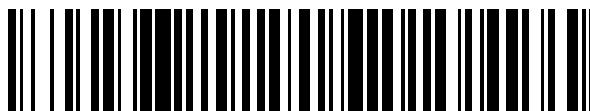


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 289**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/18** (2006.01)

**B01J 31/22** (2006.01)

**D06L 3/02** (2006.01)

**D21C 9/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2006 E 11007202 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2402087**

54 Título: **Salas catalizadoras de metales de transición preformadas**

30 Prioridad:

**27.05.2005 EP 05253295**

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

**30.08.2013**

73 Titular/es:

**CATEXEL LIMITED (100.0%)  
TMF Corporate Administration Services Limited,  
5th Floor, 6 St. Andrew Street  
London EC4A 3AE, GB**

72 Inventor/es:

**HAGE, RONALD;  
KOEK, JEAN HYPOLITES y  
WARMOESKERKEN, MARINUS MARIA CG**

74 Agente/Representante:

**BALLESTER CAÑIZARES, Rosalía**

**ES 2 421 289 T3**

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

**DESCRIPCIÓN****SALES CATALIZADORAS DE METALES DE TRANSICIÓN PREFORMADAS**CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención hace referencia a sales catalizadoras de metales de transición preformadas.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] El algodón crudo (producción con almarrá) es de color marrón oscuro debido al pigmento natural en la planta. La industria textil y del algodón reconoce una necesidad de blanquear el algodón antes de su uso en el sector textil y en otras áreas. El objeto de blanquear estas fibras de algodón es eliminar las impurezas naturales y extrañas con la producción simultánea de materiales sustancialmente más blancos.

10

[0003] En la industria del algodón se han utilizado principalmente dos tipos de blanqueadores. Un tipo es un álcali diluido o solución de hipoclorito de metales alcalinos térreos. El segundo tipo de blanqueador es una solución de peróxido, por ejemplo, soluciones de peróxido de hidrógeno. Este proceso de blanqueo se aplica normalmente a altas temperaturas, es decir, de 80 a 95°C. El control de la descomposición del peróxido debida a metales traza es un elemento clave para utilizar el peróxido de hidrógeno de manera satisfactoria. A menudo se aplican silicatos de magnesio o agentes secuestrantes, tales como el EDTA o fosfonatos análogos, con el fin de reducir la descomposición. Uno de los problemas que existe con los referidos tipos de tratamiento es la delicadeza de la fibra de algodón.

15

20

[0004] La pulpa de madera para la fabricación de papel, o bien contiene la mayor parte de la lignina originalmente presente y recibe el nombre de pulpa mecánica, o bien ha sido mayormente deslignificada, como en la pulpa química. La pulpa mecánica se utiliza, por ejemplo, para el papel de periódico y a menudo es más amarilla que el papel fabricado a partir de pulpa química (por ejemplo, para el papel de carbón o el papel para la impresión de libros). Además, el papel fabricado a partir de pulpa mecánica tiende a ponerse amarillo debido a la oxidación inducida por la luz o por la temperatura. Mientras que para la fabricación de pulpa mecánica se aplican procesos moderados de blanqueo, para fabricar pulpa química con un alto nivel de blancura, se aplican diversos procesos de blanqueo y deslignificación. Los blanqueadores que se aplican normalmente incluyen cloro, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro y ozono elementales.

25

30

[0005] Mientras que tanto para el blanqueo de tejidos como para el blanqueo de pulpa de madera, los blanqueadores a base de cloro son los más efectivos, existe una necesidad de aplicar blanqueadores a base de oxígeno por razones medioambientales. El peróxido de hidrógeno es un buen agente de blanqueo, sin embargo, es necesario aplicarlo a altas temperaturas y durante largos tiempos de reacción. Para la industria, es conveniente que el peróxido de hidrógeno se pueda aplicar a bajas temperaturas y durante tiempos de reacción más cortos que en los procesos habituales. A tal efecto, sería conveniente el uso de catalizadores de blanqueo altamente activos.

35

[0006] Durante varias décadas, las moléculas acíclicas se han conocido como un tipo determinado de catalizadores activos, y se ha estudiado minuciosamente su química de complejación con una amplia

variedad de iones de metales. Las moléculas acíclicas a menudo producen complejos de metales de transición con una estabilidad termodinámica y cinética mejorada con respecto a la disociación de iones de metales, en comparación con sus análogos de cadena abierta.

**[0007]** La Solicitud de Patente de EE.UU. 2001/0025695 revela el uso de un catalizador de metales de transición de manganeso de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ), que presenta como 5  
contraíón no coordinante al  $\text{PF}_6^-$ . La Solicitud de Patente de EE.UU. 2001/0025695A1 también divulga un catalizador de metales de transición de manganeso de 1,2,-bis- (4,7,-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-yl)-etano ( $\text{me}_4\text{-DTNE}$ ), que presenta como contraíón no coordinante al  $\text{ClO}_4^-$ . La solubilidad, en agua a 20°C, del complejo  $\text{Me}_4\text{-DTNE}$  que presenta como contraíón no coordinante al ión  $\text{ClO}_4^-$  es de 10  
aproximadamente 16 gramos/litro. La solubilidad, en agua a 20°C, del complejo  $\text{Me}_4\text{-DTNE}$  que presenta como contraíón no coordinante al ión  $\text{PF}_6^-$  es de aproximadamente 1 gramo/litro.

