

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 898**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2011 PCT/GB2011/000587**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11128649**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2011 E 11716290 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2558201**

54 Título: **Blanqueamiento de sustratos**

30 Prioridad:

16.04.2010 EP 10160194

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

24.10.2017

73 Titular/es:

**CHEMSENTI LIMITED (100.0%)
5th Floor, 6 St Andrew Street
London EC4A 3AE, GB**

72 Inventor/es:

**HAGE, RONALD;
GAULARD, FABIEN PIERRE GUY y
YANG, KIMBERLY SORAYA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 638 898 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

Blanqueamiento de sustratos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la oxidación catalítica y/o blanqueo de sustratos.

Antecedentes de la invención

10 Las patentes de los Estados Unidos 5.516.738 y 5.329.024 describen el uso de un catalizador de metal de transición de manganeso de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) para epoxidar olefinas; el catalizador de metal de transición tiene como contraión no coordinante ClO₄⁻. La patente de Estados Unidos 5.329.024 también describe el uso del ligando Me₃-TACN libre junto con cloruro de manganeso en olefinas epoxidantes.

15 El documento WO2002/088063, de Lonza AG, describe un proceso para la producción de cetonas usando sales de PF₆⁻ de manganeso de Me₃-TACN.

20 El documento WO2005/033070, de BASF, describe la adición de una solución acuosa de acetato de Mn (II) a una solución acuosa de Me₃-TACN seguida por la adición de un sustrato orgánico seguido por la adición de peróxido de hidrógeno.

25 El documento WO2006/125517 describe el uso de complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me₄-DTNE) como sales altamente solubles en agua en el blanqueo.

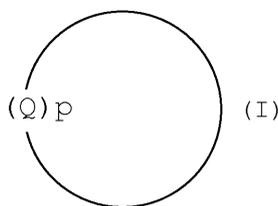
30 Los documentos WO08086937 y EP1934396B describen ambos procesos oxidativos/de blanqueo con complejos de manganeso con 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me₃-TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano (Me₄-DTNE).

R. Hage et al. en Nature, 369, 637 (1994) describe el uso óptimo de complejos de manganeso que contienen Me₃-TACN a un pH de aproximadamente 10,0-10,5 y para el complejo de manganeso que contiene Me₄-DTNE a aproximadamente pH 11,0.

35 Sumario de la invención

Se ha encontrado que el uso de un catalizador de metal de transición de manganeso preformado a un pH alto permite un blanqueo eficaz tal que los niveles del catalizador de metal de transición de manganeso preformado pueden mantenerse a un mínimo.

40 En un aspecto, la presente invención proporciona un método para tratar un sustrato que comprende la siguiente etapa: poner en contacto el sustrato con un medio acuoso, que tiene al menos el 1 % de agua y de 1 a 1500 mM de peróxido de hidrógeno, para formar un medio oxidativo, el medio acuoso que comprende un catalizador de metal de transición, en el que el catalizador de metal de transición está preformado y un catalizador de metal de transición dinuclear de Mn (II) Mn (II), Mn (II) Mn (III), Mn (III) Mn (III), Mn (III) Mn (IV) o Mn (IV) Mn (IV), el ligando del catalizador de metal de transición de fórmula (I):



50 en la que: Q =



55 p es 3;
R se selecciona independientemente entre: hidrógeno; alquilo C₁-C₆, C₂OH; C₁COOH; y piridin-2-ilmetilo y uno de R está unido al N de otro Q de otro anillo a través de un puente de etileno;
R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre: H; alquilo C₁-C₄; y alquilhidroxi C₁-C₄, en el que el

medio oxidativo tiene un pH en el intervalo de 11 a 13 y la concentración del catalizador de metal de transición está en el intervalo de 0,0001 a 1,5 μM y en el que el sustrato se selecciona entre: sustrato celulósico, vajilla en un lavavajillas mecánico y almidón.

- 5 El catalizador de metal de transición puede ser un solo catalizador de metal de transición o una mezcla de los catalizadores de metal de transición como se ha definido anteriormente.

