inactivación del catalizador, mientras que a alta temperatura (por encima del punto de fusión del ácido láurico), la arcilla se libera y provoca la inhibición del catalizador evitando que produzca la degradación de la amilosa (como modelo para el daño de la celulosa).

55 **Experimento 6. Pruebas para demostrar que la adición de enzima catalasa encapsulada en un gránulo de ácido graso conduce a la descomposición del peróxido de hidrógeno cuando el gránulo se desintegra a 65 °C.**

En esta serie de experimentos se demostrará que la adición de una enzima catalasa incorporada en un sedimento de ácido graso a la solución que contiene el catalizador y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conduce a la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solo a una temperatura a la que se funde el ácido láurico.

Para estos experimentos se usó una solución acuosa que contenía 0,5 g/l de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 11,0 mmol/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 % en peso de Merck), 0,63 g/l de Marlon AS3 (Na-LAS), (de Sasol Germany), 0,32 g/l de Lutensol AO7 (no iónico) (de BASF), 0,055 g/l de Dequest 2047 (que es 34 % en peso basado en la forma ácida completa del secuestrante y suministrado por Thermphos) de pH 10,5 (todas realizadas a escala de 100 ml).

Además, cuando fue apropiado, se usaron 25 mg de ácido láurico (de Merck), 25 mg de  $\text{CaCO}_3$  (de Sigma-Aldrich), 25 mg de la zeolita, Doucil 4A (de PQ Corporation) y 1,75  $\mu\text{l}$  de Terminox Supreme 1000 BCU (de Novozymes) por 100 ml de solución (obsérvese que como 1,75  $\mu\text{l}$  no se pueden dosificar con precisión, se añadió una solución diluida 100 veces (175  $\mu\text{l}$ )).

La solución acuosa de catalasa se llevó a  $\text{CaCO}_3$  o zeolita Doucil 4A, respectivamente, para poder fabricar gránulos sólidos que contenían ácido láurico con la catalasa Terminox Supreme. A 0,5 g de  $\text{CaCO}_3$  se le añadió una solución de 35  $\mu\text{l}$  de Terminox Supreme en 1,0 ml de agua, después de lo cual se secó el sólido a 30 °C durante 2 horas. A 0,5 g de Doucil 4A se le añadió una solución de 35  $\mu\text{l}$  de Terminox Supreme (catalasa) en 0,5 ml de agua, después de lo cual se secó el sólido a 30 °C durante 1,5 horas. La incorporación en ácido láurico de los sólidos que contienen la catalasa Terminox Supreme se realizó fundiendo el ácido láurico a 48 °C, después de lo cual se añadió el sólido. Usando una pipeta, la mezcla de ácido láurico-sólido ( $\text{CaCO}_3$ /Doucil 4A (1/1 p/p) con Terminox Supreme) se extendió gota a gota sobre una placa de vidrio. Cuando las gotas de ácido láurico se enfriaron, se obtuvieron gránulos de aproximadamente 10-30 mg.

Los niveles de peróxido de hidrógeno se determinaron mediante una valoración estándar de permanganato de potasio (Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, Quinta edición, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989). Estos niveles se determinaron a  $t = 0$  (antes de la adición de la enzima catalasa) y después de 10 minutos a 65 y 30 °C, respectivamente.

Todos los niveles de peróxido de hidrógeno se determinaron sin el catalizador de manganeso presente, para mostrar que la enzima está activa a 30 y 65 °C, se puede llevar sobre un soporte sólido ( $\text{CaCO}_3$  o zeolita Doucil 4A) y se puede incorporar en un gránulo que contiene ácido láurico. Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3. Niveles de peróxido de hidrógeno medidos después de un tiempo de reacción de 10 minutos (en % con respecto a los valores iniciales) a 30 °C (30 min) y 65 °C (5 min).