**[0008]** La Patente de EE.UU.US 2002/0066542 revela el uso de un complejo de metales de transición de manganeso de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  en experimentos comparativos y hace referencia a la Patente WO 97/44520 en lo que se refiere al complejo; el contraíón no coordinante del complejo de metales de 15  
transición de manganeso de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  es  $\text{PF}_6^-$ . Los grupos X indicados en el apartado [021] de la Patente de EE.UU. US 2002/0066542 son coordinantes.

**[0009]** La Patente EP 0458397 revela el uso de un complejo de metales de transición de manganeso de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  como catalizadores de blanqueo y oxidación y su uso en los procesos de blanqueo del 20  
papel/pulpa y de los tejidos. Se revelan los complejos  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  que presentan como contraíón no coordinante al perclorato, tetrafenilborato ( $\text{BPh}_4^-$ ) y  $\text{PF}_6^-$ . La solubilidad, en agua a 20°C, del complejo  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  que presenta como contraíón no coordinante al  $\text{ClO}_4^-$  oscila entre 9,5 y 10 gramos/litro. La solubilidad, en agua a 20°C, del complejo  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  que presenta como contraíón no coordinante al  $\text{BPh}_4^-$  es menor de 0,01 gramo/litro.

**[0010]** La Patente WO 95/27773 revela el uso de catalizadores de metales de transición de 25  
manganeso de 1,4,7-Trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ), que presentan como contraíón no coordinante al  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$ .

**[0011]** El 1,4,7-Trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ) se ha utilizado para un detergente para lavavajillas automáticos, SUN<sup>TM</sup>, y también se ha utilizado para la composición de un detergente para 30  
lavadoras, OMO Power<sup>TM</sup>. El ligando ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ) se utiliza en forma de complejo de metales de transición de manganeso, que presenta un contraíón que previene la delicuescencia del complejo. El contraíón para los productos comercializados que contienen manganeso  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  es  $\text{PF}_6^-$ . La sal  $\text{Me}_3\text{-TACN PF}_6^-$  tiene una solubilidad en agua de 10,8 g por litro a 20°C. Además, desde este punto de vista el contraíón de perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) es aceptable debido a su capacidad para proporcionar un manganeso  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  que no absorba el agua de una manera perceptible. Se hace referencia a la 35  
Patente de EE.UU. 5.256.779 y EP 458397, las cuales aparecen a nombre de Unilever. Una ventaja de los contraíones  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{ClO}_4^-$  para el complejo de manganeso  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  es que el complejo puede ser fácilmente purificado mediante la cristalización y la recristalización del agua. Además, por ejemplo, la sal  $\text{PF}_6^-$  no delicuescente permite el tratamiento, p. ej., el fresado de los cristales y el almacenamiento de un producto que contenga el manganeso  $\text{Me}_3\text{-TACN}$ . Además, estos aniones

proporcionan complejos de metales de almacenamiento estable. Con el fin de facilitar la síntesis del manganeso  $\text{Me}_3\text{-TACN}$ , se emplean contraiones altamente delicuescentes y solubles en agua, pero estos contraiones se sustituyen por contraiones no delicuescentes mucho menos solubles en agua al final de la síntesis. Durante este intercambio de contraiones y purificación mediante cristalización, se produce una pérdida de producto. Un inconveniente del empleo de  $\text{PF}_6^-$  es su considerable mayor coste en comparación con otros aniones altamente solubles.

**[0012]** Las Patentes de EE.UU. 5.516.738 y 5.329.024 revelan el uso de un catalizador de metales de transición de manganeso de 1,4,7-Trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ) para la epoxidación de olefinas; el catalizador de metales de transición tiene un contraión no coordinante  $\text{ClO}_4^-$ . La Patente de EE.UU. 5.329.024 también divulga el uso del ligando libre  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  junto con clorido de manganeso en la epoxidación de olefinas.

**[0013]** La Patente WO 2002/088063, de Lonza AG, revela un proceso para la producción de cetonas utilizando sales  $\text{PF}_6^-$  de manganeso  $\text{Me}_3\text{-TACN}$ .

**[0014]** La Patente WO 2005/033070, de BASF, revela la adición de una solución acuosa de acetato  $\text{Mn(II)}$  a una solución acuosa de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  seguida por la adición de un sustrato orgánico y peróxido de hidrógeno.

**[0015]** El uso de una sal soluble en agua anula la purificación y proporciona una solución, que se puede utilizar directamente y reduce la pérdida mediante la purificación.

## RESUMEN DE LA INVENCION

**[0016]** Hemos descubierto que existe una ventaja al utilizar un complejo de metales de transición preformado de moléculas acíclicas sobre la generación *in situ*, por ejemplo, al mezclar en un proceso industrial el ligando apropiado con las sales  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  o  $\text{Mn(OAc)}_2$ . Además, la adición de un producto a un recipiente de reacción reduce errores en la operación.

