

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 483**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/16 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
B01J 21/16 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2014** **PCT/GB2014/051819**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014** **WO14202954**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2014** **E 14732322 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **01.07.2020** **EP 3011004**

54 Título: **Catalizador de blanqueamiento y oxidación**

30 Prioridad:

20.06.2013 EP 13173074

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
04.05.2021

73 Titular/es:

CATEXEL TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)
5th Floor, 6 St. Andrew Street
London EC4A 3AE, GB

72 Inventor/es:

HAGE, RONALD y
GAULARD, FABIEN PIERRE GUY

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Catalizador de blanqueamiento y oxidación

5 Campo

La presente invención se refiere a un método para fabricar sales catalizadoras que contienen iones manganeso, que comprende un complejo mononuclear o dinuclear de Mn (III) y/o Mn (IV) basado en ligandos de triamina cíclica y un contraión de tipo silicato no coordinante. La invención también se refiere a composiciones que comprenden dichas sales y formulaciones blanqueantes que comprenden la sal y un peroxicompuento. La sal, y las formulaciones que la comprenden, son adecuadas para su uso en la oxidación catalítica, por ejemplo, como componente para una composición limpiadora para lavado de ropa o lavado de vajillas. La invención se refiere además a métodos para oxidar con las formulaciones blanqueadoras descritas en el presente documento.

15 Antecedentes

Los catalizadores de manganeso dinuclear a base de catalizadores con ligandos de triazaciclononano son conocidos por ser catalizadores activos para el blanqueado de manchas en productos detergentes para lavado de ropa y en productos para lavado de vajilla y para el tratamiento de sustratos celulósicos 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.*)).

Puesto que estos catalizadores son muy eficaces, solamente se necesitan usar pequeñas cantidades en el detergente blanqueador o en las formulaciones para lavado de vajilla, frecuentemente a niveles menores del 0,1 % en peso en la formulación detergente o para lavado de vajillas. Una dificultad se surge del uso de esta baja dosificación es conseguir una dosificación precisa del catalizador y una distribución homogénea en todo el volumen de la formulación. Cuando la distribución del catalizador en la formulación es heterogénea, el uso de dichas formulaciones detergentes en una lavadora automática o en el lavado a mano puede llevar a una dosificación defectiva (es decir, que puede dar lugar a una baja capacidad de blanqueo) o a una dosificación en exceso del catalizador (es decir, dando lugar a una descomposición del peróxido de hidrógeno excesiva y posiblemente a manchas de color marrón).

Un enfoque bien conocido para evitar este problema potencial es la presentación/inclusión del catalizador sólido en un soporte sólido en las formulaciones blanqueadoras.

Por ejemplo, como se describe en el documento EP 0 544 440 A2 (Unilever plc y Unilever N.V.) la provisión de una composición de catalizador de blanqueado en la forma de gránulos de material compuesto no friables que comprenden un catalizador de complejo de manganeso; un agentes aglutinantes seleccionado entre polímeros solubles en agua y no oxidables, silicatos de metales alcalinos, mezclas de ácido graso/jabón, y mezclas de los mismos; y opcionalmente una sal inerte, tal como una sal que contiene cloruro o carbonato. Las sales preferidas descritas son sales de hexafluorofosfato (PF_6^-) y se describe la formulación de una mezcla de una sal de ceniza carbonatada ligera no tamizada y un catalizador de manganeso heterodinuclear con una solución alcalina de silicato de sodio.

El documento WO 94/21777 A1 (Unilever N.V. y Unilever plc) describe la formación de gránulos que comprenden una sal de complejo de manganeso dinuclear, de forma típica como sal de PF_6^- ; un material transportador, seleccionado entre zeolita, sulfato de metales alcalinos, ácido cítrico, ácido succínico y almidón; y un agente aglutinante seleccionado entre polímeros solubles en agua no oxidables, silicatos de metales alcalinos, jabones de ácido graso de ácido graso saturado y mezclas de los mismos.

Adicionalmente, los documentos WO 95/06710 A1 y WO 95/06711 A1 (tanto de Unilever pic como de Unilever N.V.) describen gránulos no friables que comprenden un catalizador de complejo de manganeso, y tanto un agente aglutinante soluble en agua como un sólido inerte o un agente aglutinante hidrófobo y un material de núcleo soluble no deliquescente o no higroscópico.

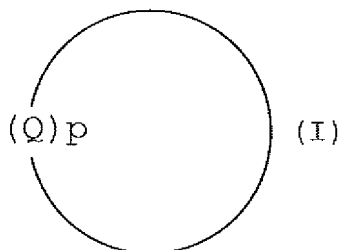
El documento WO 95/30733 A1 (Unilever N.V. y Unilever plc) describe una composición blanqueadora que comprende el producto de adsorción de un material poroso con sitios iónicos y un catalizador de complejo de manganeso. Los materiales porosos descritos incluyen sílices, zeolitas, silicatos naturales y arcillas. Se recomienda el uso de geles de sílice, especialmente en hidrogeles tratados hidrotérmicamente. Los denominados tipos S y G de los descritos son especialmente preferidos.

Sigue existiendo una necesidad en la técnica de formulaciones blanqueadoras para, por ejemplo, su uso en aplicaciones de lavado de ropa y lavado de vajillas, para garantizar una dosificación precisa de los catalizadores de activado del blanqueador basados en manganeso de alta eficacia a la vez que permiten una estabilidad útil de los catalizadores tras el almacenamiento. Se pretende que la presente invención resuelva estas necesidades.

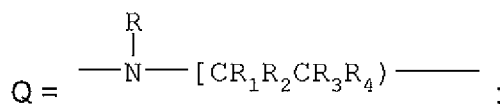
Sumario

Los inventores han descubierto sorprendentemente que los complejos de manganeso mononuclear o dinuclear descritos en el presente documento se pueden estabilizar de manera útil poniéndolos en contacto con silicatos de calcio. Además, los inventores han descubierto que, tratados de esta forma, mantienen la actividad catalítica durante la oxidación (por ejemplo, el blanqueado) durante los periodos habituales de tiempo de almacenamiento.

Visto desde un primer aspecto, por lo tanto, la invención proporciona un método que comprende poner en contacto en un líquido acuoso, un silicato de calcio con una sal que comprende un complejo mononuclear o dinuclear de Mn (III) y/o (IV) de un ligando de la fórmula (I):



en la que:



p es 3;

R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, CH₂CH₂OH y CH₂COOH; o un R está unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente alquileo C₂-C₆, un puente arileno C₆-C₁₀ o un puente que comprende una o dos unidades alquileo C₁-C₃ y una unidad arileno C₆-C₁₀, puente que puede estar opcionalmente sustituido una o más veces con grupos alquilo C₁-C₂₄ independientemente seleccionados; y

R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de H, alquilo C₁-C₄ y alquilhidroxi C₁-C₄, y

secar la composición resultante,

en la que la sal comprende uno o más contraiones no coordinantes, que están seleccionados del grupo que consiste en Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y acetato.

Visto desde un segundo aspecto, la invención proporciona una composición que se puede obtener por un método de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Visto desde un tercer aspecto, la invención proporciona una composición blanqueadora que comprende una composición de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

Visto desde un cuarto aspecto, la invención proporciona un método que comprende poner en contacto un sustrato con agua y una formulación de blanqueado de acuerdo con el tercer aspecto de la invención.

Otros aspectos y realizaciones de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción que sigue a continuación.

Descripción detallada

Como se ha resumido anteriormente, la presente invención se basa, en parte, sobre el hallazgo que los complejos de manganeso mononuclear o dinuclear de ligandos de fórmula (II) descritos en el presente documento se pueden estabilizar de manera útil poniéndolos en contacto con silicatos de calcio, y que las composiciones resultantes mantienen la actividad catalítica frente a la oxidación (blanqueamiento) durante periodos de tiempo útiles.

El método del primer aspecto de la invención comprende un complejo basado en manganeso con el silicato de metal alcalinotérreo, que es un silicato de calcio. Los silicatos de metales alcalinotérreos están ampliamente disponibles comercialmente, ya que están disponibles sobre la Tierra una gran cantidad de silicatos metálicos. Por tanto, muchos silicatos de metales alcalinotérreos comercialmente disponibles son de origen natural, aunque silicatos de metales alcalinotérreos sintéticos (es decir, hechos por el hombre) se pueden preparar sin excesiva experimentación por el experto en la materia, por ejemplo, calcinando el óxido correspondiente 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_4 o, excepcionalmente, octaedros de SiO_6 . En el posterior análisis, el énfasis se pondrá en los silicatos que consiste en tetraedros de SiO_4 . Se entenderá que el término "silicato" no abarca aluminosilicatos o gel de sílice, por ejemplo, geles o hidrogeles de sílice.

5 Los silicatos más simples, conocidos como ortosilicatos o nesosilicatos, comprenden tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ aislados. Los aniones silicato más complejos comprenden dos o más tetraedros de SiO_4 unidos por átomos de oxígeno puente, es decir, átomos de oxígeno que forman parte de dos o más tetraedros de SiO_4 . El más simple de estos complejos, los aniones de silicato polianiónico, consiste en dos tetraedros de SiO_4 con un átomo de oxígeno puente
10 común, es decir, la especie $(\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3)^{6-}$. Los silicatos que comprenden estas especies se denominan como disilicatos o sorosilicatos. Existen silicatos mucho más complejos, tales como silicatos que comprenden cadenas de tetraedros de SiO_4 unidos mediante átomos de oxígeno puente, conocidos como inosilicatos; silicatos cíclicos, por ejemplo los que comprenden tres o seis tetraedros de SiO_4 ; y silicatos de tipo laminar o tridimensional (red), que proceden de puentes que implican tres o cuatro de los átomos de oxígeno de los tetraedros de SiO_4 componentes.
15 Los minerales encontrados en la corteza terrestre comprenden aniones silicato, incluyendo los tipos que se acaban de describir, y de una amplia variedad de estequiometrías.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "silicatos de metales alcalinotérreos" abarca compuestos que consisten, o consisten esencialmente de, aniones silicato, como se ha descrito anteriormente, y uno o más
20 cationes de metales alcalinotérreos. Dichos silicatos pueden estar opcionalmente en forma hidratada. A modo de ejemplo para ilustrar lo que se entiende por silicatos de metales alcalinotérreos que consisten esencialmente de aniones silicato y uno o más cationes de metales alcalinotérreos, el mineral wollastonita, un inosilicato de calcio de fórmula empírica CaSiO_3 , puede comprender pequeñas cantidades de otros iones metálicos (que pueden considerarse como una sustitución parcial de algunos de los iones de calcio denotados mediante la fórmula empírica
25 CaSiO_3), pero no en un grado tal que afecten realmente a las características esenciales del silicato, es decir, su reconocimiento y clasificación como inosilicato de calcio de fórmula empírica CaSiO_3 .

Normalmente, los silicatos de metales alcalinotérreos usados de acuerdo con la presente invención consistirán, o consistirán esencialmente, de un solo tipo de catión de metal alcalinotérreo, tal como calcio en la wollastonita.
30 Normalmente, los silicatos de metales alcalinotérreos usados consistirán, o consistirán esencialmente de un solo tipo de catión alcalinotérreo. Sin embargo, esto no es un rasgo esencial de la invención, y el experto en la materia es consciente de que los silicatos de metales alcalinotérreos mistos que consisten, o consisten esencialmente, de una pluralidad (por ejemplo, dos tipos diferentes) de cationes de metales alcalinotérreos están comercialmente disponibles y/o se pueden fabricar sintéticamente. Por ejemplo, las monomonticelitas son ortosilicatos, la mayoría de
35 las cuales consisten esencialmente de ortosilicato de calcio e iones magnesio.

Como es sabido, los metales alcalinos son berilio, calcio, estroncio, magnesio, bario y radio.

De acuerdo con la invención, se usa un silicato de calcio. Como se ha hecho alusión anteriormente, alguno de los
40 silicatos de calcio comercialmente disponibles es el inosilicato de calcio natural wollastonita (de fórmula CaSiO_3). Sin embargo, están comercialmente disponibles otras formas comunes de silicato de calcio, que incluyen silicatos de calcio de las fórmulas empíricas Ca_2SiO_4 y Ca_3SiO_5 . A menudo, los silicatos de calcio se encuentran en forma hidratada con porcentajes variables de agua de cristalización. A menudo, los silicatos de calcio comercialmente disponibles son sintéticos.