		30 °C	65 °C
(a)	Sin catalasa + ácido graso (añadido por separado)	100,2	98,9
(b)	Catalasa + ácido graso (añadido por separado)	3,7	5,2
(c)	Catalasa en $\text{CaCO}_3$ + ácido graso (añadido por separado)	4,2	18,9
(d)	Catalasa en zeolita Doucil 4A + ácido graso (añadido por separado)	3,4	20,0
(e)	Catalasa en $\text{CaCO}_3$ incorporada al ácido graso como un gránulo	77,6	16,7
(f)	Catalasa en zeolita Doucil 4A incorporada al ácido graso como un gránulo	83,9	30,2

Los experimentos que se muestran en la Tabla 3 indican lo siguiente:

- (a) Tanto a 30 como a 65 °C, las soluciones de peróxido de hidrógeno son estables durante 10 minutos cuando no se añade la enzima catalasa.
- (b) La adición de la enzima catalasa y el ácido graso conduce a una rápida degradación del peróxido de hidrógeno a ambas temperaturas, lo que indica que la enzima está activa para degradar el peróxido de hidrógeno a 30 y 65 °C, como se esperaba a partir de las publicaciones bibliográficas (véase, M. Subramanian Senthil Kannan, R. Nithyanandan, Indian Textile Journal, febrero de 2008).
- (c) Incorporación de la enzima en  $\text{CaCO}_3$  sólido, da una muy buena actividad enzimática a 30 °C, mientras que a 65 °C se encontró una actividad ligeramente menor que la referencia (b).
- (d) La incorporación de la enzima en zeolita sólida Doucil 4A, da una muy buena actividad enzimática a 30 °C, mientras que a 65 °C se encontró una actividad ligeramente menor que la referencia (b).
- (e) La incorporación de la enzima catalasa/ $\text{CaCO}_3$  en el ácido láurico como gránulos, conduce a 30 °C a un alto nivel de peróxido de hidrógeno, mostrando que la mayor parte de la enzima está atrapada dentro del gránulo. A 65 °C, el peróxido de hidrógeno restante es similar al valor obtenido cuando la enzima catalasa/ $\text{CaCO}_3$  y el ácido láurico se añadieron por separado (c). Esto muestra que a 30 °C el gránulo está intacto y no permite que la enzima atrapada induzca la descomposición del peróxido de hidrógeno, mientras que a 65 °C la enzima se libera y se activa para descomponer el peróxido de hidrógeno.
- (f) La incorporación de la enzima catalasa/zeolita Doucil 4A en el ácido láurico en forma de gránulos, conduce a 30 °C a un alto nivel de peróxido de hidrógeno, mostrando que la mayor parte de la enzima está atrapada dentro del gránulo. A 65 °C, el peróxido de hidrógeno restante es similar al valor obtenido cuando la enzima catalasa/zeolita Doucil 4A y el ácido láurico se añadieron por separado (d). Además, estos resultados muestran que a 30 °C el gránulo está intacto y no permite que la enzima atrapada induzca la descomposición del peróxido de hidrógeno, mientras que a 65 °C la enzima se libera y se activa para descomponer el peróxido de hidrógeno.

**Experimento 7. Pruebas para demostrar que la adición de la enzima catalasa encapsulada en un gránulo de ácido graso conduce a la inhibición del blanqueamiento de las manchas solo cuando la enzima se libera del gránulo.**

5 Para estos experimentos se usó una solución acuosa que contenía 0,5 g/l de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 11,0 mmol/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 % en peso de Merck), 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 0,63 g/l de Marlon AS3 (Na-LAS), (de Sasol Germany), 0,32 g/l de Lutensol AO7 (no iónico), (de BASF), 0,055 g/l de Dequest 2047 (que es 34 % en peso basado en la forma ácida completa del secuestrante y suministrado por Thermphos) de pH 10,5 (todos realizados a escala de 20 ml).

10 Además, cuando fue apropiado, se usaron 5 mg de ácido láurico (de Merck), 5 mg de  $\text{CaCO}_3$  (de Sigma-Aldrich), 5 mg de la zeolita, Doucil 4A (de PQ Corporation) y 0,35  $\mu\text{l}$  de Terminox Supreme 1000 BCU (de Novozymes) por 20 ml de solución (de nuevo, la solución de catalasa se ha diluido 100 veces a partir de la cual se añadieron 35  $\mu\text{l}$  a la solución). La actividad blanqueadora de las manchas BC-1 se determinó como se describe en el experimento 3.

15 Primero se determinó una calibración del grado de blanqueamiento de BC-1 después de 15 minutos a diferentes niveles de peróxido de hidrógeno y 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  (a 30 y 65 °C). Los resultados se muestran en la Tabla 4, a continuación.

20 Tabla 4. Valores de blanqueo  $\Delta R$  obtenidos después de 15 minutos usando 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$  y diferentes niveles de peróxido de hidrógeno a 30 y 65 °C.