**[0017]** Se ha revelado que para determinadas aplicaciones es conveniente el uso de una sal altamente soluble en agua del complejo acíclico de manganeso. También se ha demostrado que el factor dominante en la solubilidad de estos complejos de metales de transición es el o los contraiones no coordinantes. En las solubilidades expuestas en este documento, para  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  los contraiones coordinantes son tres  $\text{O}^{2-}$  y para  $\text{Me}_4\text{-DTNE}$  son dos  $\text{O}^{2-}$  y un acetato.

**[0018]** La invención es especialmente aplicable para el blanqueo industrial de papel/pulpa, fibras textiles de algodón y para la eliminación o degradación de almidones. Mediante el uso de un catalizador de metales de transición que sea considerablemente soluble en agua, la síntesis anula la preparación de sales considerablemente insolubles en agua y, por tanto, reduce los costes. El catalizador de metales de transición puede presentarse en solución o en una presentación sólida que pueda disolverse fácilmente en agua.

**[0019]** Para evitar el uso de contraiones no coordinantes costosos y requeridos para el aislamiento, formulación y estabilización, uno de ellos puede formar el catalizador de metales de transición *in situ*. La Patente US 5.516.738 revela el uso del ligando libre  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  con  $\text{Mn(II)Cl}_2$  al epoxidar olefinas.

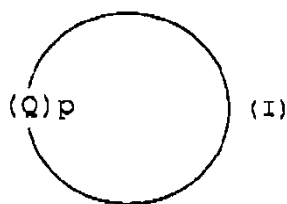
Sin embargo, la preparación *in situ* presenta algunos inconvenientes como, por ejemplo, el hecho de que es un proceso más complicado y que se producen reacciones secundarias incontroladas que resultan en una formación menos eficiente del catalizador y de productos secundarios no deseados como el MnO<sub>2</sub>. Se produce la rápida descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizado por algunos de los productos secundarios no deseados, reduciendo la eficacia del proceso de blanqueo.

**[0020]** La presente invención va destinada a una sal catalizadora de metales de transición preformada como se define en la reivindicación 1 adjunta.

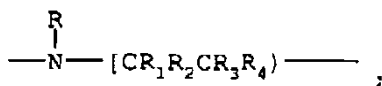
**[0021]** Una aplicación de la presente invención es un método para el tratamiento catalítico de un sustrato que contiene celulosa o un almidón que contiene sustrato con una sal catalizadora de metales de transición preformada que presenta un contraión no coordinante. El método comprende las siguientes fases:

- (i) Disolución opcionalmente de una forma concentrada o sólida de la sal catalizadora de metales de transición preformada en un medio acuoso para producir una solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada;
- (ii) Adición de una solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada a un recipiente de reacción; y
- (iii) Adición de peróxido de hidrógeno a un recipiente de reacción,

en el que la sal catalizadora de metales de transición preformada es un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metales de transición Mn(III) o Mn(IV) para el tratamiento catalítico del sustrato con peróxido de hidrógeno, en el que se selecciona el contraión no coordinante de dicho metal de transición con el fin de proporcionar una sal catalizadora de metales de transición preformada que presente una solubilidad en agua de al menos 30 g/l a 20°C, y en el que el ligando del catalizador de metales de transición proviene de la fórmula (I):



en la que Q=:



p es 3;

R se selecciona de forma independiente entre: hidrógeno, Cl-C6-alquilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH, o una de las R se une a la N de otra Q mediante un puente de etileno;

R1, R2, R3 y R4 se seleccionan de forma independiente entre: H, Cl-C4-alquilo y C1-C4-hidroalquilo, y el sustrato se pone en contacto con una mezcla de la solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada y el peróxido de hidrógeno. El complejo dinuclear puede contener dos manganesos en el mismo o en diferente estado de oxidación.

**[0022]** R es preferentemente C1-C6-alquilo, más preferentemente Me, y/o una de las R es un puente de etileno que une la N de Q a la N de otra Q.

**[0023]** El recipiente de reacción puede formar parte de un aparato de flujo continuo o de un recipiente utilizado en un proceso discontinuo. Preferentemente la pulpa y el algodón son tratados en un proceso de flujo continuo. Los pasos (ii) y (iii) proporcionan una mezcla de la solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada y el peróxido de hidrógeno; el sustrato se pone en contacto con esta mezcla y, por tanto, es tratada con ella dentro del recipiente de reacción.

**[0024]** La sal catalizadora de metales de transición preformada es la que se ha proporcionado mediante la puesta en contacto del ligando libre o la sal protonada del ligando libre con una sal de manganeso en una solución seguida por la oxidación con el fin de formar un catalizador de metales de transición Mn(III) o Mn(IV). Las sales protonadas preferentes del ligando son el cloruro, el acetato, el sulfato y el nitrato. Las sales protonadas no deberían contener contraiones no deseados, tales como el perclorato o PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Las fases de contacto y de oxidación se realizan preferentemente en un medio acuoso, al menos 24 horas antes de su uso y preferentemente al menos 7 días antes de su uso.