Descripción detallada de la invención

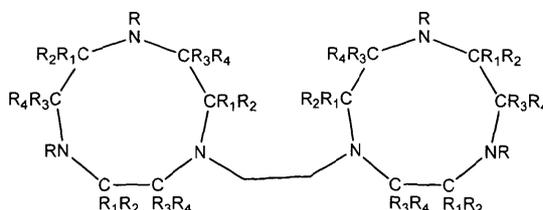
10 Catalizador de metales de transición

El catalizador de metal de transición de manganeso usado puede ser no delicuescente utilizando contraiones tales como PF_6^- o ClO_4^- ; para los sustratos industriales se prefiere que el complejo de metal de transición sea soluble en agua. Se prefiere que el metal de transición preformado esté en forma de una sal tal que tenga una solubilidad en agua de al menos 50 g/l a 20 °C. Las sales preferidas son las de cloruro, acetato, sulfato y nitrato. Estas sales se describen en el documento WO2006/125517.

- 15

Se comprenderá a partir de la descripción anterior que los inicios de fórmula (I) pueden estar representados como alternativa por la siguiente estructura:

20



en la que R, R₁, R₂, R₃ y R₄ son como se definen en este documento.

- 25 Preferentemente R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, CH₃, C₂H₅, CH₂CH₂OH y CH₂COOH.

Más preferentemente, R, R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre H y Me.

- 30 Lo más preferentemente, el catalizador se deriva del ligando 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclono-1-il)-etano (Me₄-DTNE).

La sal de catalizador de metal de transición preformado es preferentemente un complejo de Mn (III) o Mn (IV) dinuclear con al menos un puente O²⁻. Por ejemplo, la sal de catalizador de metal de transición preformado puede ser una sal del complejo metálico $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})]^{2+}$.

35

Preferentemente, el pH del medio oxidativo es de un pH de 11,2 a 12,8, más preferentemente de un pH 11,5 a 12,5.

Preferentemente, la concentración del catalizador de metal de transición es de 0,0005 a 1 μM , más preferentemente de 0,001 a 0,7 μM .

40

Sustratos

Los sustratos celulósicos se encuentran ampliamente en lavandería doméstica, lavandería industrial e institucional, pulpa de madera, industrias de procesamiento de algodón y similares. Aunque el objeto de la limpieza puede ser diferente, el objetivo en todos los casos es blanquear estos sustratos, es decir, la eliminación de manchas o sólidos no deseados (aplicaciones de lavado de ropa), o el blanqueo de sustratos polifenólicos que están presentes en los materiales naturales de algodón.

45

Para el lavado de ropa (tanto doméstico como institucional e industrial), los blanqueadores se utilizan para fines de limpieza e higiene. Especialmente se emplean generalizadamente el peróxido de hidrógeno y los perácidos. Como se ha destacado anteriormente, el peróxido de hidrógeno puede activarse mediante catalizadores para permitir la limpieza a temperaturas de blanqueo inferiores.

50

El término "vajilla" abarca fuentes, platos y otros servicios de mesa para comer (por ejemplo, cubiertos) y servir, generalmente fabricados de algún material cerámico; cerámica, vajillas de barro, especialmente utensilios domésticos.

55

Esta invención se apoya en los siguientes ejemplos no limitantes.

Parte experimental

Se obtuvo $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ como se describe en otra parte (K.-O. Olivier et al., J.Am.Chem.Soc., 120, 13104 -13120 (1998)).

5

Experimento 1: Blanqueo de la pulpa con niveles muy bajos de catalizador ($[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$).

Pulpa de madera blanda

10 Pulpa de madera blanda con un brillo ISO de partida de 84,3 se trató como sigue: se añadió 1 g de pulpa secada en horno a una serie de mini-botellas que contienen diversos niveles de catalizador, 4 kg/t de H_2O_2 (igual a H_2O_2 5,9 mM), y 0,5 kg/t de DTPMP (ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) - (de Solutia, nombre comercial Dequest 2066, pureza 32 %). Los valores de pH se ajustaron al nivel deseado a pH 11,5 (medido a 20 °C).

15 Nota 1: Esta pulpa de madera blanda se ha deslignificado en una etapa de deslignificación con O_2 , y se blanqueó adicionalmente en parte por una etapa con ClO_2 , una etapa con $\text{Ep}(\text{H}_2\text{O}_2)$ y ClO_2 .

Nota 2: En la práctica, se utilizó pulpa que contenía el 30 % de materia seca y el 70 % de agua (30 % de contenido seco). Por lo tanto, se utilizaron 3,33 g de pulpa "húmeda" para cada experimento.

20

Nota 3: Todos los experimentos se realizaron con una consistencia del 5 %.