	Nivel de $\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol/l)	30 °C	65 °C
(a)	11	10,1	20,1
(b)	8,25	9,2	17,5
(c)	5,5	8,0	15,2
(d)	2,75	6,2	11,0
(e)	0	0,3	1,6

Los resultados anteriores muestran que con niveles relativamente bajos de peróxido de hidrógeno todavía se puede obtener un efecto blanqueador muy significativo y, combinados con el resultado del experimento 6, el efecto de la enzima catalasa debería ser notable.

A continuación, el efecto de la adición de la enzima catalasa incorporada en el ácido graso/ $\text{CaCO}_3$  o el ácido graso/zeolita Doucil 4A sobre el blanqueo de BC-1 se evaluó a 30 y 65 °C (15 minutos). Los resultados se muestran en la Tabla 5, a continuación.

30 Tabla 5. Los valores de blanqueo  $\Delta R$  (manchas BC-1) obtenidos después de 15 minutos usando 1,5  $\mu\text{mol/l}$  de  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  11 mM y enzima catalasa incorporada en el gránulo de ácido láurico a 30 y 65 °C.

		30 °C	65 °C
(a)	Solución de catalasa + ácido graso (añadido por separado)	2,6	9,1
(b)	Catalasa en $\text{CaCO}_3$ + ácido graso (añadido por separado)	3,4	9,7
(c)	Catalasa en zeolita Doucil 4A + ácido graso (añadido por separado)	2,9	9,8
(d)	Catalasa en $\text{CaCO}_3$ incorporada al ácido graso como un gránulo	9,3	10,7
(e)	Catalasa en zeolita Doucil 4A incorporada al ácido graso como un gránulo	9,6	12,7

35 Los resultados presentados en la Tabla 5 anterior muestran que

- (a) La adición de la enzima catalasa conduce a una reducción muy significativa de la actividad blanqueadora a 30 y 65 °C, mostrando que la cantidad de peróxido de hidrógeno que queda es baja (menos de 2,75 mM - véase la Tabla 4)
- (b) Se obtuvieron resultados similares cuando se dosificó el sólido de enzima de carbonato de calcio/catalasa.
- (c) Se obtuvieron resultados similares cuando se dosificó el sólido de zeolita/enzima catalasa.
- (d) Cuando se incorporó la enzima catalasa/ $\text{CaCO}_3$  en el gránulo de ácido láurico, el resultado de blanqueo a 65 °C es similar al que se añadió la enzima/ $\text{CaCO}_3$  por separado del ácido láurico (exp. b), pero a 30 °C ahora la actividad blanqueadora es mucho mayor que la obtenida en el experimento comparativo b. Esto muestra de nuevo que la enzima permanece atrapada a 30 °C cuando se dosifica en el gránulo de ácido láurico.
- (e) Se obtuvieron resultados similares cuando se utilizó el gránulo de zeolita/catalasa/ácido láurico frente a cuando se añadió la zeolita/enzima por separado del ácido láurico (experimento c).

40 Por lo tanto, se concluye que de manera similar a los experimentos de estabilidad del peróxido de hidrógeno mostrados en el Experimento 6, la enzima se puede incorporar al ácido láurico asegurando que la enzima solo esté activa para degradar el peróxido de hidrógeno cuando el ácido láurico se funde y permite la liberación de la enzima.

**Experimento 8. Pruebas para demostrar que la adición de enzima catalasa encapsulada en un gránulo de ácido**

**graso conduce a una disminución del brillo de la pulpa de madera y una disminución de la degradación de la celulosa de la pulpa de madera cuando la enzima catalasa se libera del gránulo.**

5 Para estos experimentos se usó una solución acuosa que contenía pulpa de madera de eucalipto (a una consistencia del 5 %), 0,5 g/l de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,63 g/l de Marlon AS3 (Na-LAS), de Sasol Germany, 0,32 g/l de Lutensol AO7 (no iónico), 1,5 μmol/l de [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>TACN)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0,055 g/l de Dequest 2047 (que es 34 % en peso basado en la forma ácida completa del secuestrante y suministrado por Thermphos) de pH 10,5 (todas realizadas a escala de 20 ml).

10 Además, cuando fue apropiado, se usaron 11,0 mmol/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 % en peso de Merck), 5 mg de ácido láurico (de Merck), 5 mg de CaCO<sub>3</sub> (de Sigma-Aldrich), 5 mg de la zeolita, Doucil 4A (de PQ Corporation) y 10,0 μl de Terminox Supreme 1000 BCU (de Novozymes) por 20 ml de solución.