**[0025]** La tasa de formación del catalizador de metales de transición depende del ligando. La formación de un catalizador de metales de transición a partir del ligando Me<sub>3</sub>-TACN normalmente se completa en 5 minutos. La formación de un catalizador de metales de transición a partir del ligando Me<sub>4</sub>-DTNE requiere alrededor de 20 a 30 minutos para una complejación óptima. Tras la formación del complejo, se añadirá lentamente una solución acuosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH para formar las especies Mn(IV)/Mn(IV) or Mn(IV)/Mn(III) deseadas. Esta segunda fase, la fase de oxidación, proporciona un complejo lo suficientemente estable para su almacenamiento.

**[0026]** En otro aspecto, la presente invención proporciona la sal catalizadora de metales de transición preformada como se define en el presente documento, donde el catalizador de metales de transición preformada se ha formado por una fase de contacto y de oxidación que se realiza al menos 24 horas antes y preferentemente 7 días antes, y que se almacena en un recipiente cerrado, preferentemente sellado.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

**[0027]** La solubilidad, en agua a 20°C, del complejo Me<sub>3</sub>-TACN que presenta el contraión acetato no coordinante es mayor de 70 gramos/litro. La solubilidad, en agua a 20°C, del complejo Me<sub>3</sub>-TACN que presenta el contraión sulfato no coordinante es mayor de 50 gramos/litro. La solubilidad, en agua a 20°C, del complejo Me<sub>3</sub>-TACN que presenta el contraión clorido no coordinante es 43 gramos/litro. Es

preferible que la sal catalizadora de metales de transición preformada sea un complejo dinuclear Mn(III) o Mn(IV) con al menos dos puentes  $O_2^-$ .

**[0028]** El método para el tratamiento de la pulpa, las fibras de algodón o el almidón que contiene sustrato es más apropiado en los procesos industriales. Otros ejemplos de dichos procesos son las aplicaciones para lavadoras o lavavajillas mecánicos y una buena síntesis química. Más preferentemente el método se aplica a la pulpa de madera, al algodón crudo o al lavado industrial. En este sentido, la pulpa de madera se blanquea, la cual no se ha transformado en un producto refinado como, por ejemplo, el papel. El algodón crudo, en la mayoría de los casos, es tratado/blanqueado tras la preparación de los tejidos de algodón crudo o fibras combinadas. Preferentemente, el método de tratamiento se emplea en un medio acuoso tal que la fase líquida del entorno acuoso es al menos el 80% en peso de agua y, más preferentemente al menos el 90% en peso de agua, e incluso más preferentemente al menos el 95% en peso de agua. Tras el tratamiento del sustrato, los reactivos se pueden volver a reciclar en el recipiente de reacción.

**[0029]** Además, el polialgodón también se puede tratar de manera beneficiosa en forma de prendas tejidas o hiladas. Otra utilidad preferente la encontramos en el mercado de blanqueo industrial de lavandería, por ejemplo, el blanqueo de grandes cantidades de ropa de cama blanca sucia de los hospitales y prisiones. Preferentemente, R se selecciona de forma independiente entre: hidrógeno,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH_2CH_2OH$  y  $CH_2COOH$ ; siendo el menos preferente de este grupo el hidrógeno. Más preferentemente, R es Me y/o una de las R es un puente de etileno que une la N de Q a la N de otra Q. Preferentemente, R1, R2, R3 y R4 se seleccionan de forma independiente entre: H y Me. Los ligandos preferentes son 1,4,7-Trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $Me_3$ -TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-yl)-etano ( $Me_4$ -DTNE), siendo el más preferente el  $Me_3$ -TACN. El ión manganeso más preferente es Mn(III) o Mn(IV), siendo el más preferente Mn(IV).

**[0030]** La solubilidad en agua de la sal catalizadora de metales de transición preformada es de al menos 30 g/l a 20°C, más preferentemente de al menos 50 g/l a 20°C. Más preferentemente, la solubilidad en agua de la sal catalizadora de metales de transición preformada es de al menos 70 g/l a 20°C e, incluso más preferentemente la sal es deliquescente. La alta solubilidad conserva los concentrados, al mismo tiempo que previene la precipitación o cristalización de la sal catalizadora de metales de transición preformada. La sal catalizadora de metales de transición preformada (catiónica) utilizada en el método es, más preferentemente, una única especie. En este sentido, la solución acuosa utilizada comprende al menos el 90% de una única especie. Los contraiones no coordinantes pueden ser, por ejemplo, una mezcla de acetato y cloruro.

**[0031]** El anión no coordinante de la sal catalizadora de metales de transición se selecciona preferentemente entre un grupo compuesto por cloruro, acetato, sulfato y nitrato. Más preferentemente, la sal es acetato. La sal es distinta del perclorato.

**[0032]** Los contraiones no coordinantes para los complejos de metales de transición son  $O^{2-}$  y/o carboxilato (preferentemente acetato). Es preferible que los complejos de metales de transición tengan al menos un contraión coordinante  $O^{2-}$ . En particular, para el  $Me_3$ -TACN son preferibles tres contraiones coordinantes  $O_2^-$  o un contraión coordinante  $O^{2-}$  y dos contraiones coordinantes

carboxilatos, siendo lo más preferente dos partes de acetato como contraiones coordinantes. Para  $\text{Me}_4\text{-DTNE}$ , son preferibles dos contraiones coordinantes  $\text{O}^{2-}$  y un contraión acetato coordinante.