Las mini-botellas se ponen en un baño de agua precalentado (70 °C) durante 1 hora y se agitan durante todo el proceso de blanqueo. Posteriormente, la mezcla de pulpa se filtra a través de un embudo Buchner, se lava con cantidades abundantes de agua desmineralizada y se seca durante la noche en condiciones ambientales. A continuación, se midieron las propiedades ópticas de la gran cantidad de pulpa utilizando un espectrofotómetro CM-3700d de Minolta, utilizando valores de L, a, b que se convierten a valores de blancura mediante la siguiente fórmula:

25

$$100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2}$$

30 Los valores brillo ISO se calculan mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Brillo ISO} = (1,98 * \text{blancura}) - 100,3.$$

Los resultados del experimento se dan en la Tabla 1.

35

Tabla 1: Resultados de brillo ISO del blanqueamiento de pulpa de madera blanda usando varios niveles de $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ a pH 11,5 a 70 °C durante 60 minutos. El error de los experimentos es de aproximadamente 0,4 los valores de brillo ISO.

$[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ (micromolar)	Brillo (ISO%)
0 (blanco)	86,4
0,06	87,2
0,12	87,3
0,3	87,9

40

Pulpa de madera de eucalipto

El mismo conjunto de experimentos se realizó utilizando pulpa de madera dura de eucalipto (brillo inicial del 72,0 % de ISO). En las soluciones se añadieron diversos niveles de catalizador y 3 kg/t de H_2O_2 (igual a H_2O_2 4,4 mM). Los valores de pH se ajustaron al nivel deseado a pH 11,6 (medido a 20 °C).

45

Nota 1: Esta pulpa de eucalipto se ha deslignificado en una etapa de deslignificación con O_2 , y en parte se trata adicionalmente por un lavado ácido y una etapa con ClO_2 .

50

Nota 2: En la práctica, se utilizó pulpa que contenía el 31,4 % de materia seca y el 68,6 % de agua (31,4 % de contenido seco). Por lo tanto, se utilizaron 3,18 g de pulpa "húmeda" para cada experimento.

Nota 3: Todos los experimentos se realizaron con una consistencia del 5 %.

Los resultados del experimento se dan en la Tabla 2.

55 **Tabla 2:** Resultados de brillo ISO del blanqueamiento de la madera dura de eucalipto D1 utilizando diversos niveles de $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ a pH 11,6 a 85 °C durante 90 minutos.

$[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ (micromolar)	Brillo (ISO%)
0 (blanco)	81,5 (0,11)
0,16	83,0 (0,12)
0,4	83,3 (0,04)

Se llevó a cabo un conjunto adicional de experimentos utilizando otro lote de pulpa de madera dura de eucalipto (brillo inicial del 71,5 % ISO), que se ha tratado antes con ClO_2 caliente. Este conjunto de experimentos de blanqueo también se llevó a cabo con una consistencia del 5 %, pero ahora usando 5 kg/t de H_2O_2 . Los resultados de estos experimentos de blanqueo se dan en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de brillo ISO del blanqueamiento de la madera dura de eucalipto D1 utilizando diversos niveles de $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ a pH 12,0, 12,5, y 13,0 a 80 °C durante 90 minutos.

$[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$	Brillo (% ISO)
pH 12,0; 0 μM	80,7 (0,4) - 4
pH 12,0; 0,0005 μM	81,3 (0,1) - 4
pH 12,0; 0,05 μM	82,2 (0,3) - 4
pH 12,5; 0 μM	80,7 (0,6) - 4
pH 12,5; 0,008 μM	82,3 (0,0) - 4
pH 12,5; 0,08 μM	83,4 (0,1) - 2
pH 13,0; 0 μM	80,3 (0,2) - 4
pH 13,0; 0,025 μM	82,5 (0,5) - 2
pH 13,0; 0,082 μM	83,0 (0,4) - 2

Los experimentos se realizan en cuatro o dos veces (valores dados después de las desviaciones típicas).

Los resultados recogidos en la Tabla 1 y 2 muestran que la adición de $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ a niveles muy bajos conduce a un aumento en el brillo de las muestras de pulpa en comparación con las referencias. Incluso niveles tan bajos como 0,06 μM producen un efecto de blanqueo significativo bajo estas condiciones.

Además, los resultados recopilados en la Tabla 3 muestran que la adición de $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ a niveles de tan solo 0,0005 μM producen un efecto blanqueador significativo en estas condiciones. Además, estos datos muestran que a pH 11,6, 12,0, pH 12,5 y pH 13,0, se puede obtener un beneficio significativo del catalizador.