15 La solución acuosa de catalasa se llevó a CaCO<sub>3</sub> o zeolita Doucil 4A, respectivamente, para poder fabricar gránulos sólidos que contenían ácido láurico con la catalasa Terminox Supreme. A 0,5 g de CaCO<sub>3</sub> o zeolita Doucil 4A se le añadió 1 ml de Terminox Supreme, después de lo cual se secó el sólido durante la noche a TA. La incorporación en ácido láurico de los sólidos que contienen la catalasa Terminox Supreme se realizó fundiendo el ácido láurico a 48 °C, después de lo cual se añadió el sólido. Usando una pipeta, la mezcla de ácido láurico-sólido (CaCO<sub>3</sub>/Doucil 4A con Terminox Supreme) se extendió gota a gota sobre una placa de vidrio. Cuando las gotas de ácido láurico se enfriaron, se obtuvieron gránulos de aproximadamente 10-30 mg. La relación ácido láurico/sólido de los gránulos fue 1/1 p/p.

20 La pulpa de eucalipto se trató 3 veces durante 15 minutos a 65 °C, en donde las muestras de pulpa se filtraron y lavaron con agua desmineralizada entre los procesos de tratamiento. Los valores de brillo se determinaron como se describe en el documento WO 2011/128649. El daño se determinó controlando la pérdida de viscosidad de la pulpa disuelta en solución de Cu(etilendiamina), como se describe en el Experimento 1.

25

Tabla 6 Brillo y daño (factor s) de la pulpa de eucalipto tratada 3 veces a 65 °C.

		Brillo	factor s
(a)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 11 mM + 5 mg de ácido láurico	83,8	0,41
(b)	No H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 5 mg de ácido láurico	70,7	0,10
(c)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 11 mM + 10 ul de catalasa + 5 mg de ácido láurico	74,1	0,12
(e)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 11 mM + 10 ul de catalasa en 5 mg de CaCO <sub>3</sub> + 5 mg de ácido láurico	72,3	0,17
(f)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 11 mM + 10 ul de catalasa en 5 mg de zeolita Doucil 4A + 5 mg de ácido láurico	72,7	0,21
(g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 11 mM + 10 ul de catalasa en 5 mg de CaCO <sub>3</sub> incorporados en 5 mg de ácido láurico	74,0	0,21
(h)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 11 mM + 10 ul de catalasa en 5 mg de zeolita Doucil 4A incorporados en 5 mg de ácido láurico	75,6	0,19

Los resultados presentados en la tabla 6 anterior muestran que:

- 30 (a) + (b) La presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da mayor brillo y daño que cuando no hay H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente.  
 (c) La adición de enzima catalasa a la mezcla de reacción disminuye el brillo y el daño en comparación con (a). Esto indica que (parte de) el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es descompuesto por la catalasa.  
 (d) + (e) La adición de enzima catalasa depositada sobre un sólido (CaCO<sub>3</sub> o zeolita Doucil 4A) disminuye el brillo y el daño en comparación con (a). Esto indica que (parte de) el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es descompuesto por la catalasa.  
 35 (f) + (g) La adición de enzima catalasa depositada sobre un sólido (CaCO<sub>3</sub> o zeolita Doucil 4A) e incorporada en ácido láurico disminuye el brillo y el daño en comparación con (a).

Esto indica que la catalasa/sólido se libera de su recubrimiento de ácido graso y, por lo tanto, descompone el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

40 Cabe señalar que cuando se lleva a cabo un experimento de blanqueo estándar en las condiciones del experimento 8 (a), excepto para usar 1,4 mmol/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el efecto de blanqueo en la pulpa de madera es de 79,2 puntos de brillo en lugar de 83,8 puntos de brillo (para 11 mmol/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solo se obtienen 70,7 puntos de brillo. De manera similar, el factor s (factor de daño) en la celulosa de pulpa de madera varía de 0,41 (para 11 mmol/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 0,38 (para 1,4 mmol/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y 0,10 para la solución sin peróxido de hidrógeno.