45 El ortosilicato de calcio (Ca_2SiO_4) se vende con varios nombres comerciales entre los que se incluyen Silene, Cal-Sil (o Calsil) y Microcal (por ejemplo Microcal ET) y de forma típica se fabrica sintéticamente.

El silicato de magnesio se encuentra frecuentemente en forma hidratada naturalmente, por ejemplo, en forma de mineral de talco. Los silicatos de magnesio sintéticos también están comercialmente disponibles, de forma típica como hidratos.

Los silicatos descritos en el presente documento pueden ser de origen natural o pueden ser sintéticos. El uso de mezclas de cualquiera de los silicatos descritos en el presente documento también se contempla de acuerdo con la
55 presente invención aunque, por comodidad de uso en lugar de por necesidad, no se suelen usar mezclas de silicatos.

Normalmente, los silicatos de metales alcalinotérreos usados de acuerdo con el método del primer aspecto de la invención se utilizan en forma de partículas, es decir, en la forma de material sólido finamente dividido, por ejemplo,
60 un material sólido en forma granular o pulverulenta con tamaños de partículas de entre aproximadamente $0,001\ \mu\text{m}$ y aproximadamente $1\ \text{mm}$. El uso de este tipo de sólidos en forma de partículas permite controlar la extensión de la interacción entre el silicato y la sal cuando ambos se ponen en contacto. Los tamaños de partícula se pueden medir mediante un analizador de tamaño de partículas por difracción láser, por ejemplo, un Malvern HP provisto de una lente de $100\ \text{mm}$.

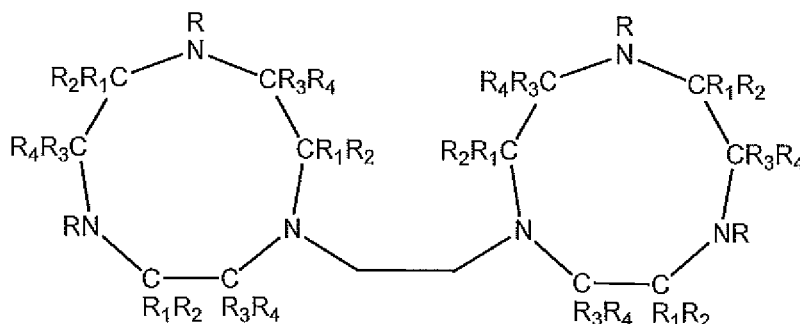
65 El método del primer aspecto de la invención implica poner en contacto un silicato de calcio con una sal que

comprende un complejo mononuclear o dinuclear de Mn (II) y/o Mn (IV). El complejo comprende uno o dos ligandos de fórmula (I) como se define en el presente documento.

De acuerdo con realizaciones particulares, cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, CH₂CH₂OH y CH₂COOH; 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 C₁-C₆, CH₂CH₂OH y CH₂COOH; 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 entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₄, CH₂CH₂OH y CH₂COOH; 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 ha seleccionado independientemente de: CH₃, C₂H₅, CH₂CH₂OH y CH₂COOH. De acuerdo con otras realizaciones, cada R se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₆, 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 C₁-C₆, en particular metilo.

De acuerdo con realizaciones particulares adicionales, incluidas cada una de dichas realizaciones particulares descritas en el párrafo inmediatamente anterior, R₁, R₂, R₃, y R₄ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y metilo, en realizaciones particulares en las que cada R₁, R₂, R₃ y R₄ es hidrógeno.

Cuando un ligando de fórmula (I) 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 de fórmula (I) en realizaciones particulares que comprenden un puente etileno pueden representarse de forma alternativa por la siguiente estructura:



en la que R, R₁, R₂, R₃, y R₄ son como se han definido en el presente documento, incluidas las diversas realizaciones específicas definidas.

Cuando un puente está presente en los ligandos de fórmula (I), es puede ser un puente alquileno C₂-C₆. Dichos puentes alquileno son de forma típica, aunque no necesariamente, puentes de alquileno de cadena lineal como se analiza a continuación. Pueden ser, sin embargo, grupos alquileno cíclicos (por ejemplo, el pueden puede ser ciclohexileno). Cuando el puente es un puente arileno C₆-C₁₀, este puede ser, por ejemplo, fenileno o el correspondiente arileno formado mediante abstracción de dos átomos de hidrógeno del naftaleno. Cuando el puente comprende una o dos unidades de alquileno C₁-C₃ y una unidad de arileno C₆-C₁₀, dichos puentes pueden ser, por ejemplo, -CH₂C₆H₄CH₂- o -CH₂C₆H₄-. Se entenderá que cada uno de estos puentes puede estar opcionalmente sustituido una o más veces, por ejemplo una, con grupos alquilo C₁-C₂₄ independientemente seleccionados (por ejemplo, alquilo C₁-C₁₈).

En los ligandos de fórmula (I), el puente es de forma típica un puente alquileno C₂-C₆. 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 C₂-C₆ es etileno o *n*-propileno. De acuerdo con realizaciones aún más particulares, el puente alquileno C₂-C₆ es etileno. En el presente documento, se pretende que las referencias al propileno se refieran al *n*-propileno (es decir, -CH₂CH₂CH₂-, en lugar de -CH(CH₃)CH₂-) salvo que el contexto indique expresamente otra cosa.

De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, el ligando de fórmula (I) es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano (Me₃-TACN) o 1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonoan-1-il)-etano (Me₄-DTNE). De acuerdo con realizaciones aún más particulares de la invención, el ligando de fórmula (I) es Me₃-TACN.

La sal con la que el silicato de metal alcalinotérreo se pone en contacto con el método del primer aspecto de la invención puede comprender un complejo mononuclear o dinuclear que comprende el ligando de fórmula (I). El

experto en la materia está muy familiarizado con las sales de este tipo de complejos, que se pueden fabricar *in situ*, sin aislamiento, o estar bien definidos.

Por complejo bien definido se entiende en el presente documento (ya que el término se utiliza habitualmente en la materia) un complejo que ha aislado que es susceptible de caracterización (es decir, definición) y análisis (por ejemplo, para determinar su estructura y grado de pureza). Por el contrario, un complejo que no está bien definido es uno que se prepara sin aislamiento del medio (por ejemplo, medio de reacción) en que se prepara.

De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, el silicato de metal alcalinotérreo se pone en contacto con una sal bien definida, numerosas de las cuales están comercialmente disponibles de, por ejemplo, PQ Corporation, Alfa Aesar y Evonik.

Normalmente, el complejo es un complejo dinuclear y el posterior análisis se centra en estos. Sin embargo, el uso de sales de complejos que contienen complejos mononucleares de ion manganeso también están incluidos en el ámbito de la invención. Ejemplos de dichos complejos se describen en los documentos EP 0 549 271 A1, EP 0 549 272 A1, EP 0 544 519 A2 y EP 0 544 440 A2.

Cuando la sal con la que se pone en contacto el silicato de metal alcalinotérreo se poner en contacto con un complejo dinuclear, es decir, comprende dos iones manganeso, cada uno de estos iones puede ser Mn(III), cada uno de estos puede ser Mn(IV) o un ion puede ser Mn(III) y uno Mn(IV).

La sal con la que el silicato de metal alcalinotérreo se pone en contacto comprende ambos ligandos de coordinación (es decir, que se coordinan con uno o dos iones manganeso en el complejo de la sal) y ligandos no de coordinación (es decir, que no se coordinan con un ion manganeso).

Los complejos mononucleares comprenden un ligando de coordinación de fórmula (I). Los complejos dinucleares comprenden 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, tal como se describe en el presente documento, por ejemplo, es Me₄-DTNE.

Adicionalmente, los complejos tanto mononucleares como dinucleares comprenden ligandos de coordinación adicionales. Para los complejos dinucleares, estos suelen ser iones óxido (O²⁻) o C₁₋₆carboxilato (es decir, RCO₂⁻ en la que R es un grupo alquilo), que forma un puente con los iones manganeso. Cuando está presente, un ion alcóxicarboxilato es, de forma típica, 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.

De acuerdo con realizaciones particulares de todos los aspectos de la invención, se contempla el uso de complejos dinucleares que contienen ion manganeso que comprenden dos ligandos de fórmula (I) 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, Me₃-TACN, en el que los iones manganeso forman un puente con tres iones óxido. De acuerdo con realizaciones particulares, dichos complejos comprenden dos iones Mn(IV). Por ejemplo, el complejo de la sal que está en contacto con el silicato de metal alcalinotérreo puede ser [Mn^{IV}Mn^{IV}(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂]²⁺, "μ" denotando, de acuerdo con la convención, un ligando puente.

De acuerdo con otras realizaciones particulares de todos los aspectos de la invención, se contempla el uso de complejos dinucleares que contienen ion manganeso que comprenden un ligando de fórmula (I) que comprende un grupo R unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente, por ejemplo, Me₄-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 complejo de la sal que está en contacto con el silicato de metal alcalinotérreo puede ser [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(μ-CH₃COO)(Me₄-DTNE)]²⁺.

El complejo mononuclear o dinuclear que contiene ion manganeso de la sal tiene una carga positiva global, que está contrarrestada por uno o más contraiones no coordinantes, que se seleccionan entre el grupo que consiste en Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 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. El uso de dichas sales muy solubles en agua, por ejemplo, las que comprenden contraaniones pequeños como cloruro, nitrato, sulfato y acetato, puede ser ventajoso por que sus elevadas solubilidades significan, por ejemplo, que se pueden usar soluciones más concentradas de las sales cuando se las pone en contacto con el silicato de metal alcalinotérreo que cuando se utilizan sales poco solubles en agua, tales como las que comprenden el ion PF₆⁻. Por ejemplo, [Mn^{IV}Mn^{IV}(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂]²⁺(PF₆)₂ tiene una solubilidad en agua de solamente 10.8 g/l a 20 °C. Adicionalmente, las sales de aniones tales como PF₆⁻ se forman normalmente por introducción del ion PF₆⁻ en

forma de una sal de potasio después de la formación de los complejos que contienen ion manganeso, lo que conduce a la precipitación de la sal resultante. Este precipitado se suele redissolver a continuación, por ejemplo, en agua, antes de ponerlo en contacto con el silicato de metal alcalinotérreo. Dichas etapas adicionales introducen complejidad y coste, así como frecuentemente ocasionan el uso de volúmenes relativamente grandes de agua u otro disolvente, ya que la solubilidad (en agua) de las sales de catalizadores de manganeso descritas en el presente documento que comprenden contraaniones no coordinantes de PF_6^- es bastante baja.

La puesta en contacto de acuerdo con el método del primer aspecto de la invención sirve para intercambiar al menos una parte de los iones catiónicos alcalinotérreos del silicato de metal alcalinotérreo, de forma típica Ca^{2+} y/o Mg^{2+} , por los complejos catiónicos que contienen ion manganeso descritos en el presente documento. Visualmente, esto se puede observar mediante un cambio en el color del silicato tras la puesta en contacto, de color blanco a rojo o verde. El color del producto resultante depende del complejo usado. Por ejemplo, el color puede ir del anaranjado (para un complejo de manganeso dinuclear $\text{Me}_3\text{-TACN}$ que comprende tres iones O^{2-} de puente y coordinación, al violeta rosado para el complejo de manganeso dinuclear $\text{Me}_3\text{-TACN}$ con un ion O^{2-} como puente y coordinación, y dos iones acetato como puente y coordinación, y verde para el $\text{Me}_4\text{-DTNE}$ que comprende dos O^{2-} y un acetato como iones de puente y coordinación. Como se entenderá, la intensidad del producto resultante depende de la intensidad del color del complejo de manganeso (es decir, los coeficientes de extinción molar de los picos en la región de la luz visible), así como por las relaciones ponderales de complejo de manganeso añadido a silicato. El intercambio catiónico también se pone de manifiesto por un aumento detectable en la cantidad de cationes de metales alcalinotérreos tras la puesta en contacto con el complejo de manganeso (véase el Ejemplo 5 más adelante en la sección experimental).

Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se entiende que un componente de la composición resultante de llevar a cabo un método de acuerdo con el primer aspecto de la invención es una sal diferente de aquella con la que se pone en contacto el silicato de metal alcalinotérreo, es decir, una segunda sal del complejo, que tiene un contraión de silicato no coordinante derivado del silicato de metal alcalinotérreo.

Como se entenderá, la cantidad de la sal del complejo que tiene un contraión de silicato no coordinante presente en la composición resultante de llevar a cabo el método de acuerdo con el primer aspecto de la invención estará relacionada con las estequiometrías relativas del silicato de metal alcalinotérreo y de las sales que entran en contacto entre sí. De este modo, por ejemplo, cuando se usan silicatos de calcio o magnesio, parte de los iones Ca^{2+} o Mg^{2+} se sustituirán por el complejo de manganeso catiónico. Si el complejo que contiene ion manganeso tiene una carga total de +2, se espera que, para cada ion Ca^{2+} o Mg^{2+} que se libere del silicato de calcio o magnesio, un complejo que contiene ion manganeso tomará su lugar (para conservar la neutralidad de carga del material que contiene silicato). Se debe señalar que si están presentes sales adicionales en el sólido o líquido que contiene la sal que contiene ion manganeso (sales inorgánicas simples tales como cloruro de sodio, por ejemplo, a veces están presentes en las sales comercialmente disponibles que contienen ion manganeso del tipo descrito en el presente documento), eso puede llevar a un intercambio adicional de iones calcio.

Cualquier medio líquido en el que el contacto se lleve a cabo comprenderá iones alcalinotérreos y contraiones no coordinantes aniónicos procedentes de la sal que contiene ion manganeso. Como un ejemplo, si se añade un silicato de calcio a una solución acuosa de una sal de catalizador que contiene ion manganeso, que comprende acetato como contraión no coordinante, y todo el complejo de manganeso estuviese unido a los aniones silicatos del reactivo de silicato de calcio, se formaría una solución acuosa de acetato de calcio (junto con una sal de silicato sólida del complejo que contiene ion manganeso).

Es, por supuesto, posible añadir menos equivalentes molares del complejo catiónico que contiene ion manganeso de la cantidad teórica (estequiométrica) de grupos catiónicos intercambiables que se puedan liberar del material de silicato. Además, el experto en la materia reconocerá que menos de la cantidad estequiométrica teórica de grupos catiónicos presentes en un silicato de metal alcalinotérreo serán intercambiables, de forma general, porque parte de estos cationes están enterrados en la matriz sólida del silicato de metal alcalinotérreo. Además, el experto en la materia entenderá que el componente aniónico de muchos silicatos de metales alcalinotérreos, tal como se puede entender de la discusión anterior, se pueden considerar polianiónicos, que comprenden múltiples cargas negativas resultantes de la compartición de átomos de oxígeno por tetraedros de SiO_4 contiguos. Frecuentemente será deseable poner en contacto intencionalmente el silicato de metal alcalinotérreo con cantidades subestequiométricas de complejos que contienen ion manganeso (es decir, una cantidad molar de complejo que contiene ion manganeso menos del calculado o previsto de otra forma como necesario (dada la naturaleza del silicato de metal alcalinotérreo)). Además, puede ser el caso de que menos de todo el complejo de manganeso presente en la composición de acuerdo con el segundo aspecto de la invención se pueda liberar posteriormente, por ejemplo, cuando se lleva a cabo un método de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención. El experto en la materia puede tener en cuenta estos factores cuando lleva a cabo el método de acuerdo con el primer aspecto de la invención, es decir, prejulgar la cantidad adecuada de materiales a mezclar de acuerdo con el método.

El contacto de acuerdo con el primer aspecto de la invención se lleva a cabo en un líquido acuoso. Los líquidos adecuados incluyen líquidos polares, tal como agua, o mezclas de agua/alcohol (en particular, mezclas que comprenden alcoholes C_{1-6} , por ejemplo, metanol, etanol y n- e isopropanol). Tal como se describe en el documento

WO 2011/106906 A1, los complejos de manganeso se pueden sintetizar en mezclas agua/alcohol (por ejemplo, agua/etanol), o incluso en disolventes principalmente no acuosos. Dichas soluciones se pueden poner en contacto con los silicatos de metales alcalinotérreos descritos en el presente documento. La puesta en contacto se realiza en un líquido acuoso, es decir, un líquido que comprende agua líquida, de forma típica, más de un 50 % de agua v/v, por ejemplo, entre aproximadamente 50 y 100 % de agua v/v. El pH de este tipo de líquidos acuosos está normalmente comprendido entre aproximadamente 2 y aproximadamente 8. A menudo, especialmente cuando se utilizan las sales ventajosamente solubles en agua descritas en el presente documento, la puesta en contacto de la sal con el silicato de metal alcalinotérreo se puede llevar a cabo mezclando la sal y el silicato en líquidos en el cual el único líquido es el agua. Ventajosamente, dichos líquidos pueden ser soluciones acuosas tamponadas, que mantienen las soluciones de catalizadores que contienen ion manganeso en intervalos de pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 8. Los ejemplos de soluciones adecuadamente tamponadas incluyen tampones que contienen fosfato o carboxilato, por ejemplo, tampones acetato, benzoato y citrato. Las sales de catalizadores que contienen ion manganeso del tipo descrito en el presente documento están comercialmente disponibles como sales bien definidas en soluciones tamponadas.

De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, por lo tanto, la sal que contiene ion manganeso se puede proporcionar en forma de solución acuosa, por ejemplo, una solución acuosa tamponada del tipo descrito inmediatamente antes en el presente documento. A este tipo de soluciones, que se pueden diluir con más cantidad de agua (u otro disolvente) si se desea, se puede añadir una cantidad adecuada de silicato de metal alcalinotérreo y la mezcla resultante mezclarse, por ejemplo, mediante agitación, sonicación, vortización, afinado y similares durante un periodo de tiempo adecuado.

Además de poner en contacto una mezcla que contiene líquido (por ejemplo, una solución) de una sal que contiene ion manganeso con un silicato de metal alcalinotérreo como se ha descrito anteriormente, se entenderá que otros métodos de puesta en contacto serán fácilmente evidentes por sí mismos. Por ejemplo, una solución de la sal se puede pulverizar sobre un silicato de metal alcalinotérreo, opcionalmente en un proceso continuo.

Las condiciones adecuadas como duraciones y temperaturas de la puesta en contacto dependerán de la naturaleza de los reactivos (la sal y el silicato de metal alcalinotérreo) y sus cantidades y se puede establecer sin experimentación excesiva por el experto en la materia. Por ejemplo, las duraciones de la puesta en contacto pueden estar comprendidas entre aproximadamente 1 min y aproximadamente 24 horas. A menudo, la puesta en contacto se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, por ejemplo, a aproximadamente de 20 a 25 °C aunque las temperaturas elevadas, por ejemplo, entre aproximadamente 25 y aproximadamente 50 °C, se pueden usar si se desea.

El contacto de acuerdo con el primer aspecto de la invención se lleva a cabo en un líquido acuoso. El material sólido presente en las mezclas resultantes se separará de forma típica, por ejemplo, mediante filtración, decantación o centrifugación, del líquido. A continuación, el material sólido normalmente se seca, opcionalmente a presión reducida, generalmente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 30°C y 80°C, por ejemplo, entre aproximadamente 40° C y 60°C, por ejemplo entre aproximadamente 1 y 24 horas. Las condiciones adecuadas se pueden establecer sin experimentación excesiva por el experto en la materia.

Como apreciará el experto en la materia, puede ser deseable someter las composiciones de acuerdo con el segundo aspecto de la invención a procesamiento adicional, por ejemplo, para fabricar gránulos que tengan propiedades beneficiosas, a incluir en las formulaciones blanqueadoras de la invención, por ejemplo, formulaciones detergentes sólidas. Aunque las composiciones de acuerdo con el segundo aspecto de la invención se pueden incluir en las formulaciones blanqueadoras como tales debido a su excelente estabilidad durante el almacenamiento, el formulador puede desear modificar estas partículas adicionalmente, por ejemplo, mezclándolas con un agente aglutinante/de revestimiento adecuado.

Por consiguiente, las composiciones de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, de un tamaño de partícula deseado, puede, de acuerdo con algunas realizaciones, revestirse con un material soluble en agua, dicho revestimiento puede estar opcionalmente provisto por un revestimiento de superficie con un polvo dispersable en agua. El experto en la materia conoce los materiales solubles en agua y los revestimientos de superficie de polvo dispersable en agua adecuados, que se describen detalladamente, por ejemplo, en los documentos WO 95/06710 A1 y EP 95/30733 A1.

De esta manera, la formulación blanqueadora de la invención puede estar en la forma de una composición de gránulos no friables que comprenden:

- (i) una composición de acuerdo con el segundo aspecto de la invención;
- (ii) un agente aglutinante/de revestimiento soluble; y opcionalmente,
- (iii) un sólido inerte.

Por agente aglutinante soluble se entiende un agente aglutinante que es soluble en agua o un 0,5 % en peso del mismo formará una dispersión en una solución de 1 g de un tensioactivo no iónico etoxilado (Synperonic A7, de

Croda) en un litro de agua.

Los ejemplos de agentes aglutinantes solubles en agua adecuados incluyen mezclas de jabón/ácido graso, polietilenglicoles de pesos moleculares comprendidos en el intervalo de 500 a 3000, etanolamidas de sebo y de coco y tensioactivos no iónicos tales como tensioactivos no iónicos etoxilados. Normalmente, el agente aglutinante será un aglutinante fundido con un punto de fusión en el intervalo de 35 a 100 °C, más preferentemente de 40 a 80 °C. Una ventaja de usar un agente aglutinante fundido con un punto de fusión superior a 35 °C es que facilita el procesamiento de los gránulos.

Un ejemplo de un agente aglutinante adecuado consiste en una mezcla de un ácido graso C12 y C18 neutralizado con hidróxido de sodio; y en particular una mezcla 70:30 de ácido graso C12:C18 que se neutraliza con hidróxido de sodio en una cantidad tal que la mezcla resultante contiene un 30 % en peso de jabón.

Los agentes de revestimiento pueden comprender materiales similares a los agentes aglutinantes anteriormente descritos, pero también puede comprender materiales tales como almidones, alginatos, derivados de celulosa, ácidos grasos, ceras, parafinas, polietilenglicoles, gelificantes, electrolitos, polielectrolitos.

Por sólido inerte se entiende un sólido químicamente inerte para que reaccione con el resto de componentes del gránulo. Los materiales inertes típicos incluyen geles de sílice, arcillas como caolín, alúmina y dióxido de titanio. Es también posible utilizar una combinación de materiales tales como zeolita neutralizada con ácido cítrico. Frecuentemente, el material sólido inerte es insoluble en agua.

La composición del segundo aspecto de la invención, opcionalmente en la forma de una composición no friable como se ha descrito anteriormente, se somete de forma típica a trituración, pulverización o similar para proporcionar una composición seca que tenga el tamaño de partícula deseado. Como es bien conocido en la técnica, cuando dichas composiciones se van a introducir en las formulaciones blanqueadoras sólidas, tales como polvo para su uso en el lavado de ropa, las partículas aglomeradas que comprenden los catalizadores activadores del blanqueador tienen, deseablemente, aproximadamente el mismo tamaño y densidad aparente que el resto de componentes de la formulación blanqueadora sólida, con el fin de evitar la segregación por percolación o flotación.

La composición del segundo aspecto de la invención suele estar presente en formulaciones blanqueadoras de acuerdo con el tercer aspecto en una forma sólida, generalmente particulada (por ejemplo, en forma de gránulos o polvo), con tamaño de partícula promedio comprendido, de forma típica, entre 200 y 2500 µm, por ejemplo, entre 300 y 1500 µm. Si el material catalizador de silicato se utiliza en un detergente líquido, tanto como tal, o formulado con un agente aglutinante/de revestimiento opcionalmente con un sólido inerte, el tamaño de partícula promedio está comprendido, de forma típica, entre 10 y 200 µm. Los tamaños de partícula se pueden medir mediante un analizador de tamaño de partículas por difracción láser, por ejemplo, un Malvern HP provisto de una lente de 100 mm.