**[0033]** Es preferible que la sal catalizadora de metales de transición esté presente en un sistema amortiguador que mantiene la solución en la escala de pH de 2 a 7 y, preferentemente, en la escala de pH de 4 a 6. Los sistemas amortiguadores son preferentemente fosfato y carboxilato que contienen amortiguadores como, por ejemplo, el acetato, el benzoato y el citrato. Más preferentemente, el sistema amortiguador mantiene la sal catalizadora de metales de transición en la escala de pH de 4,5 a 5,5.

**[0034]** La solución catalizadora también se puede presentar en un volumen reducido tal que se disponga en un concentrado, sólido o solución para el posterior envío a su lugar de uso. La eliminación de disolvente se realiza preferentemente mediante la reducción de la presión más que por la elevación de temperatura. Preferentemente, el concentrado, sólido o solución se almacenan en un entorno inerte como, por ejemplo, nitrógeno o argón, con poco o ningún espacio vacío a  $4^\circ\text{C}$ . A efectos de almacenamiento, es conveniente una concentración de sal catalizadora de metales de transición preformada que oscile entre el 0,1 y el 10%, más convenientemente que oscile entre el 0,5 y el 8%, y aún más convenientemente que oscile entre el 0,5 y el 2%. Más preferentemente, el concentrado o el sólido presentan el pH arriba descrito antes de reducir el volumen de agua.

**[0035]** En el proceso de blanqueo, es preferible que el sustrato esté en contacto con entre 0,1 y 100 micromoles del catalizador de metales de transición preformado y entre 5 y 1.500 micromoles del peróxido de hidrógeno.

**[0036]** Preferentemente, la sal catalizadora de metales de transición preformada y el peróxido de hidrógeno se mezclan justo antes de añadirlos al sustrato.

### Experimental

**[0037]** Se proporcionan ejemplos sobre las síntesis de los complejos  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2$  con distintos aniones. La síntesis de la sal  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2\text{PF}_6$  se revela en las Patentes US5153161, US5256779 y US5274147. La solubilidad de la sal  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2\text{PF}_6$  en agua a  $20^\circ\text{C}$  es del 1,08% en peso.

### Preparación de la solución acuosa de $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] \cdot (\text{Cl})_2$

**[0038]** Para 10 mmol (1,71 gramos) de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  en 10 ml de agua se añadió 10 mmol (1,98 gramos) de sólido  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mientras se removía en flujo de nitrógeno. La mezcla se tornó blanca/azulada. Tras 5 minutos removiendo, se añadió gota a gota una mezcla recién preparada de 10 ml de 1M de peróxido de hidrógeno y 2 ml de 5 M (20%) de NaOH durante 5 minutos. La mezcla se volvió inmediatamente marrón oscuro/rojo. Al final de la adición, se observó cierta evolución gaseosa. Tras la finalización de la adición, el flujo de nitrógeno se detuvo, se siguió removiendo



durante 5 minutos, y el pH se fijó con el neutro/ácido (papel de pH5) con 1 M de ácido clorhídrico. La mezcla se filtró con la ayuda de una frita de vidrio G4, se lavó con agua y con el filtrado rojo recolectado y el lavado se diluyó en 50,00 ml en un matraz aforado. De esta solución, se realizó una disolución (1000x), y de la absorción del espectro UV/Vis a 244, 278, 313, 389 y 483 nm, se calculó la

5 concentración en la reserva y el rendimiento (basándose en la extinción del análogo PF<sub>6</sub> en agua).

La extinción de 1000x de muestra diluida ofreció el siguiente resultado:

**[0039]**

244 nm	1,692
278 nm	1,619
313 nm	1,058
389 nm	0,108
485 nm	0,044

Del rendimiento calculado al 91%, la solución contiene 5,2% (en función del peso) del catalizador.

10 Preparación de la solución acuosa de [Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>-TACN)<sub>2</sub>]. (OAc)<sub>2</sub>

**[0040]** Para 10 mmol (1,71 gramos) de Me<sub>3</sub>-TACN en 10 ml de agua se añadió 10 mmol (2,47 gramos) de sólido MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O mientras se removía en flujo de nitrógeno. La mezcla se transformó en una solución azulada. Tras 5 minutos removiendo, se añadió gota a gota una mezcla recién

15 preparada de 10 ml 1 M de peróxido de hidrógeno y 2 ml de 5 M (20%) NaOH durante 5 minutos. La mezcla se tornó inmediatamente marrón oscuro/rojo. Al final de la adición, se observó cierta evolución gaseosa. Tras la finalización de la adición, el flujo de nitrógeno se detuvo, se siguió removiendo durante 5 minutos, y el pH se fijó con el neutro/ácido (papel de pH5) con 1 M de ácido acético. La

20 mezcla se filtró con la ayuda de una frita de vidrio G4, se lavó con agua y con el filtrado rojo recolectado y el lavado se diluyó en 50,00 ml en un matraz aforado. De esta solución, se realizó una disolución (1000x), y de la absorción del espectro UV/Vis a 244, 278, 313, 389 y 483 nm, se calculó la concentración en la reserva y el rendimiento (basándose en la extinción del análogo PF<sub>6</sub> en agua).