Experimento 2:

Algodón en bruto con un valor de blancura de Berger de 7,5 +/- 1,0 se trató como sigue: Se sumergieron 2 gramos del algodón en mini-botellas que contenían una solución de 20 ml (relación tela/líquido de 1/10) que contenía varios niveles de $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$, de 35 mM a 120 mM de H_2O_2 (igual a 3 a 10 ml/l de H_2O_2 al 35 % en p/p), el valor de pH ajustado al nivel deseado, 1 g/l de Sandoclean PCJ (de Clariant). Se utilizaron diferentes niveles de Dequest 2066: 0,9 g/l de Dequest 2066, de Solutia (pureza del 32 %) (= DTPMP- ácido dietilentriaminpenta (metilfosfónico) para los datos proporcionados en la Tabla 4. Para los experimentos mostrados en la Tabla 5, se utilizó una solución de 0,3 g/l de Dequest 2066.

Las mini-botellas se pusieron en un baño de agua precalentado (77 °C) durante 30 a 35 minutos (la temperatura de las soluciones de blanqueo en las botellas era entonces de 75 °C). Posteriormente, se lavaron dos veces las muestras de algodón con 1 litro de agua desmineralizada caliente (95 °C), a continuación con 1 litro de agua desmineralizada a 40 °C con 1 ml/l de ácido acético y a continuación se lavaron con abundante agua desmineralizada y se secaron durante la noche en condiciones ambientales. Las propiedades ópticas de las telas se midieron usando un espectrofotómetro CM-3700d de Minolta, usando valores X, Y, Z que se convirtieron a valores de blancura de Berger.

Los valores de la blancura se expresan en unidades de Berger. La fórmula de blancura de Berger se da a continuación:

$$W_{\text{Berger}} = Y + a \cdot Z - b \cdot X, \text{ en la que } a = 3,448 \text{ y } b = 3,904$$

Los valores X, Y, Z son las coordenadas del punto acromático. Los resultados de los experimentos se dan en la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados de blancura de Berger al blanquear algodón en bruto usando varios niveles de $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ a varios pH a 75 °C durante 30 a 35 minutos.

Peróxido (mmolar)	Tiempo de reacción (minutos)	pH	[Mn ₂ O ₂ (CH ₃ COO)(Me ₄ -DTNE)](PF ₆) ₂ (micromolar)	Blancura (Berger)
75	30	11,0	0 (blanco)	54,7 ± 1,2
75	30	11,0	0,1	57,5 ± 0,8
75	30	11,0	0,25	59,4 ± 0,6
75	30	11,0	0,5	59,2 ± 0,7
75	30	11,0	1	61,5 ± 0,1
75	30	11,0	1,5	61,2 ± 0,5
75	30	12,0	0 (blanco)	60,6 ± 0,8
75	30	12,0	0,1	63,5 ± 0,6
75	30	12,0	0,25	65,6 ± 0,7
75	30	12,0	0,5	66,8 ± 0,6
75	30	12,0	1	68,6 ± 0,6
75	30	12,0	1,5	69,7 ± 0,6
120	35	12,0	0 (blanco)	68,1 ± 1,0
120	35	12,0	0,1	70,3 ± 0,7
120	35	12,0	0,25	71,8 ± 0,4
120	35	12,0	0,5	73,3 ± 0,2
120	35	12,0	1	74,0 ± 0,8
120	35	12,0	1,5	74,5 ± 0,6
35	35	12,0	0 (blanco)	52,5 ± 0,7
35	35	12,0	0,1	55,8 ± 0,5
35	35	12,0	0,25	56,8 ± 0,7
35	35	12,0	0,5	58,6 ± 0,7
35	35	12,0	1,0	60,3 ± 0,4
35	35	12,0	1,5	61,1 ± 0,6
58	35	12,0	0 (blanco)	59,3 ± 1,1
58	35	12,0	0,1	62,9 ± 0,9
58	35	12,0	0,25	64,1 ± 0,3
58	35	12,0	0,5	64,7 ± 0,7
58	35	12,0	1	66,9 ± 0,5
58	35	12,0	1,5	67,8 ± 0,9

5 Los resultados recogidos en la Tabla 4 muestran que, en ese intervalo de pH y los niveles de peróxido analizados, la adición de [Mn₂O₂(CH₃COO)(Me₄-DTNE)](PF₆)₂ siempre da lugar a un aumento de la blancura de las muestras frente al blanco (sin catalizador), incluso con niveles muy bajos (se obtiene un aumento de 2-3 Berger por adición de solo 0,1 micromol/l del catalizador).

10 **Tabla 5.** Resultados de la blancura Berger al blanquear algodón en bruto usando varios niveles de [Mn₂O₂(CH₃COO)(Me₄-DTNE)](PF₆)₂ a varios pH a 75 °C durante 30 minutos.