La densidad aparente y el tamaño de los gránulos de la composición se pueden controlar mediante la composición, las condiciones de proceso, o ambas, como es conocido en la técnica.

El experto en la materia es buen conocedor de los tamaños de partícula y densidades adecuadas (y/o se pueden determinar los tamaños y densidades adecuadas mediante experimentación rutinaria), y con qué tecnologías adecuadas conseguirlas, por ejemplo, mediante técnicas convencionales de granulación. Por ejemplo, las partículas adecuadas se pueden preparar por cualesquiera técnicas de granulación convencionales y/o conocidas, tales como el uso de un granulador de cesta, lecho fluidizado, mezclador Schugi, mezclador Lödige ploughshare, tambor rotatorio y otros mezcladores de baja energía; por compactación, incluyendo la extrusión y la formación de pastillas seguido opcionalmente de pulverización y molienda; cuando se utilizan agentes aglutinantes fundidos para la formación de gránulos y pastillas usando un Sandvik Roto Former; y mediante procesos de alta cizalla usando un equipo mezclador/granulador de alta velocidad que tiene tanto una acción agitadora de alta energía como una acción de corte. Los ejemplos de este equipo de mezclado/granulación de alta velocidad es el mezclador Fukae™, FS-G fabricado por Fukae Powtech Kogyo Co, Japón. Otros mezcladores de utilizad en el proceso de la invención incluyen los Diosna™, de T.K. Fielder Ltd UK; la serie Fuji™ VG-C Series de Fuji Sangyo Co. Japón; y el Roto™ de Zanchete & Co S.r.l. Italia. Además de los equipos discontinuos, también es posible utilizar un mezclador/granulador de alta velocidad como el Lödige Recycler.

Las composiciones que se pueden obtener de acuerdo con el primer aspecto de la invención son de especial utilidad cuando se utilizan en formulaciones blanqueadoras, sirviendo los complejos que contienen ion manganeso descritos en el presente documento para catalizar la actividad de oxidación de un peroxicompuento, que bien tanto puede estar incluido en la formulación blanqueadora de acuerdo con la presente invención, o bien se puede generar a partir de dicha formulación blanqueadora *in situ*.

Cuando un peroxicompuento está presente en una formulación blanqueadora de la invención, este puede ser, y normalmente es, un compuesto que es capaz de producir peróxido de hidrógeno en una solución acuosa. El experto en la materia puede determinar las cantidades adecuadas de peroxicompuentos incluidos 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 materia apreciará que se pueden usar cantidades menores de peroxi-compuestos cuando la formulación blanqueadora comprende un sistema blanqueador (que se analiza a continuación) que comprende un peroxi-compuesto y lo que se denomina un precursor del blanqueador.

5 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, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos, y persulfatos de metales alcalinos. Los peroxi-compuestos típicos incluidos dentro de las formulaciones blanqueadoras son persales, por ejemplo, perborato de sodio
10 opcionalmente hidratado (por ejemplo, perborato de sodio monohidratado y perborato de sodio tetra hidratado) y percarbonato de sodio. De acuerdo con realizaciones particulares, la formulación blanqueadora comprende perborato de sodio monohidratado o perborato de sodio tetra hidratado. La inclusión del perborato de sodio monohidratado es ventajosa debido a su elevado contenido de oxígeno activo. El uso de percarbonato de sodio es también ventajoso por motivos ambientales.

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

20 Los peroxiácidos orgánicos también pueden servir como el peroxi-compuesto. 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 la que 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; e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, un grupo imidoaromático o no aromático, un grupo COOH o $(\text{C}=\text{O})\text{OOH}$ o un grupo amonio cuaternario.

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

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

35 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 2-10 % en peso, por ejemplo, 4-8 % en peso.

40 La formulación blanqueadora no tiene que comprender un peroxi-compuesto, 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 peroxi-compuestos. Un ejemplo de esto es el uso de una combinación de una enzima alcohol oxidasa C_{1-4} y un alcohol 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).

45 A menudo, 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, ya que los propios peroxiácidos tienden a ser insuficientemente estables. Por este motivo, 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 peroxígeno que pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno para generar un peroxiácido
50 orgánico.

El experto en la materia está muy familiarizado con el uso de sistemas blanqueadores que comprenden precursores de blanqueadores de peroxígeno, los precursores de blanqueadores de peroxígeno 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
55 británicas 836988, 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 con números 1.246.339, 3.332.882, 4.128.494, 4.412.934 y 4.675.393.

Una clase útil de precursores de blanqueadores de peroxígeno es el de los precursores de blanqueadores de peroxígeno sustituidos con amonio cuaternario catiónico descritos en la patente de Estados Unidos con números
60 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 precursores de blanqueadores de peroxígeno de este tipo incluyen cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)-etil-sodio-4-sulfofenilcarbonato (SPCC) y N,N,N-trimetilamonio toluiloxibencenosulfonato.

Una clase adicional de precursores del blanqueador está formada por los nitrilos catiónicos descritos en los
65 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 peroxígeno son ésteres, incluidos acilfenolsulfonatos y acilalquilfenolsulfonatos; las acilamidas; y precursores de blanqueadores de peroxígeno sustituidos con amonio cuaternario, incluidos los nitrilos catiónicos. Los ejemplos de precursores de blanqueadores de peroxígeno típicos (a veces denominados como activadores de los blanqueadores de peroxígeno) son -4-benzoiloxibencenosulfonato de sodio (SBOBS); N,N,N',N'-tetraacetililenodiamina (TAED); 1-metil-2-benzoiloxibenceno-4-sulfonato de sodio; 4-metil-3-benzoloxibenzoato de sodio; toluiloxibencenosulfonato de trimetilamonio; cloruro de 4-sulfofenilcarbonato de sodio (SPCC); nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (SNOBS); 3,5,5-trimetilhexanoiloxibencenosulfonato de sodio (STHOBS); y los nitrilos catiónicos sustituidos. A menudo, los compuestos precursores del blanqueador usados son TAED y sales de nonanoiloxibencenosulfonato (NOBS), por ejemplo, la sal sódica SNOBS.

Cuando se usan, los compuestos precursores del blanqueador suelen estar presentes en la formulación blanqueadora en una cantidad de hasta un 12 % en peso, por ejemplo, de 2-10 % en peso, de la composición, basado en el contenido de sólidos de la formulación blanqueadora.

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

Las composiciones resultantes de llevar a cabo un método de acuerdo con el primer aspecto de la invención frecuentemente estarán previstas para su uso en formulaciones blanqueadoras sólidas. Como se entenderá, el contenido de sólido de estas composiciones comprenderá silicato de metal alcalinotérreo y sal que contiene ion manganeso sin reaccionar que se pusieron en contacto entre sí; diferentes sales que contienen silicatos e iones alcalinotérreos resultantes de la puesta en contacto; posiblemente otros materiales sólidos (por ejemplo, procedentes de la presencia de sales inorgánicas simples tales como cloruro de sodio en las sales que contienen ion manganeso en contacto con el silicato de metal alcalinotérreo (como se ha descrito anteriormente en el presente documento)); y opcionalmente material de revestimiento soluble en agua con sólidos inertes opcionales (como se ha descrito anteriormente en el presente documento).

La cantidad del complejo que contiene ion manganeso del ligando de fórmula (I) presente en estas composiciones determinará qué cantidad de la composición se deberá incluir en dichas formulaciones detergentes sólidas. El uso de una composición que comprende más de un 20 % en peso de complejo que contiene ion manganeso dará como resultado, de forma típica, un requisito de baja carga del material que contiene catalizador en la formulación detergente. Una desventaja consecuente es una mayor probabilidad de heterogeneidad en la distribución del catalizador en la formulación blanqueadora. Esto mismo se manifiesta por un resultado indeseablemente variable durante el uso de la formulación detergente. A la inversa, el uso de composiciones con demasiada poca cantidad de complejo que contiene ion manganeso, en particular menos del 0,1 % en peso of complejo que contiene ion manganeso, requerirá la adición de una cantidad innecesariamente grande de composición a la formulación detergente.

Por este motivo, las composiciones de acuerdo con el segundo aspecto de la invención comprenden ventajosamente de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso del complejo que contiene ion manganeso, de forma típica, entre aproximadamente un 0.3 % en peso y aproximadamente un 10 % en peso del complejo que contiene ion manganeso. Estos porcentajes en peso están basados en el peso del complejo que contiene ion manganeso con respecto al contenido de sólidos de la composición del segundo aspecto de la invención.

De acuerdo con realizaciones particulares, 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 como celulósicos en el presente documento. Los sustratos celulósicos se encuentran ampliamente en el lavado de ropa doméstico, industrial e institucional, pulpa de madera, industrias 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.

Independientemente de la naturaleza del sustrato tratado de acuerdo con el método del cuarto aspecto 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 la tela en aplicaciones de lavado de ropa o lavado de vajillas; lignina 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, por ejemplo, el almidón o los materiales polifenólicos durante el lavado de vajillas. De acuerdo con realizaciones particulares, por lo tanto, el sustrato puede ser un plato sucio o un polisacárido o sustrato que contiene un polisacárido, por ejemplo, en el que el polisacárido es un sustrato celulósico, tal como algodón, pulpa de madera, papel o almidón.

La formulación blanqueadora de la presente invención puede utilizarse de esta manera en un método de lavado de vajilla. Un método de este tipo implica limpiar platos en un lavavajillas mecánico, a menudo para eliminar el almidón y los componentes polifenólicos de las superficies de los platos. El término "platos" en el presente documento abarca en su alcance tanto los utensilios de cocina como los platos, vajilla y otros artículos (por ejemplo, cubiertos) y cristalería, por ejemplo, artículos realizados de materiales cerámicos metálicos o plásticos. Por consiguiente, las realizaciones del cuarto aspecto de la invención incluyen métodos para limpiar platos en un lavavajillas mecánico, que comprenden poner en contacto los platos con agua y una formulación blanqueadora de acuerdo con el tercer aspecto de la invención.

La formulación blanqueadora de la presente invención puede igualmente utilizarse en un método de limpieza de artículos 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 se conoce 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). Por consiguiente, las realizaciones del cuarto aspecto 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 tercer aspecto de la invención.

La formulación blanqueadora de la presente invención puede utilizarse generalmente en un método de blanqueo y/o modificación (por ejemplo, degradación) de un compuesto, 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. Por consiguiente, las realizaciones del cuarto aspecto de la invención incluyen 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 de acuerdo con el tercer aspecto de la invención.

Además de un peroxi compuesto, o un sistema blanqueador que comprende un peroxi compuesto y un precursor del ácido peroxicarboxílico, tal 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 es adecuada para el uso, y se puede usar en, un método de limpieza de artículos textiles o telas no tejidas, en particular para el uso en la limpieza de un tejido, 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 o limpieza de superficies duras, la formulación blanqueadora comprenderá normalmente otros componentes bien conocidos por las personas normalmente expertas en la técnica, tales como estabilizantes del blanqueador (conocidos también como secuestrantes), por ejemplo, secuestrantes orgánicos tales como aminofosfonato o secuestrantes de carboxilato; uno o más tensioactivos, por ejemplo, tensioactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos (anfífilos); así como otros componentes, incluyendo (aunque no de forma limitativa) mejoradores de la detergencia, enzimas y agentes perfumantes.

Dicha formulación blanqueadora contendrá preferiblemente entre 0,1 y 50 % en peso de uno o más tensioactivos. Esta formulación blanqueadora puede comprender uno o más tensioactivos aniónicos y uno o más tensioactivos no iónicos. En general los tensioactivos aniónicos y no iónicos del sistema tensioactivo pueden seleccionarse entre los tensioactivos descritos en "Surfactant Active Agents", Vol 1 por Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958; en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por Manufacturing Confectioners Company; o en Tenside Taschenbuch, H. Stache, 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.), WO 02/068574 A1 (Unilever N.V. et al.) y WO 2012/048951 A1 (Unilever PLC et al.).

Los expertos en formulaciones blanqueadoras estarán familiarizados con el uso de enzimas en este contexto. Las enzimas pueden proporcionar un comportamiento de limpieza, cuidado del tejido y/o beneficios de higienización. Dichas enzimas incluyen oxidorreductasas, transferasas, hidrolasas, liasas, isomerasas y ligasas. Los miembros 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 0-1202271165-3, Academic Press. Las enzimas detergentes se describen con más detalle en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 6.579.839 (Price et al.).