244 nm	1,689
278 nm	1,626
313 nm	1,074
389 nm	0,124
485 nm	0,051

Del rendimiento calculado al 88%, la solución contiene 5,2% (en función del peso) del catalizador.

Preparación de la solución acuosa de  $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]\cdot\text{SO}_4$ 

5 **[0041]** Para 10 mmol (1,71 gramos) de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  en 10 ml de agua se añadió 10 mmol (1,98 gramos) de sólido  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mientras se removía en flujo de nitrógeno. La mezcla se transformó en una solución blanca. Tras 5 minutos removiendo, se añadió gota a gota una mezcla recién preparada de 10 ml de 1 M de peróxido de hidrógeno y 2 ml de 5 M (20%) de NaOH durante 5 minutos. La mezcla se tornó inmediatamente marrón oscuro/rojo. Al final de la adición, se observó cierta evolución gaseosa. Tras la finalización de la adición, el flujo de nitrógeno se detuvo, se siguió removiendo  
10 durante 5 minutos, y el pH se fijó con el neutro/ácido (papel de pH5) con 1 M de ácido sulfúrico. La mezcla se filtró con la ayuda de una frita de vidrio G4, se lavó con agua y con el filtrado rojo recolectado y el lavado se diluyó en 50,00 ml en un matraz aforado. De esta solución, se realizó una disolución (1000x), y de la absorción del espectro UV/Vis a 244, 278, 313, 389 y 483 nm, se calculó la concentración en la reserva y el rendimiento (basándose en la extinción del análogo  $\text{PF}_6$  en agua).

244 nm	1,648
278 nm	1,572
313 nm	1,022
389 nm	0,103
485 nm	0,042

15

Del rendimiento calculado al 98%, la solución contiene 5,2% (en función del peso) del catalizador.

Experimentos de estabilidad

20 **[0042]** Se proporciona estabilidad de las soluciones acuosas de sales de cloruro, sulfato y acetato. Las soluciones del catalizador de blanqueo con aniones de cloruro, sulfato y acetato resultaron en el pH 2, 3, 4 y 5 mediante ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y acético respectivamente. Para el acetato esto sólo podría producir pH 5. Para los valores menores de pH, se utilizó ácido sulfúrico en el caso del acetato. Las soluciones se conservaron a 37°C y, después de 2 semanas, se observó la  
25 estabilidad a partir de las absorciones de los espectros UV/Vis de 1000x de soluciones diluidas.

Resultados de 2 semanas a 37 °C

**[0043]**

Cloruro	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
---------	------	------	------	------

Cloruro	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
% (UV/Vis)	100	100	97	94

(El precipitado se forma en todos los pH)

Acetato	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
% (UV/Vis)	87	91	93	95

(No se forma precipitado)

5

Sulfato	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
% (UV/Vis)	78	96	94	98

(El precipitado sólo al pH = 5)

**[0044]** A partir de los resultados de las dos semanas, es evidente que, considerando el error experimental (alrededor del 5%) a pH 3 y superior, no se produce inestabilidad.

10 **[0045]** Se utilizó pulpa química de madera blanda obtenida tras la fase de blanqueo D0 (abreviada como pulpa D0 de madera blanda). Los experimentos de blanqueo se realizaron a pequeña escala en recipientes de 100 ml utilizando las pulpas al 5% de consistencia (es decir, 5% de pulpa de madera secada en horno; 95% de licor de blanqueo acuoso). La mezcla contenía 2,5 microM del catalizador (como las sales de cloruro, sulfato, acetato y  $PF_6^-$  – véase Tabla), 1 kg/t de  $MgSO_4$ , 8 kg/t de NaOH y  
 15 10 kg/t de  $H_2O_2$  (kg/t: productos químicos expresados en kg por tonelada de pulpa secada en horno). La mezcla se removió manualmente con el fin de asegurar una buena distribución de los productos químicos blanqueadores. Después el recipiente se colocó en un baño de agua y se removió regularmente a 50°C durante 1 hora. Todos los experimentos se realizaron al menos 6 veces. A modo de prueba, el experimento se llevó a cabo sin catalizador. Las dosis y las condiciones exactas de  
 20 reacción se muestran a continuación. Tras los periodos de blanqueo asignados, los lotes de pulpa se removieron desde los recipientes y se filtraron con un embudo Buchner, y se lavaron con 100 ml de agua. A partir de las muestras resultantes de la pulpa blanqueada, se formaron discos de 4x4cm que presentaban una superficie plana por un lado. Las muestras de pulpa D0 de madera blanda se secaron con un secador rápido de la marca L&W (Lorentzen and Wetter) a 90°C durante 20 minutos.  
 25 La blancura de las pulpas blanqueadas se determinó utilizando los valores L,  $a^*$  y  $b^*$ , según las recomendaciones de la CIE (Comisión Internacional de Iluminación) de la almohadilla seca se midió con un espectrómetro Minolta.

