

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 314**

51 Int. Cl.:

C11D 3/395 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2013 PCT/US2013/070269**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15012879**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13890140 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3024918**

54 Título: **Carboxilatos de manganeso para la activación de peróxigeno**

30 Prioridad:

24.07.2013 US 201361857815 P

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

05.03.2020

73 Titular/es:

**ARKEMA, INC. (33.3%)
900 First Avenue
King of Prussia, PA 19406, US;
ABRAMS, MICHAEL B. (33.3%) y
BONNET, CECILE N. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**ABRAMS, MICHAEL B. y
BONNET, CECILE N.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 746 314 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

Carboxilatos de manganeso para la activación de peróxigeno

Campo de la invención

5 La invención se refiere a la activación de compuestos peroxi utilizando tipos particulares de carboxilatos de manganeso para hacer que dichos compuestos sean más eficaces blanqueando manchas de superficies de sustrato y otras aplicaciones de ese tipo.

Antecedentes de la invención

10 Los materiales que reaccionan beneficiosamente con peróxido de hidrógeno y otros compuestos peroxi son necesarios para una amplia variedad de aplicaciones. Para detergentes para colada, por ejemplo, son altamente deseables las sustancias que reaccionan con el peróxido de hidrógeno para proporcionar un blanqueamiento mejorado de las manchas (frente a peróxido solo o frente a alternativas). El peróxido de hidrógeno solo no proporciona suficiente blanqueo en todas las manchas de interés, a menudo no proporciona suficiente blanqueamiento de manchas a bajas temperaturas, o no blanquea lo suficientemente rápido a temperatura ambiente o elevada para igualar el rendimiento de las alternativas existentes. Los activadores orgánicos actuales para el peróxido de hidrógeno (tal como los generadores de perácidos que se usan actualmente para los detergentes para colada sólidos) normalmente funcionan de manera estequiométrica, proporcionando desafíos económicos para la implementación práctica. Los actuales activadores y catalizadores de oxidación basados en metales comerciales pueden sufrir deficiencias en una o más de las siguientes áreas: mala actividad de blanqueamiento (oxidativa), baja solubilidad, economía costosa de manera prohibitiva y/o malos perfiles de destino ambiental (por ejemplo, toxicidad). La capacidad de usar más eficazmente el peróxido de hidrógeno (cuyos únicos productos de degradación son agua y oxígeno) podría eliminar el uso de blanqueadores a base de cloro potencialmente dañinos (por ejemplo, hipoclorito de sodio para la limpieza, dióxido de cloro para la pasta y el papel). El manganeso (Mn) es un metal relativamente barato y no tóxico; un catalizador de activación de compuesto peroxi que emplee manganeso podría proporcionar ventajas significativas económicas y de salud/medio ambiente/seguridad en comparación con las alternativas existentes actuales.

25 Compendio de la invención

Esta invención se refiere al uso de materiales que contienen carboxilato de metal como activadores de compuestos peroxi (por ejemplo, peróxido de hidrógeno); es decir que el complejo que contiene metal reacciona con peróxido de hidrógeno u otro compuesto peroxi para proporcionar una especie que proporciona un rendimiento de oxidación superior (por ejemplo, blanqueamiento de manchas o blanqueamiento de pasta). Los activadores son carboxilatos de manganeso basados en tartrato o carboxilato de cadena ramificada.

En un aspecto de la invención, se proporciona una composición que está compuesto de al menos un compuesto peroxi y una cantidad de al menos un activador de carboxilato de manganeso eficaz para activar el compuesto peroxi, en donde el activador de carboxilato de manganeso está compuesto de manganeso y al menos uno grupo carboxilato seleccionado del grupo que consiste en:

- 35 - grupos carboxilato de cadena ramificada seleccionados del grupo que consiste en 2-etilbutanoato, 2-metilpentanoato, 4-metilpentanoato, 2,2,3-trimetilbutanoato, 2,2-dimetilpentanoato, 2-metilhexanoato, 2-etil-4-metilpentanoato, 2-etilhexanoato, 2,2,4,4-tetrametilpentanoato, 2-propil-4-metilpentanoato, 3,5,5-trimetilhexanoato, 4-etil-5-metilhexanoato, 4-etil-5,5-dimetilhexanoato, 4-etil-5-metilheptanoato, 2-propilheptanoato, ciclohexanocarboxilato, ciclohexanoacetato, ciclohexanopropionato, ciclohexanobutirato, ciclohexanopentanoato, ciclohexanohexanoato y sus combinaciones,
- 40 - tartrato, y sus combinaciones

comprendiendo dicha composición el activador de carboxilato de manganeso en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 100 ppm.