Pueden estar también presentes mejoradores de la detergencia adecuados como ingredientes opcionales, por ejemplo, como se describe en el documento WO 00/34427 A1. Los mejoradores pueden incluir 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.

La persona experta será capaz de formular fácilmente una formulación blanqueadora adecuada para su uso en lavado de ropa de acuerdo con su habilidad normal. Del mismo modo, la persona experta será capaz de formular fácilmente formulaciones blanqueadoras adecuadas para su uso en las otras aplicaciones descritas en el presente documento. Dichas formulaciones pueden comprender, por ejemplo, catalizadores basados en iones metálicos u orgánicos adicionales adecuados para catalizar la actividad de los peroxi-compuestos descritos en el presente documento. Pueden encontrarse ejemplos no limitativos de catalizadores de blanqueamiento basados en metales de transición en el documento EP 2 228 429 A1 (Unilever PLC and Unilever N.V.), y se pueden encontrar referencias citadas en el anterior y ejemplos de catalizadores orgánicos en WO 2012/071153 A1 (The Procter & Gamble Company).

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran de forma más completa las realizaciones de la presente invención. Los ejemplos 2.1b-2.1e y 4.1b-4.1e no son de la invención.

PARTE EXPERIMENTAL

[Mn₂(μ-O)₃(Me₃TACN)₂[(CH₃COO)₂] (como 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 el documento WO 2006/125517 A1. Me₃TACN = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano.

Se preparó [Mn₂(μ-O)₂(μ-CH₃COO) (Me₄DTNE)]Cl₂·H₂O (88 % de nivel de pureza) como se ha divulgado en el documento WO 2011/106906 A1. Me₄DTNE = 1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)etano.

Se obtuvo silicato de Ca (Microcal ET) de la PQ Corporation.

Se obtuvo silicato de Mg (Macrosorb MS15 y Macrosorb MS33) de la PQ Corporation. Se obtuvo otro material de silicato de Mg de Alfa Aesar (código de producto B22490, silicato de magnesio activado para cromatografía, malla 60-120, CAS 1343-88-0).

Se obtuvo el gel de sílice Aerosil® 380 de Evonik.

Se obtuvo talco (silicato de magnesio hidratado 3MgO·4SiO₂·H₂O) de BDH Prolabo (código de producto 28460.268).

Se obtuvo Sandoclean PCJ (a.k.a. Imerol PCJ) de Clariant.

El resto de productos químicos se obtuvieron de proveedores de productos químicos convencionales sin purificación adicional.

Las manchas de BC-1/algodón se obtuvieron de CFT BV, Vlaardingen, Países Bajos.

1 PREPARACIÓN DE DIVERSOS SILICATOS DE CALCIO

1a Preparación de silicato de calcio en esferas huecas

Se han descrito la síntesis y las propiedades de los silicatos de calcio de esfera hueca en la bibliografía (M. Zhang y J. Chang, Ultrasonics Sonochemistry, 17, 789-792 (2010)).

0,6103 g de metasilicato de sodio se llevaron a un vaso de precipitados que contenía 500 ml de agua desmineralizada. La solución se agitó hasta la disolución completa del silicato y a continuación se añadieron 150 mg de bromuro de cetiltrimetilamonio (Applchem, número de producto A6284). La solución se volvió a agitar de nuevo antes de retirar el agitador magnético y la solución se sonicó durante 20 minutos. Una vez hecho, 0,37045 g de hidróxido de calcio se introdujeron en el vaso de precipitados, y la suspensión se sonicó durante otras 2 h. La solución se filtró en un embudo Büchner y un filtro Whatman grado 50 y el sólido se lavó 3 veces con 5 ml de etanol al 96 % y 3 veces con 5 ml de agua desmineralizada. El sólido se introdujo en una placa petri antes de secarse en un horno a 50 °C durante 2 días. Tras el secado, el sólido se trituró y se almacenó en un vial de vidrio vacío.

1b Preparación de silicato de calcio

El procedimiento detallado a continuación es similar al que se describe en el documento WO 2006/078176 A1 (Victoria Link Limited) y en T. Borrmann, et al., J. Colloid and Interface Science, 339, 175-182 (2009).

Se preparó una solución de silicato de sodio disolviendo 6,103 g de metasilicato de sodio (Sigma Aldrich, número de producto 307815) en 100 ml de agua desmineralizada. Se preparó una solución de hidróxido de calcio disolviendo 3,7045 g de Ca(OH)₂ en 90 ml de agua desmineralizada. Una vez hecho, se añadió HCl al 37 % para ajustar el pH a pH 11,5 (aproximadamente 8,5 ml de HCl al 37 % fueron necesarios) seguido de agua desmineralizada para llevar el

volumen de la solución hasta 100 ml. La solución de hidróxido de calcio se agitó intensamente, y se añadió la solución de silicato. Después de aproximadamente 20 -30 minutos, la agitación se redujo, el vaso de precipitados de vidrio se cubrió para evitar la precipitación, y la reacción se dejó transcurrir durante toda la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, la solución se filtró y el sólido obtenido se enjuagó con abundantes cantidades de agua desmineralizada. El sólido húmedo se pesó y se dividió en cuatro muestras de igual peso. Una de las muestras se introdujo en una placa petri y se almacenó en un horno a 50 °C durante la noche para el secado. Al día siguiente, el sólido seco se trituró a un polvo fino homogéneo y se almacenó en un vial de vidrio cerrado a temperatura ambiente.

1c Preparación y tratamiento posterior a pH 9 del silicato de calcio del Ej. 1b

El procedimiento detallado a continuación es similar al que se describe en el documento WO 2006/078176 A1 (Victoria Link Limited).

La muestra de silicato de calcio se preparó como se ha explicado en el Experimento 1 b y se utilizó en los experimentos posteriores al tratamiento sin haberse secado. A esta muestra, se añadieron 50 ml de agua desmineralizada, y la solución se agitó para obtener una dispersión homogénea. A continuación, se añadió ácido clorhídrico para llevar el pH a 9. El pH se mantuvo estable durante 5 h antes de que la suspensión se introdujera en frascos de plástico y se centrifugara durante 4 minutos a 3500 rpm (revoluciones por minuto) usando una centrífuga IEC (International Equipment Company) Centra MP4. Las fases líquidas se retiraron de los frascos, se añadió agua desmineralizada nueva (aproximadamente 60 - 70 ml) y los frascos se agitaron para garantizar que el sólido se había dispersado. A continuación, los frascos se centrifugaron durante 4 minutos más a 3500 rpm. La etapa de enjuagado y centrifugación se repitió 3 veces antes de introducir los geles en placas petri y dejar secar en un horno a 50 °C durante la noche. Al día siguiente, las muestras secas se trituraron a un polvo homogéneo y se almacenó en un vial de vidrio a temperatura ambiente.

1d Preparación y tratamiento posterior a pH 10 del silicato de calcio del Ej. 1b

Se repitió el procedimiento que se detalla en el Experimento 1c, salvo que se realizó el ajuste con HCl a pH 10.

1e Preparación silicato de calcio con refuerzo posterior

El procedimiento detallado a continuación es similar al que se describe en el documento WO 2006/078176 A1 (Victoria Link Limited).

La muestra de silicato de calcio se preparó como se ha explicado en el Experimento 1b y se utilizó en para el tratamiento posterior con metasilicato de sodio sin haberse secado. 2,8 g de una solución de metasilicato de sodio (misma composición que se ha descrito anteriormente en el Experimento 1a) se vertieron en el vaso de precipitados que contenía la muestra dispersa de silicato de calcio con agitación. El pH se disminuyó inmediatamente hasta pH 10 usando HCl al 37 %, y se mantuvo estable durante 3 h. Una vez hecho, la solución se filtró en utilizando un embudo Büchner y un filtro Whatman grado 50. El sólido obtenido se enjuagó con grandes cantidades de agua desmineralizada antes de introducirse en una placa petri y dejar secar durante toda la noche en un horno a 50 °C. Al día siguiente, el sólido seco se trituró y se almacenó en un vial de vidrio cerrado a temperatura ambiente.

2.1 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$

2.1a Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato Microcal ET

Se prepararon 100 ml de una solución diluida de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ mezclando 25 ml de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ al 3,37 % en peso en tampón acetato pH 5 con 75 ml de agua desmineralizada. Mientras se agitaba la solución, se vertió 1 g de Microcal ET sobre las paredes del vórtice formado. La mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Al final del tiempo de reacción, la solución se filtró en un embudo Buchner para separar el sólido del líquido y el sólido se dejó secar en un horno a 50 °C durante la noche. Una vez hecho, el sólido se trituró y se introdujo en un vial de vidrio de 20 ml que se había mantenido cerrado en un horno a 50 °C.

2.1 b Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato de magnesio (de Alfa Aesar)

Se siguieron procedimientos similares a los descritos anteriormente (Experimento 2,1a) usando un material de silicato de magnesio (de Alfa Aesar). La estabilidad de la muestra se determinó a continuación analizando la capacidad blanqueadora BC-1 (mancha de té) sobre algodón tras diferentes tiempos de almacenamiento a 50 °C.

2.1c Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato de magnesio (Macrosorb MS15)

Se siguieron procedimientos similares a los descritos anteriormente (Experimento 2,1a) usando un material de silicato de magnesio (Macrosorb MS15, PQ corporation).

2.1d Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato de magnesio (Macrosorb MS33, PQ corporation)

Se siguieron procedimientos similares a los descritos anteriormente (Experimento 2,1a) usando un material de silicato de magnesio (Macrosorb MS33, PQ corporation).

2.1e Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato de magnesio hidratado, talco (BDH Prolabo)

Se siguieron procedimientos similares a los descritos anteriormente (Experimento 2,1a) usando un silicato de magnesio hidratado, talco (BDH Prolabo).

2.1f Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre la muestra de silicato de calcio hueca preparada en el Experimento 1a

Se preparó una solución de catalizador mezclando 70 ml de agua desmineralizada y 30 ml de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 3,5 % en peso. Una vez hecho, 50 ml de esta solución se introdujeron en un vaso de precipitados de 100 ml. Se pesaron 0,5 g de muestra de silicato de calcio de esfera hueca preparada como se describe en el Experimento 1a. La solución de catalizador se agitó intensamente utilizando un agitador magnético para formar un vórtice antes de añadir la muestra. La agitación se redujo, y se dejó que la adsorción continuara durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, la solución se filtró en un embudo Buchner y un filtro Whatman grado 50, y el sólido que permanecía en el papel de filtro se introdujo en una placa petri almacenada durante la noche en un horno a 50 °C para secado. Al día siguiente, el sólido se trituró a un fino polvo homogéneo y se almacenó en un vial de vidrio cerrado a 50° C.

2.1g-j Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre las muestras de silicato de calcio preparadas en los Experimentos 1b-1e

Se preparó una solución de catalizador diluida mezclando 212,5 ml de agua desmineralizada y 37,5 ml de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ 3,5 % en peso. Se tomaron 4 muestras de 50 ml de la solución de catalizador diluida y se introdujeron en vasos de precipitado de 100 ml. 0,5 g de cada uno de los sólidos preparados en los Experimentos 1b-1e (es decir, muestra sin tratamiento, con tratamiento posterior a pH 9, a pH 10 y muestra reforzada con silicato de sodio) se pesaron. Las soluciones se agitaron para formar vórtices, y los sólidos se vertieron en los diferentes vasos de precipitados. La adsorción tuvo lugar durante 30 minutos a temperatura ambiente. Una vez hecho, cada solución se filtró utilizando un embudo Büchner y un filtro Whatman grado 50 antes de introducir los sólidos en placas petri en un horno a 50 °C durante la noche para secado. Al día siguiente, los sólidos obtenidos se trituraron a fino polvo homogéneo y se almacenaron en viales de vidrio cerrados a 50 °C.