**[0046]** Los resultados (todos los valores de blancura) muestran una desviación estándar de 0,3 puntos.

Complejo	Blancura
Ejemplo comparativo $[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] \cdot (\text{PF}_6)_2$	84,4
$[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] \cdot \text{Cl}_2$	84,3
$[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] \cdot (\text{OAc})_2$	84,0
$[\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2] \cdot \text{SO}_4$	84,1
En blanco (sólo $\text{H}_2\text{O}_2$ )	77.0

**[0047]** Los datos presentados en la tabla muestran claramente que el efecto blanqueador es el mismo para todos los complejos distintos de sales catalizadoras.

**[0048]** La invención puede entenderse además con respecto a las siguientes cláusulas no limitativas:

5

1. Un método para el tratamiento catalítico de un sustrato que contiene celulosa o almidón que presenta sustrato, con una sal catalizadora de metales de transición preformada que presenta un contraión no coordinante y que comprende las siguientes fases:

10

(i) Disolución opcionalmente de una forma concentrada o sólida de la sal catalizadora de metales de transición preformada en un medio acuoso para producir una solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada;

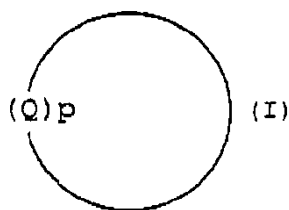
(ii) Adición de una solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada a un recipiente de reacción; y,

15

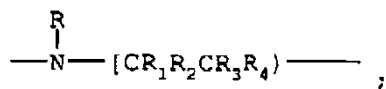
(iii) Adición de peróxido de hidrógeno a un recipiente de reacción,

en el que la sal catalizadora de metales de transición preformada es un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metales de transición Mn(III) o Mn(IV) para el tratamiento catalítico del sustrato con peróxido de hidrógeno, en el el contraión no coordinante de dichos metales de transición seleccionados para proporcionar una sal catalizadora de metales de transición preformada tiene una solubilidad en agua de al menos 30 g/l a 20°C y en el que el ligando del catalizador de metales de transición proviene de la fórmula (I):

20



en la que Q=:

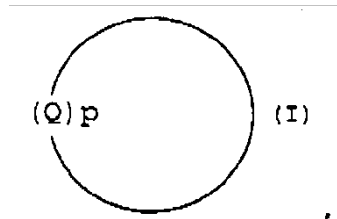


p es 3;

- 5 R se selecciona de forma independiente entre: hidrógeno, C1-C6-alquilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub>COOH, o una de las R se une a la N de otra Q mediante un puente de etileno;  
R1, R2, R3 y R4 se seleccionan de forma independiente entre: H, Cl-C4-alquilo y C1-C4-hidroalquilo, y el sustrato se pone en contacto con una mezcla de la solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada y el peróxido de hidrógeno.
- 10
2. Un método según la cláusula 1, en el que R se selecciona de forma independiente entre: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH.
3. Un método según la cláusula 1 o 2, en el que R1, R2, R3 y R4 se seleccionan de forma independiente entre: H y Me.
- 15
4. Un método según la cláusula 1, en el que el catalizador procede de un ligando seleccionado entre un grupo formado por 1,4,7-Trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (Me<sub>3</sub>-TACN) y 1,2-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7-triazaciclono-1-yl)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE).
- 20
5. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la sal catalizadora de metales de transición preformada es un complejo dinuclear Mn(III) o Mn(IV) con al menos un puente O<sup>2-</sup>.
- 25
6. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la sal catalizadora de metales de transición preformada presenta una solubilidad en agua de al menos 50 g/l a 20°C.
7. Un método según la cláusula 6, en el que la sal catalizadora de metales de transición preformada se selecciona entre el grupo formado por cloruro, acetato, sulfato y nitrato.
- 30
8. Un método según la cláusula 7, en el que la sal es acetato.
9. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada es un sistema amortiguador que mantiene la solución a una escala de pH de entre 2 y 7.
- 35

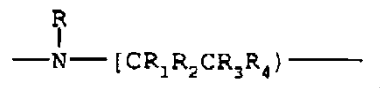
- 5
10. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la sal catalizadora de metales de transición preformada está presente en una concentración a una escala de entre 0,1 y 10% en peso en la solución acuosa de la fase (ii).
11. Un método según la cláusula 9, en el que la concentración se encuentra a una escala entre 0,5 y 8% en peso.
- 10
12. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que durante el tratamiento del sustrato la solución acuosa comprende al menos el 80% en peso de agua.
13. Un método según la reivindicación 12, en el que la solución acuosa comprende al menos el 90% en peso de agua.
- 15
14. Un método según la cláusula 13, en el que la solución acuosa comprende al menos el 95% en peso de agua.
15. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el pH de la solución acuosa de la sal catalizadora de metales de transición preformada de la fase (ii) se encuentra a una escala entre 2 y 7.
- 20
16. Un método según la cláusula 15, en el que el pH se encuentra a una escala entre 4 y 6.
17. Un método según la reivindicación 16, en el que el pH se encuentra a una escala entre 4,5 y 5,5.
- 25
18. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el sustrato se selecciona de entre el grupo formado por tejidos de algodón tejidos o tricotados, lavanderías industriales o pulpa de madera.
- 30
19. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que el sustrato es pulpa de madera.
- 35
20. Un método según cualquiera de las cláusulas precedentes, en el que la sal catalizadora de metales de transición preformada se ha formado por una fase de contacto y oxidación que se realiza al menos 24 horas antes de su uso.