45 Otra realización de la invención proporciona un método para elaborar una composición, que comprende combinar al menos un compuesto peroxi y una cantidad de al menos un activador de carboxilato de manganeso eficaz para activar el compuesto peroxi, en donde el activador de carboxilato de manganeso está compuesto de manganeso y al menos uno grupo carboxilato seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilato de cadena ramificada tal como se enumeró anteriormente, tartrato y sus combinaciones, comprendiendo dicha composición el activador de carboxilato de manganeso en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 100 ppm.

50 En otra realización inventiva se proporciona un método para blanquear un sustrato, en donde el método comprende poner en contacto el sustrato con una composición blanqueadora compuesta de al menos un compuesto peroxi y una cantidad de al menos un activador de carboxilato de manganeso eficaz para activar el compuesto peroxi, en donde el activador de carboxilato de manganeso se compone de manganeso y al menos un grupo carboxilato seleccionado del grupo que consiste en:

- grupos carboxilato de cadena ramificada seleccionados del grupo que consiste en 2-etilbutanoato, 2-metilpentanoato, 4-metilpentanoato, 2,2,3-trimetilbutanoato, 2, dimetilpentanoato, 2-metilhexanoato, 2-etil-4-metilpentanoato, 2-etilhexanoato, 2,2,4,4-tetrametilpentanoato, 2-propil-4-metilpentanoato, 3,5,5-trimetilhexanoato, 4-etil-5-metilhexanoato, 4-etil-5,5-dimetilhexanoato, 4-etil-5-metilheptanoato, 2-propilheptanoato, ciclohexanocarboxilato, ciclohexanoacetato, ciclohexanopropionato, ciclohexanobutirato, ciclohexanopentoato, ciclohexanohexanoato y sus combinaciones,

- tartrato, y sus combinaciones

comprendiendo dicha composición el activador de carboxilato de manganeso en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 100 ppm.

La invención también proporciona, en un aspecto adicional, un método para la limpieza o blanqueamiento de un sustrato (por ejemplo, tejido, papel, pasta o superficie dura) que comprende poner en contacto el sustrato con un compuesto peroxi presente en una cantidad eficaz para lograr un nivel deseado de blanqueamiento o limpieza y un activador presente en una cantidad eficaz para activar el compuesto peroxi, en donde el activador es un carboxilato de manganeso compuesto de manganeso y al menos un grupo carboxilato seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilato de cadena ramificada tal como se enumeró anteriormente, tartrato, y sus combinaciones,

comprendiendo dicha composición el activador de carboxilato de manganeso en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 100 ppm.

En todavía otro aspecto de la invención, se proporciona un método para activar un compuesto peroxi, que comprende combinar el compuesto peroxi con al menos un activador de carboxilato de manganeso, en donde el activador de carboxilato de manganeso está compuesto de manganeso y al menos un grupo carboxilato seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilato de cadena ramificada tal como se enumeraron anteriormente, tartrato, y sus combinaciones,

comprendiendo dicha composición el activador de carboxilato de manganeso en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 100 ppm.

25 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de ciertos tipos de carboxilatos de manganeso como activadores de compuestos peroxi. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que los complejos de carboxilato de manganeso reaccionan con compuestos peroxi tales como peróxido de hidrógeno para formar especies que proporcionan un rendimiento de oxidación superior en el blanqueamiento de manchas, el blanqueamiento de pasta o similares en comparación con el uso del compuesto peroxi en ausencia del activador de carboxilato metálico.

Los carboxilatos de manganeso útiles como activadores para compuestos peroxi según la presente invención incluyen compuestos que contienen al menos un centro de manganeso y al menos un grupo carboxilato unido, o asociado de otro modo, con manganeso. El manganeso puede, por ejemplo, estar en el estado de oxidación +2 (es decir, Mn(II)) y/o en el estado de oxidación +3 (es decir, Mn(III)) y/o en otros estados de oxidación (por ejemplo, Mn(IV), Mn(V)). Por lo tanto, el manganeso puede estar presente en un único estado de oxidación o en dos o más estados de oxidación. El carboxilato de manganeso puede contener uno o dos grupos carboxilato. Pueden utilizarse carboxilatos de manganeso estequiométricos así como no estequiométricos. Por ejemplo, el activador puede tener dos centros de Mn y solo un grupo carboxilato. Cuando está presente más de un grupo carboxilato, los grupos carboxilato pueden ser iguales o diferentes entre sí. Además del/de los grupo(s) carboxilato, el carboxilato de manganeso puede contener uno o más grupos no carboxilato como ligandos, especies de coordinación, contraiones o similares. Por ejemplo, el carboxilato de manganeso puede comprender, además de tartrato y/o carboxilato ramificado y manganeso, una o más especies seleccionadas de H₂O, alcoholes (ROH), éteres (ROR), aminas (NR₃), fosfinas (PR₃), compuestos funcionalizados con ciano (RCN), HO⁻, HS⁻, HOO⁻, alcóxidos (RO⁻), carboxilatos distintos de tartrato y carboxilato de cadena ramificada (RCOO⁻), F₃CSO₃⁻, BF₄⁻, BPh₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, OCN⁻, SCN⁻, NR₂⁻, N₃⁻, CN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, H⁻, R⁻, O₂⁻, O²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, RSO₃⁻, SO₃²⁻, RBO₂²⁻, PO₄³⁻, H⁺, Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, ciclopentadienilo y ciclopentadienilo sustituido, carbonilo, fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos, sulfatos orgánicos, sulfonatos orgánicos, y donadores de N aromáticos sustituidos o no sustituidos tales como piridinas, biperidinas, terpiridinas, pirazinas, pirazoles, imidazoles, benzimidazoles, pirimidinas, triazoles y tiazol.