2.1k Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre gel de sílice Aerosil® 380 (experimento comparativo)

Se prepararon 100 ml de una solución diluida de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ mezclando 24,4 ml de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ al 3,3 % en peso en tampón acetato pH 5 con 75,6 ml de agua desmineralizada. La solución se agitó, 1 g de Aerosil® 380 se vertió en las paredes del vórtice formado. La adsorción tuvo lugar durante 30 minutos a temperatura ambiente antes de que la solución y el sólido se vertieran en un frasco de plástico y se introdujeran en la centrifuga durante 10 minutos a 4400 rpm. El líquido se decantó del frasco, el material de tipo gel de color rojo se introdujo en una placa petri y se dejó secar durante toda la noche a 50 °C. Una vez hecho esto, el sólido se trituró y se introdujo en un vial de vidrio de 20 ml que se había mantenido cerrado en un horno a 50 °C.

2.1l Mezclado de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ con metasilicato de disodio (Aldrich, código de producto 307815, CAS 6834-92-0) (experimento comparativo)

Se prepararon 100 ml de una solución diluida de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ mezclando 25 ml de una solución de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ al 3,37 % en peso en tampón acetato pH 5 con 75 ml de agua desmineralizada. Mientras se agitaba la solución, 1 g del metasilicato de disodio (Aldrich) se vertió sobre las paredes del vórtice formado y la adsorción se dejó proceder a temperatura ambiente durante 30 minutos. Al final del tiempo de reacción, la solución se filtró en un embudo Buchner para separar el sólido del líquido y el sólido se dejó secar en un horno a 50 °C durante la noche. La solución remanente tenía un pH de aproximadamente 12, que es muy alto cuando se compara con el pH obtenido con la mayoría de los silicatos de calcio y magnesio sometidos a ensayo (aproximadamente pH 5 - 6). Al día siguiente, el sólido obtenido mostraba manchas negras sugiriendo la presencia de dióxido de manganeso. Por este motivo, el experimento se detuvo, ya que el silicato de sodio había demostrado ser inadecuado para la aplicación.

2.2 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ **2.2a Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sobre silicato Microcal ET**

0,4978g de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (pureza 88,2 %) se pesaron e introdujeron en un vaso de precipitados de vidrio con 100 ml de agua. Mientras se agitaba la solución, 1 g Microcal se vertió sobre las paredes del vórtice formado y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación, la solución se centrifugó a 4400 rpm durante 10 minutos, y el sólido de color verde se introdujo en una placa petri para secar durante la noche en un horno a 50 °C. Al día siguiente, el sólido se trituró y se introdujo en un vial de vidrio de 20 ml que se había mantenido cerrado en un horno a 50 °C. Como el silicato Microcal ET contiene iones calcio, se supone que estos cationes se intercambiaron por $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$.

2.2b Preparación de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ en tampón acetato pH 5 adsorbido sobre Microcal ET

Análogamente al Experimento 2.2a, el catalizador se adsorbió sobre silicato Microcal ET, salvo por la disolución del catalizador en un tampón acetato pH 5 antes de la adsorción en silicato. Se preparó una solución de tampón acetato pH 5 mezclando acetato de sodio 0,731 M (de Merck) y ácido acético 0,731 M (de Merck). La proporción entre acetato de sodio y ácido acético usada fue tal que se obtuvo un pH de 5. 0,5 gramos de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ (88,2 %), se disolvieron en 37,5 ml de agua desmineralizada y se añadieron 12,5 ml del tampón acetato pH 5. A esta solución se añadieron 0,5 g del silicato Microcal ET y la mezcla se agitó durante 30 min a TA. La solución se filtró en un filtro Whatman n.º 1 utilizando un embudo Büchner. El material sólido obtenido se secó durante la noche a 50 °C. Al día siguiente, el sólido se trituró. El almacenamiento adicional se realizó a 50 °C.

2.2c Adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sobre gel de sílice Aerosil® 380 (experimento comparativo)

0,4978 g de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (pureza 88,2 %) se pesaron e introdujeron en un vaso de precipitados de vidrio con 100 ml de agua. Mientras se agitaba la solución, 1 g gel de sílice Aerosil® 380 se vertió sobre las paredes del vórtice formado y la adsorción se dejó proceder durante 30 min. A continuación, la solución se centrifugó a 4400 rpm durante 10 minutos, y el material de tipo gel de color verde se introdujo en una placa petri para secar durante la noche en un horno a 50 °C. Al día siguiente, el sólido se trituró y se introdujo en un vial de vidrio de 20 ml que se había mantenido cerrado en un horno a 50 °C.

La estabilidad de las muestras se determinó a continuación analizando la capacidad blanqueadora BC-1 (mancha de té) sobre algodón tras almacenamiento a 50° C para diferentes tiempos (véase también la Sección 3.1). También se realizaron ensayos de estabilidad de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ adsorbido sobre silicato de calcio usando un monitor de blanqueamiento de colorante (véase el Experimento 3.2). La comparación de la estabilidad se llevó a cabo analizando las estabilidades durante el almacenamiento de muestras sólidas de los catalizadores (semi) puros almacenados en viales cerrados, $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

3 MÉTODOS USADOS PARA DETERMINAR LA CANTIDAD DE CATALIZADOR ADSORBIDO O LIBERADO

3.1 Experimentos de blanqueado

La capacidad blanqueadora BC-1 (mancha de té) se midió como valores ΔR^* a 460 nm, como se divulga en otra parte (documento EP 0 909 809 B (Unilever plc y Unilever N.V.), salvo por el secado de las telas de ensayo BC-1, el secado en este caso se realizó por secado durante la noche en condiciones ambientales.

En un experimento típico, en un vaso de precipitados que contenía 100 ml de agua, 0,048 g de Sandoclean PCJ (tensioactivo no iónico), 0,101 ml de H_2O_2 (35 % en peso), solución de NaOH (25 % en peso) para ajustar a pH 11 y $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ o $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ se añadieron respectivamente a esta solución blanqueadora para obtener entre 0 y 2,25 μM de la solución de catalizador (véase más adelante para los detalles). El tiempo del experimento de blanqueado fue de 14 min y la temperatura fue de 40 °C. Todos los experimentos se realizaron por duplicado, y los valores proporcionados a continuación son los valores ΔR^* promedio con la desviación estándar entre paréntesis.

Las primeras gráficas de calibración se realizaron entre 0 (blanco) y 2,25 μM de cada catalizador (las soluciones acuosas también contenían 0,48 g/l de Sandoclean PCJ, 1,01 ml/l H_2O_2 (35 %) a pH 11, 14 min a 40 °C). Esto se llevó a cabo para analizar la capacidad del catalizador adsorbido sobre el material de silicato después de diferentes periodos de tiempo de almacenamiento. Al comparar con el material de silicato recientemente preparado, se obtuvo un valor relativo de la actividad catalizadora, que es a su vez una medida de la estabilidad del catalizador adsorbido sobre el material de silicato. Los ensayos de estabilidad se realizaron sobre muestras almacenadas un máximo de 9 semanas a 50 °C.

Como ejemplo comparativo, también se determinó la estabilidad tras adsorción de los catalizadores sobre un gel de sílice Aerosil® 380.

Los datos de las gráficas de calibración son como se muestran en la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1 ΔR^* BC-1 resultados de blanqueamiento sobre manchas BC-1 usando varios niveles de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ o $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ durante 14 min a pH 11,0 a 40°C (la solución también contiene 0,48 g/l de Sandoclean PCJ, 1,01 ml/l H_2O_2 (35 %)). La desviación estándar de cada experimento se proporciona entre paréntesis.

Concentración de catalizador (μM)	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+} \Delta R^*$	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+} \Delta R^*$
0	6,9 (0,5)	4,6 (0,5)
0,25	12,8 (0,4)	13,4 (0,4)
0,5	16,4 (0,6)	16,1 (0,8)
0,75	18,8 (0,2)	17,6 (0,4)
1,00	19,8 (0,2)	19,2 (0,2)
1,25	21,2 (0,4)	20,0 (0,3)
1,5	23,2 (0,7)	20,7 (0,6)
1,75	23,9 (0,2)	21,5 (0,3)
2,00	25,4 (0,1)	21,8 (0,3)
2,25	25,9 (0,3)	22,4 (0,2)

Nota: se usaron dos lotes diferentes de manchas BC-1 para los gráficos de calibración de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ respectivamente, que dieron como resultados valores ligeramente diferentes para el nivel de catalizador 0. Los resultados descritos a continuación se han basado en el primer conjunto de manchas BC-1 para todos los experimentos que usan $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$, y para el segundo conjunto de manchas BC-1 para todos los experimentos que usan $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$.

Se determinó también la estabilidad durante el almacenamiento del catalizador sólido $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ usando espectrometría UV-vis (y comparando con una muestra recientemente preparada).

La estabilidad durante el almacenamiento del catalizador sólido $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se determinó realizando experimentos de blanqueado después de diferentes periodos de almacenamiento en viales cerrados, usando la fecha desde la gráfica de calibración anteriormente explicado.

3.2 Gráfica de calibración: mediciones de la actividad blanqueadora de colorante de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$

Se preparó un tampón carbonato pH 10,5 mezclando NaHCO_3 83,3 mM (de Merck) y Na_2CO_3 83,3 mM (de Merck). La proporción entre hidrogenocarbonato de sodio y carbonato de sodio usada fue tal que se obtuvo un pH de 10,5.

A una cubeta de cuarzo se añadieron 1600 μl de tampón carbonato pH 10,5 (83,3 mM), 100 μl de Acid Blue 45 (2 g/l) (de Aldrich), 100 μl de H_2O_2 (1 M) (de Merck), 100 μl de DTPA (1,2 mM) (Dissolvine D40, de Akzo Nobel) y 100 μl de solución de catalizador. La solución de catalizador tenía concentración variable entre 0 y 80 (μM) $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ para obtener una curva de calibración.

El blanqueamiento del colorante a 30 °C se siguió con un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Vis en modo cinético, tomando un espectro cada 30 segundos. Para la curva de calibración se seleccionó la absorbancia del máximo a 595 nm a 160 segundos. En la Tabla 2 se muestra el resultado.

Tabla 2. Gráfica de calibración para la actividad de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$: absorbancia del colorante Acid Blue 45 a 595 nm tras 160 segundos de tiempo de reacción vs concentración del catalizador.

$[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ (en μM)	Absorbancia 595 nm (u.a.)
0	2,65
0,5	2,24
1,0	1,93
1,5	1,73
2,0	1,41
2,5	1,03
3,0	0,87
4,0	0,55

3.3 Mediciones de absorción directa sobre la cantidad de catalizador.

El nivel de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ adsorbido sobre varias muestras se evaluó con mediciones UV-Vis. Las muestras de las diferentes soluciones antes y después de la adsorción de catalizador sobre diferentes silicatos se diluyeron y analizaron usando un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Vis.

Las soluciones diluidas se prepararon de la siguiente forma:

Esferas huecas de silicato producidas en el Experimento 1 con un catalizador: 60 µl de la solución de catalizador diluida antes de añadir al silicato, se diluyó adicionalmente en 17,94 ml de agua desmineralizada. Otra muestra que contenía una solución filtrada con el catalizador se tomó después del proceso de adsorción sobre silicato, como se detalla en el experimento 2.1f.

Análogamente a los silicatos catalizadores preparados en los Experimentos 1 b-1e: 120 µl de las soluciones de catalizador diluidas antes de añadir al silicato, se diluyeron adicionalmente en 17,8 ml de agua desmineralizada. Otras muestras que contenían las soluciones filtradas con los catalizadores se tomaron después de los procesos de adsorción sobre silicato como se detalla en el Experimento 2.1g-j.

La determinación del nivel de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ se basó en la absorbancia de las soluciones a 244, 278 y 313 nm considerando coeficientes de extinción molar de 19300, 18600 y 12000 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente. Se usó un peso molecular de 500 g/mol para el $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$.