21. El uso de una sal catalizadora de metales de transición preformada en un medio acuoso para el blanqueo de un sustrato que contiene celulosa o un almidón que presenta sustrato, con peróxido de hidrógeno, en el que la sal catalizadora de metales de transición preformada es un complejo dinuclear Mn(III) o Mn(IV) con al menos dos puentes  $O^{2-}$  para el tratamiento catalítico del sustrato con peróxido de hidrógeno, la cual presenta una solubilidad en agua de al menos 30 g/l a 20°C, y en el que el ligando del catalizador de metales de transición resulta de la fórmula (I):



10

en la que Q=:



15

p es 3;

R se selecciona de forma independiente entre: hidrógeno, C1-C6-alquilo,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2$  y  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , o una de las R se une a la N de otra Q mediante un puente de etileno;

R1, R2, R3 y R4 se seleccionan de forma independiente entre: H, C1-C4-alquilo y C1-C4-hidroxialquilo.

20

22. El uso según la cláusula 21, en el que R se selecciona de forma independiente entre:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  y  $\text{CH}_2\text{COOH}$ .

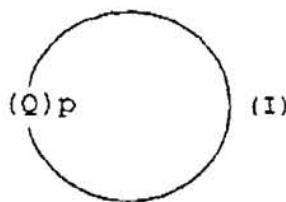
25

23. El uso según la cláusula 21 o 22, en el que R1, R2, R3 y R4 se seleccionan de forma independiente entre: H y Me.

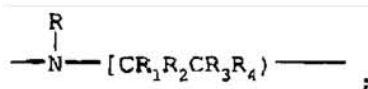
24. El uso según la cláusula 23, en el que el catalizador se deriva de un ligando seleccionado del grupo formado por 1,4,7-Trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ) y 1,2,-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7,-triazaciclonon-1-yl)-etano ( $\text{Me}_4\text{-DTNE}$ ).

**REIVINDICACIONES**

1. Una sal catalizadora de metales de transición preformada, la cual es un complejo mononuclear o dinuclear de un catalizador de metales de transición Mn(III) o Mn(IV) que presenta un contraión no coordinante que se selecciona con el fin de proporcionar una sal catalizadora de metales de transición preformada que tiene una solubilidad en agua de al menos 30 g/l a 20°C, y en el que el ligando del catalizador de metales de transición proviene de la fórmula (I):



en la que Q=



P es 3;

R se selecciona de forma independiente entre: hidrógeno, C1-C6-alquilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y CH<sub>2</sub>COOH, o una de las R se une a la N de otra Q mediante un puente de etileno; y

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan de forma independiente entre: H, C1-C4-alquilo y C1-C4-hidroxialquilo, la sal esta en forma de:

- (i) una solución acuosa en un sistema amortiguador que mantiene la solución en la escala de pH de 2 a 7;
- (ii) una solución acuosa que incluye la sal en una concentración de entre 0,1 y 10% en peso;
- (iii) un sólido; o
- (iv) una suspensión.

2. La sal de la reivindicación 1, almacenada en un recipiente cerrado.
3. La sal de la reivindicación 1 o 2, en la que R se selecciona de manera independiente entre: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH and CH<sub>2</sub>COOH.
4. La sal de cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 3, en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan de forma independiente entre: H y Me.
5. La sal de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en la que el catalizador procede de un ligando seleccionado entre un grupo formado por 1,4,7-Trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me<sub>3</sub>-TACN) y 1,2,-bis-(4,7,-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-yl)-etano (Me<sub>4</sub>-DTNE).
6. La sal de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la sal catalizadora de metales de transición preformada es un complejo dinuclear Mn(III) o Mn(IV) con al menos un puente O<sup>2-</sup>.



7. La sal de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la sal catalizadora de metales de transición preformada presenta una solubilidad en agua de al menos 50 g/l a 20°C.
- 5 8. La sal de la reivindicación 7, en la que la sal es la seleccionada entre el grupo formado por cloruro, acetato, sulfato y nitrato.
9. La sal de la reivindicación 8, en la que la sal es acetato o sulfato.
10. La sal de la reivindicación 8, en la que la sal es acetato.
11. La sal de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la forma de la solución acuosa presente en el sistema amortiguador que mantiene la solución en la escala de pH de 2 a 7.
- 10 12. La sal de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la forma de la solución acuosa presente en el sistema amortiguador que mantiene la solución en la escala de pH de 4 a 6.
13. La sal de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la forma de la solución acuosa presente en el sistema amortiguador que mantiene la solución en la escala de pH de 4,5 a 5,5.
- 15 14. La sal de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el sistema amortiguador es un amortiguador que contiene fosfato o carboxilato.
15. La sal de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el sistema amortiguador es un amortiguador como el acetato, benzoato o citrato