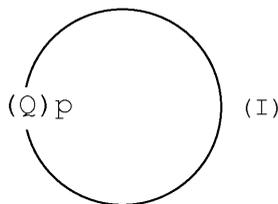
H ₂ O ₂ (mM)	Tiempo de reacción (minutos)	pH	[Mn ₂ O ₂ (CH ₃ COO)(Me ₄ -DTNE)](PF ₆) ₂ (μM)	Blancura (Berger)
75	30	12,5	0 (blanco)	61,6 ± 0,4
75	30	12,5	0,05	63,4 ± 0,9
75	30	12,5	0,1	65,1 ± 0,5
75	30	12,5	0,5	68,2 ± 0,4
75	30	12,5	1	69,8 ± 0,7
75	30	12,5	2	71,3 ± 0,6
75	30	13,0	0 (blanco)	61,4 ± 0,6
75	30	13,0	0,05	63,2 ± 0,7
75	30	13,0	0,1	65,8 ± 0,5
75	30	13,0	0,5	68,3 ± 0,4
75	30	13,0	1	70,2 ± 0,3

15 Tomados en conjunto, los resultados recopilados en las Tablas 4 y 5 muestran que, en ese intervalo de pH y los niveles de peróxido analizados, la adición de [Mn₂O₂(CH₃COO)(Me₄-DTNE)](PF₆)₂ siempre da lugar a un aumento de la blancura de las muestras frente al blanco (sin catalizador), incluso a pH 12,5 y 13,0. Incluso con niveles muy bajos de catalizador (0,05 μM) se obtiene un aumento de 2-3 Berger.

En general, los datos respaldan la afirmación sobre el intervalo de pH a aplicar (11,0-13,0), que van desde el extremo inferior (datos sobre pH 11 - tabla 4; pH 11,6 - tabla 1 y 2, pH 12,0/pH 12,5/pH 13,0 2, 3, 4, 5) y sobre el intervalo de catalizador que puede dar beneficios significativos (de 0,0005 μM - tabla 3, hasta 1,5 μM - tablas 4 y 5).

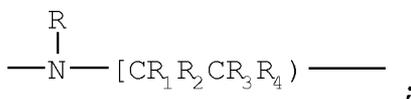
REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar un sustrato, que comprende la siguiente etapa: poner en contacto el sustrato con un medio acuoso, que tiene al menos el 1 % de agua y de 1 a 1500 mM de peróxido de hidrógeno, para formar un medio oxidante, comprendiendo el medio acuoso un catalizador de metal de transición, en donde el catalizador de metal de transición está preformado y un catalizador de metal de transición dinuclear de Mn (II) Mn (II), Mn (II) Mn (III), Mn (III) Mn (III), Mn (III) Mn (IV) o Mn (IV) Mn (IV), el ligando del catalizador de metal de transición de fórmula (I):



10

en la que: Q =



15

p es 3;

R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C₁-C₆, C₂OH, C₁COOH y piridin-2-ilmetilo y uno de R está unido al N de otro Q de otro anillo a través de un puente de etileno;

20

R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C₁-C₄ y alquilhidroxi C₁-C₄, en donde el medio oxidativo tiene un pH en el intervalo de 11 a 13 y la concentración del catalizador de metal de transición está en el intervalo de 0,0001 a 1,5 μM y en donde el sustrato se selecciona entre: sustrato celulósico, vajilla en un lavavajillas mecánico y almidón.

25

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, CH₃, C₂H₅, CH₂CH₂OH y CH₂COOH.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que R, R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre H y Me.

30

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se deriva de 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazacilonon-1-il)-etano (Me₄-DTNE).

35

5. El método de tratamiento de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el pH del medio oxidativo es de pH 11,2 a 12,8.

6. El método de tratamiento de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el pH del medio oxidativo es de pH 11,5 a 12,5.

40

7. El método de tratamiento de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la concentración del catalizador de metal de transición es de 0,0005 a 1 μM.

8. El método de tratamiento de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la concentración del catalizador de metal de transición es de 0,001 a 0,7 μM.

45

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la sal de catalizador de metal de transición preformado es un complejo dinuclear de Mn (III) o Mn (IV) con al menos un puente de O²⁻.

50

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sal de catalizador de metal de transición preformado es una sal de complejo de metal de [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(μ-CH₃COO)(Me₄-DTNE)]²⁺.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato es un sustrato celulósico.

55

12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el sustrato es vajilla en un lavavajillas mecánico.