Una vez hecho, se calculó la cantidad de catalizador adsorbido restando la cantidad de catalizador remanente en solución tras la adsorción desde la cantidad inicial de catalizador presente.

$$n \text{ Catalizador adsorbido (mol)} = n \text{ catalizador presente inicialmente (mol)} - n \text{ catalizador tras la adsorción (mol)}$$

El peso de catión catalizador adsorbido se calculó a continuación:

$$\text{Peso catión adsorbido (g)} = n \text{ Catalizador adsorbido (mol)} \times 500 \text{ (g/mol)}$$

La comparación entre el Peso de catión adsorbido con la cantidad de silicato de calcio utilizado (0,5 g) proporcionó el porcentaje de catalizador adsorbido sobre los diferentes sólidos.

$$\% \text{ catalizador adsorbido} = \text{peso catión adsorbido (peso silicato} + \text{peso catalizador adsorbido)} \times 100$$

4 ENSAYOS DE ESTABILIDAD DURANTE EL ALMACENAMIENTO

4.1 Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ adsorbido sobre silicatos

4.1a Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ adsorbido sobre el silicato Microcal ET

Se llevaron a cabo dos conjuntos de experimentos, usando 3 mg y 6 mg de Microcal ET con $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ adsorbido como se describe en el Experimento 2.1a, que se añadieron a 100 ml de la solución blanqueadora detallada en el Experimento 3.1. Los experimentos de blanqueado se realizaron como se muestra en el Experimentos 3.1 y usando la curva de calibración (véase el Experimento 3.1), los dos conjuntos de resultados de blanqueado se usaron para convertirlos en la cantidad de catalizador liberada. Los valores promedio se indican a continuación.

La muestra de silicato-catalizador recientemente preparada liberó un 1,21 % en peso del catalizador durante el experimento de blanqueado, que disminuyó al 0,72 % tras 9 semanas de almacenamiento a 50 °C (es decir, 40 % de disminución en el nivel de catalizador liberado). Los porcentajes en peso anteriormente proporcionados se basan en el peso relativo de las especies catiónicas de catalizador (con peso molecular de 500 g/mol) vs. peso de material de silicato. El peso molecular de 500 g/mol es el peso molecular del complejo $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ (es decir, sin contraiones). La adsorción del catalizador sobre el silicato de calcio lleva a la liberación de Ca^{2+} (como se muestra en el Experimento 5), lo que sugiere que la especie de catalizador adsorbida es la especie catiónica.

Estos datos indican que el catalizador adsorbido sobre el silicato Microcal ET muestra una buena estabilidad durante el almacenamiento, especialmente cuando se compara con el $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sólido (véase el experimento 4i a continuación) y el experimento con Aerosil® 380 (véase el Experimento 4.1k más adelante).

4.1b Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato de magnesio (de Alfa Aesar)

El material recientemente preparado liberó un 1,18 % en peso del catalizador durante el experimento de blanqueado, que disminuyó al 0,7 % en peso tras 9 semanas de almacenamiento a 50 °C. Se debe indicar que el comportamiento del silicato de magnesio es muy similar al del Microcal ET. La estabilidad del catalizador es también mucho mejor que la conseguida usando el material ge gel de sílice (Aerosil® 380) como agente adsorbente para el que se descubrió una disminución similar después de 2 semanas de almacenamiento a 50 °C (véase el Experimento 4.1k más adelante).

4.1c Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato de magnesio (Macrosorb MS15)

Se llevaron a cabo experimentos similares a los descritos anteriormente (Experimento 4.1b) usando un material de silicato de magnesio (Macrosorb MS15, PQ corporation) (Experimento 2.1c).

El material recientemente preparado liberó aproximadamente un 0,4 % en peso del catalizador durante el experimento de blanqueado, que permaneció constante después de 7,5 semanas de almacenamiento a 50 °C. Aunque la adsorción inicial fue ligeramente inferior a la del resto de silicatos de magnesio utilizados en el Experimento 2.1b/4.1b, la estabilidad durante el almacenamiento fue muy alta.

4.1d Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato de magnesio (Macrosorb MS33, PQ corporation).

El material recientemente preparado liberó un 0,46 % en peso del catalizador durante el experimento de blanqueado, que disminuyó al 0,34 % en peso tras 7,5 semanas de almacenamiento (es decir, una disminución del 25 % en la cantidad de catalizador liberado después de 7,5 semanas a 50 °C). Aunque la adsorción inicial fue ligeramente inferior a la del resto de silicatos de magnesio utilizados en el Experimento 2.1b, la estabilidad durante el almacenamiento fue también muy alta.

4.1e Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre silicato de magnesio hidratado, talco (BDH Prolabo)

El material recientemente preparado liberó un 0,31 % en peso del catalizador durante el experimento de blanqueado, que disminuyó hasta aproximadamente un 0,2 % en peso después de 7,5 semanas de almacenamiento a 50 °C. Aunque la adsorción inicial fue ligeramente inferior a la del resto de silicatos de magnesio utilizados en el Experimento 2.1b, la estabilidad durante el almacenamiento siguió siendo mejor que cuando se adsorbía sobre gel de sílice (Experimento 4.1k).

4.1f Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre la muestra de silicato de calcio hueca preparada en el Experimento 1a

El producto recientemente preparado según el Experimento 2.1f contenía aproximadamente un 2,2 % en peso de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ evaluado usando mediciones espectroscópicas UV-vis (véase el Experimento 3.3).

Las pruebas de estabilidad durante el almacenamiento se llevaron a cabo con las pruebas de blanqueado BC-1 como se detalla en el Experimento 3.1, análogamente a lo realizado en los experimentos anteriormente descritos (véase el Experimento 4.1a).

El material reciente mostró la presencia del 1,9 % en peso de catalizador. Después de un almacenamiento de 4 semanas a 50 °C, el nivel fue del 1,3 % en peso.

4.1g Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre la muestra de silicato de calcio del Experimento 1b

El silicato de calcio recientemente preparado según el Experimento 2.1 g contenía aproximadamente un 2,5 % en peso de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ evaluado usando mediciones espectroscópicas UV-vis (véase el Experimento 3.3).

Las pruebas de estabilidad durante el almacenamiento se llevaron a cabo con las pruebas de blanqueado BC-1 como se detalla en el Experimento 3.1, análogamente a lo realizado en los experimentos anteriormente descritos (véase el Experimento 4.1 a).

El material reciente mostró la presencia del 2,6 % en peso de catalizador. Después de un almacenamiento de 4 semanas a 50 °C, el nivel fue del 1,0 % en peso.

4.1.h Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre la muestra de silicato de calcio tratada a pH 9 del Experimento 1c

El silicato de calcio tratado a pH 9 recientemente preparado de acuerdo con el Experimento 2.1h contenía aproximadamente un 3,5 % en peso de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ evaluado usando mediciones espectroscópicas UV-vis (véase el Experimento 3.3).

Las pruebas de estabilidad durante el almacenamiento se llevaron a cabo con las pruebas de blanqueado BC-1 como se detalla en el Experimento 3.1, análogamente a lo realizado en los experimentos anteriormente descritos (véase el Experimento 4.1 a).

El material reciente mostró la presencia del 3,3 % en peso de catalizador. Después de un almacenamiento de 4 semanas a 50 °C, el nivel fue del 2,6 % en peso.

5 4.1.i Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre la muestra de silicato de calcio tratada a pH 10 del Experimento 1d

10 El silicato de calcio tratado a pH 10 recientemente preparado de acuerdo con el Experimento 2.1.i contenía aproximadamente un 3,8 % en peso de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ evaluado usando mediciones espectroscópicas UV-vis (véase el Experimento 3.3).

15 Las pruebas de estabilidad durante el almacenamiento se llevaron a cabo con las pruebas de blanqueado BC-1 como se detalla en el Experimento 3.1, análogamente a lo realizado en los experimentos anteriormente descritos (véase el Experimento 4.1 a).

El material reciente mostró la presencia del 2,8 % en peso de catalizador. Después de un almacenamiento de 4 semanas a 50 °C, el nivel fue del 1,5 % en peso.

20 4.1.j Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ sobre la muestra de silicato de calcio reforzada del Experimento 1e

25 El silicato de calcio reforzado recientemente preparado de acuerdo con el Experimento 2.1j contenía aproximadamente un 5,4 % en peso de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ evaluado usando mediciones espectroscópicas UV-vis (véase el Experimento 3.3).

Las pruebas de estabilidad durante el almacenamiento se llevaron a cabo con las pruebas de blanqueado BC-1 como se detalla en el Experimento 3.1, análogamente a lo realizado en los experimentos anteriormente descritos (véase el Experimento 4.1a).

30 El material reciente mostró la presencia del 2,7 % en peso de catalizador. Después de un almacenamiento de 4 semanas a 50 °C, el nivel fue del 1,9 % en peso.

35 4.1k Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{CH}_3\text{COO})_2$ adsorbido sobre el gel de sílice Aerosil® 380 - ensayo comparativo

3 mg de Aerosil® 380 con $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ adsorbido como se muestra en el Experimento 2.1k se añadieron a 100 ml de la solución blanqueadora detallada en la Sección 3.1.

40 Los resultados de blanqueado obtenidos indican, aplicando la curva de calibración detallada en la Sección 3.1, que la muestra recientemente preparada y seca liberó aproximadamente un 3,7 % en peso de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{2+}$ para blanquear el BC-1, que la muestra almacenada durante 1 semana a 50 °C, mostró que solo un 2 % en peso de catalizador se liberaba del material de sílice.

45 Estos datos muestran que la estabilidad durante el almacenamiento del catalizador en el material de sílice fue muy baja en comparación con los materiales de silicato de Ca/Mg reivindicados (Experimentos 4.1 a 4.1j).

4.2 Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ adsorbido sobre silicatos

50 4.2a Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sobre el silicato Microcal ET

55 3 mg de Microcal ET con $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ adsorbido como se muestra en el Experimento 2.2a se añadieron a 100 ml de la solución blanqueadora detallada en la sección 3.1. Usando la gráfica de calibración presentada en la Tabla 1, se demostró que la muestra reciente en las condiciones de blanqueado usadas liberó un 3,3 % en peso del catalizador, mientras que después de 3 semanas de almacenamiento a 50 °C, la cantidad que se liberó correspondía al 3,1 % en peso.

De nuevo, los porcentajes en peso anteriormente proporcionados se basan en el peso relativo de las especies catiónicas de catalizador (ahora con un peso molecular de 541 g/mol vs. peso de material de silicato).

60 Esto muestra que la cantidad de catalizador degradado o inactivado fue muy baja (aproximadamente un 10 % después de 3 semanas).

65 4.2b Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ disuelto en tampón acetato pH 5 sobre silicato Microcal ET

Los experimentos de blanqueado de colorante detallados en el Experimento 3.2 se realizaron para evaluar la cantidad de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ liberada después de diferentes tiempos de almacenamiento del material de silicato/catalizador. Tras la preparación del material de silicato/catalizador (véase el Experimento 2.2b), el material se almacenó a 50 °C en un recipiente abierto. Las muestras a utilizar en las mediciones de blanqueado del colorante se tomaron de la siguiente forma. 5 mg de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ adsorbidos sobre Microcal ET (Experimento 2.2b) se suspendieron en 2 ml del tampón carbonato 83,3 mM pH 10.5. Esta suspensión se agitó durante 15 minutos a 30 °C. A continuación, la suspensión se filtró con un filtro de jeringa de 0,22 μm (Millex-GV), esta es la solución de muestra.

- 10 A una cubeta de cuarzo se añadieron 1600 μl de tampón carbonato pH 10,5 (83,3 mM), 100 μl de Acid Blue 45 (2 g/l), 100 μl de H_2O_2 (1 M), 100 μl de DTPA (1,2 mM) y 100 μl de la solución de muestra.

El blanqueamiento del colorante se siguió con un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Vis en modo cinético, tomando un espectro cada 30 segundos. Se analizó la absorbancia del máximo a 595 nm a 160 y, usando la curva de calibración (Tabla 2), se calculó la concentración de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ por gramo de material sólido, después de lo cual, se calculó la cantidad de catión catalizador por gramo de silicato de calcio (usando un peso molecular de 541 g/mol para el dicatión). Este procedimiento se repitió para diferentes tiempos de almacenamiento a 50 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

20 Tabla 3

t (días)	$\mu\text{mol } [\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ / gramo silicato Microcal ET (% en peso)
0	26,9 (1,45 % en peso)
7	24,2 (1,31 % en peso)
25	19,0 (1,03 % en peso)
40	19,1 (1,03 % en peso)
61	15,9 (0,86 % en peso)
96	14,5 (0,79 % en peso)

4.2c Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ adsorbido sobre gel de sílice Aerosil® 380 - ensayo comparativo

- 25 3 mg de gel de sílice Aerosil® 380 con $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ adsorbido como se muestra en el Experimento 2.2c se añadieron a 100 ml de la solución blanqueadora detallada en la Sección 3.1.