45

Estos resultados indican que cantidades relativamente pequeñas de peróxido de hidrógeno presentes en la solución blanqueadora conducen a un efecto blanqueador significativo y un efecto sobre el daño de la celulosa. Por tanto, los resultados mostrados en la tabla 6 (experimentos c-h) indican que la enzima catalasa descompuso al menos el 90 % del peróxido de hidrógeno en el curso del experimento.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación blanqueadora que comprende una o más partículas y, por separado a las partículas, un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición, comprendiendo las partículas:

- (i) un núcleo que comprende un material de soporte sólido inorgánico seleccionado del grupo que consiste en arcillas, silicatos de aluminio, silicatos, sílices, negro de humo y carbón activado, o una enzima catalasa o un imitador de la misma; y una cantidad de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 10 % en peso de un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición, siendo la cantidad de catalizador con respecto al peso del núcleo; y
- (ii) un recubrimiento que encapsula el núcleo, que comprende un material que se funde a una temperatura de entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 90 °C,

con la condición de que, cuando el material de soporte sólido inorgánico es talco o arcilla, el núcleo no comprende un compuesto peroxi o una fuente del mismo o una enzima catalasa o una imitación de la misma.

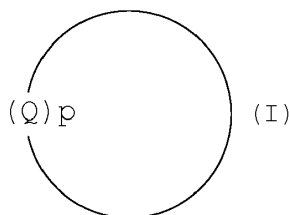
2. La formulación de la reivindicación 1, en donde el material de soporte sólido inorgánico es una arcilla.

3. La formulación de la reivindicación 2, en donde la arcilla es bentonita.

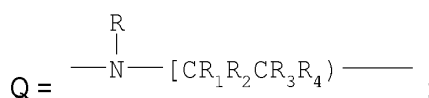
4. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el núcleo comprende catalasa soportada por carbonato de calcio y/o zeolita.

5. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde no hay catalizador de blanqueo que contenga iones de metales de transición en el núcleo.

6. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador separado de las partículas comprende un complejo mononuclear o dinuclear que comprende un ligando de fórmula (I):



en la que:



p es 3;

R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH; o un R está unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un puente arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o un puente que comprende una o dos unidades alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y una unidad arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, puente que puede estar opcionalmente sustituido una o más veces con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> independientemente seleccionados; y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilhidroxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

7. La formulación de la reivindicación 6, en donde el catalizador separado de las partículas comprende 1,2-bis (4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclono-1-il)etano y el recubrimiento funde entre aproximadamente 50 y aproximadamente 70 °C.

8. La formulación de la reivindicación 6, en donde el catalizador separado de las partículas comprende 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-1-il)etano y el recubrimiento funde entre aproximadamente 30 y aproximadamente 50 °C, por ejemplo, entre aproximadamente 40 y aproximadamente 50 °C.

9. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador separado de las partículas comprende uno o más contraiones seleccionados del grupo que consiste en Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y acetato que no están coordinados con un ion de metal de transición del catalizador.

10. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un percarbonato de metal alcalino y/o un tensioactivo.

- 5 11. Un método que comprende poner en contacto un sustrato con agua y una formulación blanqueadora, comprendiendo la formulación blanqueadora una o más partículas y, por separado a las partículas, una sal catalizadora de blanqueo que contiene iones de metal de transición, comprendiendo las partículas:
- 10 (i) un núcleo que comprende un material de soporte sólido inorgánico seleccionado del grupo que consiste en arcillas, silicatos de aluminio, silicatos, sílices, negro de humo y carbón activado o una enzima catalasa o una imitación de los mismos; y una cantidad de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 10 % en peso de un catalizador de blanqueo que contiene iones de metal de transición, siendo la cantidad de catalizador con respecto al peso del núcleo; y
- 15 (ii) un recubrimiento que encapsula el núcleo, que comprende un material que se funde a una temperatura de entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 90 °C,
- caracterizado por que** la temperatura de la mezcla resultante del contacto se establece para que no sea más alta que aquella a la que se funde el material de recubrimiento.
- 20 12. Un método que comprende poner en contacto un sustrato con agua y una formulación blanqueadora como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 25 13. El método de la reivindicación 11 o de la reivindicación 12, que es un método para limpiar un artículo textil o una tela no tejida, comprendiendo el método poner en contacto el artículo textil o la tela no tejida con agua y la formulación blanqueadora.
14. Uso de una partícula como se define en la reivindicación 11 para proteger contra daños a un sustrato celulósico en contacto con agua y una formulación blanqueadora que comprende un catalizador blanqueador que contiene iones de metales de transición.