- 30 El material sólido de gel de sílice liberado después de la adsorción y el secado fue aproximadamente un 2,2 % en peso del catalizador, $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$, en la reacción de blanqueado, que es algo menor que cuando estaba adsorbido sobre el material de silicato de calcio (Experimento 4.2a).

- 35 Después de dos semanas, la cantidad de catalizador que produce el blanqueado de la mancha de té se ha reducido hasta el 1,8 % en peso, que es una disminución mucho más importante después de dos semanas de almacenamiento (aproximadamente un 20 %) que para el catalizador adsorbido sobre silicato de calcio (menos del 10 % después de 3 semanas de almacenamiento) - Experimento 4.2a.

4.3a Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sólido (sin estar adsorbido sobre un silicato o material del gel de sílice) - ensayo comparativo

- 40 Después de 1 semana de almacenamiento a 50 °C, se formó una capa oscura (probablemente MnO_2) sobre la superficie de la muestra; el polvo también se había transformado en una masa sólida. El análisis mediante UV-vis demostró que el contenido de catalizador había disminuido en aproximadamente un 5 %. Un almacenamiento adicional (durante otra semana a 50 °C) condujo a la formación de un sólido oleoso.

4.3b Estabilidad durante el almacenamiento de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]\text{Cl}_2$ sólido (sin quedar adsorbido sobre un silicato o material del gel de sílice) - ensayo comparativo.

- 50 Basándose en los experimentos de blanqueado, se observaron que después de 1 semana de almacenamiento a 50 °C, se había descompuesto aproximadamente un 65 % en peso, mientras que después de 4 semanas de almacenamiento, se había descompuesto un 80 %. Estos datos muestran que en estas condiciones de almacenamiento a alta temperatura utilizadas para los ensayos, la estabilidad del compuesto sólido fue mucho menor que las de los compuestos sólidos que contienen silicato.

55 5 EXPERIMENTOS DE LIBERACIÓN DEL CALCIO

Determinación del calcio en soluciones

Se prepararon varias soluciones madre de la siguiente forma:

- 5 - Patrón de calcio: 0,625 g de carbonato de calcio (obtenido de Sigma Aldrich) se introdujeron en un matraz aforado de 100 ml y 2 ml de ácido clorhídrico al 37 % (Merck) se vertieron sobre el sólido. El matraz se volteó hasta que todos los sólidos se hubieron disueltos. A continuación, el matraz se llenó hasta la mitad con agua y se agitó hasta que la solución fue homogénea.
- Ácido clorhídrico 0,8 M
- 10 - Indicador de cresolfaleína Complexona: 18,75 mg de cresolfaleína (obtenida de Sigma Aldrich) se introdujeron en un matraz de 250 ml y se añadieron 10 ml de ácido clorhídrico 0,8 M. El matraz se volteó hasta que todos los sólidos se hubieron disueltos y se introdujeron 0,5 g de 8-quinolinol (Sigma Aldrich). El matraz se volteó de nuevo hasta que todo el 8-quinolinol se hubo disuelto. Finalmente, el matraz se llenó hasta la mitad con agua y la solución se homogeneizó mediante agitación.
- 15 - Tampón de aminometilpropanol: Se introdujeron 50 ml de agua desmineralizada en un matraz de 100 ml y se añadieron 9 g de 2-amino-2-metil-1-propanol (Sigma Aldrich). El matraz se volteó y se vertió agua desmineralizada hasta alcanzar 100 ml.
- solución de EGTA: Se introdujeron 0,5 g de ácido etilenglicol-bis(2-aminoetiléter)-*N,N,N',N'*-tetraacético (obtenido de Sigma Aldrich) en un matraz calibrado de 100 ml y se añadió agua desmineralizada hasta alcanzar 100 ml.
- 20 La primera etapa del método consistió en crear una curva de calibración que vinculara el nivel de calcio en solución con la absorbancia a 575 nm de la solución a analizar. Para hacerlo, se prepararon las siguientes soluciones:
 - 0,2 ml de patrón de calcio + 9,8 ml de agua desmineralizada
 - 0,4 ml de patrón de calcio + 9,6 ml de agua desmineralizada
 - 25 - 0,6 ml de patrón de calcio + 9,4 ml de agua desmineralizada
 - 0,8 ml de patrón de calcio + 9,2 ml de agua desmineralizada
 - 1 ml de patrón de calcio + 9 ml de agua desmineralizada

30 A continuación, 10 µl de cada solución se introdujeron en cubetas de cuarzo seguido de 1 ml de solución de cresolfaleína, 1 ml de tampón de aminometilpropanol y 1 ml de agua desmineralizada. También se realizó un blanco sustituyendo los 10 µl de solución de calcio por 10 µl de agua desmineralizada.

35 Se colocaron tapones en la parte superior de las cubetas antes de agitarlas, y se dejaron reaccionar durante 5 minutos a temperatura ambiente. La absorbancia a 575 nm de cada cubeta se midió tomando la cubeta que contenía los 10 µl medio llena de agua como blanco. Finalmente, se representó gráficamente la absorbancia a 575 nm vs. el nivel de calcio en solución.

40 Las muestras desconocidas se analizaron de la misma forma. Sin embargo, los niveles de las soluciones de agua y calcio se ajustaron de forma que la absorbancia de la solución de la cubeta fue de aproximadamente 0,3 (es decir, para soluciones que contienen bajas concentraciones de calcio, se usó un mayor volumen de solución desconocida, mientras que el volumen de agua desmineralizada en la cubeta se redujo para mantener constante el volumen total).

5a Mediciones del nivel de calcio liberado por Microcal ET cuando se introduce en agua durante 30 minutos a temperatura ambiente.

45 50 ml de agua desmineralizada se agitaron en un vaso de precipitados para formar un vórtice. A esta solución se vertió Microcal ET (0,5 g) y la mezcla resultante se dejó en agitación suave durante 30 minutos a temperatura ambiente. El líquido resultante se separó del sólido por filtración y el filtrado se analizó para determinar el contenido de calcio (véase el procedimiento anterior). La concentración de calcio medida fue igual a 9,4 mg/l.

5b Medición del nivel de calcio liberado durante la adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sobre Microcal ET

55 50 ml de una solución que contenía 0,67 mmol/l de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua desmineralizada se agitó en un vaso de precipitados para formar un vórtice. 0,5 g de Microcal ET se vertió en las paredes del vórtice, y la solución se dejó reaccionar durante 30 minutos a temperatura ambiente. El líquido se separó del sólido por filtración y se midió el nivel de calcio (véase el procedimiento anterior), que se encontró era igual a 27,2 mg/l.

60 Es evidente que el nivel de calcio liberado desde el silicato en presencia del catalizador es mayor que cuando el transportador se pone en agua en solitario. Esto indica que el calcio se intercambia por el $\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})^{2+}$ durante la fase de adsorción.

6 CONCLUSIONES DE LOS EXPERIMENTOS

65 Los experimentos anteriormente descritos indican que la adsorción eficaz de los complejos de manganeso catiónico se puede conseguir, análogamente a lo que se demostró en la técnica anterior (documento WO 95/30733) para la

5 adsorción de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]^{2+}$ sobre geles de sílice tal como Gasil TP200 o gel de sílice de tipo G. La diferencia sorprendente es que, mientras que el material de gel de sílice Aerosil® 380 que contenía $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]^{2+}$ mostró una disminución rápida en la capacidad blanqueadora después de 1 semana de almacenamiento a 50 °C (aproximadamente una pérdida del 40 % de nivel de catalizador; Experimento 4.1k), el mismo catalizador de manganeso adsorbido sobre Microcal ET mostró, incluso después de 9 semanas de almacenamiento a 50 °C, una disminución similar en la liberación de catalizador (Experimento 4.1a).

10 También, otros silicatos de metales alcalinotérreos diferentes analizados mostraron una buena estabilidad durante el almacenamiento después de periodos de almacenamiento prolongados (7,5-9 semanas a 50 °C) (Experimentos 4.1b-4.1j).

Adicionalmente, en comparación con el catalizador sólido puro como la sal de cloruro ($[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Experimento 4.3a), la estabilidad del compuesto adsorbido sobre los silicatos es mucho mayor.

15 Finalmente, se debe indicar que, cuando el catalizador se mezcla con metasilicato de disodio, se encontró un pH muy alto que condujo a una degradación rápida del catalizador. No se investigó la estabilidad durante el almacenamiento adicional. Sin embargo, es evidente que los materiales de silicato de sodio no son adecuados para fabricar materiales estables con los catalizadores de manganeso.

20 Se realizaron observaciones similares para $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{DTNE})]^{2+}$ que también mostraron mucha mejor estabilidad durante el almacenamiento cuando se almacenaron como un contraión de silicato (Experimentos 4.2a y 4.2b), que como gel de sílice (Experimento 4.2c) o como material sólido no adsorbido sobre gel de sílice o silicato (Experimento 4.3b).

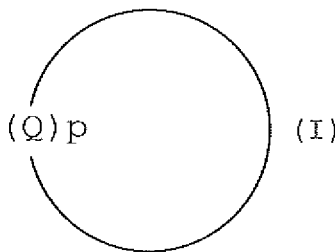
25 Finalmente, los experimentos de determinación del calcio mostraron que la liberación de iones Ca^{2+} era significativamente mayor cuando el $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]^{2+}$ estaba adsorbido sobre el silicato de calcio (Experimento 5b vs Experimento 5a).

30 Por lo tanto, se ha descubierto ahora sorprendentemente que los materiales basados en silicatos de Ca llevan a una buena adsorción de los catalizadores de manganeso, liberación del catalizador cuando está recientemente preparado, pero también una buena liberación tras un almacenamiento prolongado a temperatura elevadas.

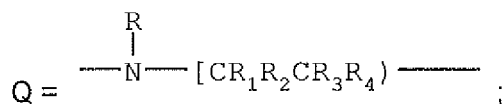
REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

- 5 poner en contacto, en un líquido acuoso, un silicato de calcio con una sal que comprende un complejo mononuclear o dinuclear de Mn (III) y/o (IV) de un ligando de la fórmula (I):



10 en la que:



p es 3;

- 15 R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄, CH₂CH₂OH y CH₂COOH; o un R está unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente alquileo C₂-C₆, un puente arileno C₆-C₁₀ o un puente que comprende una o dos unidades alquileo C₁-C₃ y una unidad arileno C₆-C₁₀, puente que puede estar opcionalmente sustituido una o más veces con grupos alquilo C₁-C₂₄ independiente seleccionados;

20 y
R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de H, alquilo C₁-C₄ y alquilhidroxi C₁-C₄, y

secar la composición resultante,

- 25 en donde la sal comprende uno o más contraiones no coordinantes, que se seleccionan del grupo que consiste en Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y acetato.

2. El método de la reivindicación 1, en el que R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₆, CH₂CH₂OH y CH₂COOH; o un R está unido al átomo de nitrógeno de otro Q de otro anillo de fórmula (I) mediante un puente de etileno.

- 30 3. El método de la reivindicación 1, en el que el ligando de fórmula (I) es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) o 1,2-bis(4,7,-dimetil-1,4,7,-triazaciclonon-1-il)-etano (Me₄-DTNE), por ejemplo, en donde el complejo es [Mn^{IV}Mn^{IV}(μ-O)₃(Me₃-TACN)₂]²⁺ o [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(μ-CH₃COO)(Me₄-DTNE)]²⁺.

- 35 4. Una composición obtenible mediante un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, cuyo contenido sólido comprende entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 20 % en peso del complejo mononuclear o dinuclear de Mn (III) y/o Mn (IV).

6. Una formulación blanqueadora que comprende una composición obtenible por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3; y opcionalmente un peroxicompuento.

- 45 7. Un método que comprende poner en contacto un sustrato con agua y una formulación blanqueadora como se define en la reivindicación 6.

8. El método de la reivindicación 7, que es un método de limpieza de platos en un lavavajillas, comprendiendo el método poner en contacto los platos con agua y la formulación blanqueadora.

- 50 9. El método de la reivindicación 7, que es un método para limpiar artículos textiles o telas no tejidas, comprendiendo el método poner en contacto un artículo textil o una tela no tejida con agua y la formulación blanqueadora.