El/los grupo(s) carboxilato pueden seleccionarse de tartrato y grupos carboxilato ramificados. Los grupos carboxilato ramificados adecuados incluyen, pero no se limitan a, 2-etilbutanoato, 2-metilpentanoato, 4-metilpentanoato, 2,2,3-trimetilbutanoato, 2,2-dimetilpentanoato, 2-metilhexanoato, 2-etil-4-metilpentanoato, 2-etilhexanoato, 2,2,4,4-tetrametilpentanoato, 2-propil-4-metilpentanoato, 3,5,5-trimetilhexanoato, 4-etil-5-metilhexanoato, 4-etil-5,5-dimetilhexanoato, 4-etil-5-metilheptanoato, 2-propilheptanoato, ciclohexanocarboxilato, ciclohexanoacetato, ciclohexanopropionato, ciclohexanobutirato, ciclohexanopentoato, ciclohexanohexanoato y sus combinaciones.

Los ejemplos ilustrativos de activadores de carboxilato de manganeso adecuados útiles en la presente invención incluyen tartrato de manganeso, bis(2-etilhexanoato) de manganeso, sal de manganeso de 2-etilhexanoato, y bis(ciclohexanobutirato) de manganeso.

Los activadores de carboxilato de manganeso útiles en la presente invención pueden elaborarse mediante cualquier método adecuado, incluyendo los métodos conocidos en la técnica para preparar carboxilatos de manganeso. El carboxilato de manganeso puede preformarse y luego combinarse con uno o más de otros componentes (incluyendo uno o más compuestos peroxi) para proporcionar una composición de limpieza, blanqueamiento u otra según la invención. En una realización, el carboxilato de manganeso se forma *in situ* en la composición a partir de precursores tales como un ácido carboxílico o una sal del mismo y una fuente de manganeso (por ejemplo, un compuesto de manganeso que no contiene carboxilato, especialmente sales de Mn(II) y Mn(III) tales como $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$ y sulfato de manganeso. Por ejemplo, un ligando de carboxilato o precursor del mismo puede introducirse en un licor de lavado destinada para su uso en la limpieza o blanqueamiento de un textil y el activador generado *in situ* a través de la complejación o reacción del/de los ligando(s) con iones de manganeso que se producen de manera natural en el agua utilizada para conformar el licor de lavado. En otra realización, un ligando o precursor de carboxilato del mismo y una fuente de manganeso pueden mantenerse en cámaras o recintos separados y luego dispensarse juntos en un licor de lavado o similar, por lo que luego interactúan para formar el activador de carboxilato de manganeso.

El carboxilato de manganeso puede estar presente en una composición (por ejemplo, una composición de detergente) en una cantidad eficaz para promover la acción blanqueadora del compuesto peroxi. El activador puede funcionar de manera catalítica o no catalítica, en diferentes realizaciones de la invención. Según la invención, las composiciones están formuladas para contener activador de carboxilato de manganeso en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 100 ppm o una cantidad de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 ppm, cuando la composición se está empleando para su uso previsto, tal como blanquear o limpiar una superficie del sustrato, tal como un tejido que está manchado o sucio de otro modo.

Los compuestos peroxi útiles en el contexto de la presente invención incluyen peróxido de hidrógeno, compuestos que liberan peróxido de hidrógeno (por ejemplo, precursores de peróxido de hidrógeno), peróxido de urea, peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de metales alcalinos, perboratos tales como perboratos de metales alcalinos (por ejemplo, perborato de sodio), percarbonatos tales como percarbonatos de metales alcalinos (por ejemplo, percarbonato de sodio), perfosfatos, persulfatos, peroxiácidos y sus sales, O_2 y similares y sus combinaciones. El compuesto peroxi puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en persales inorgánicas solubles en agua que producen peróxido de hidrógeno cuando se disuelven en agua. En una realización de la invención, la cantidad de compuesto peroxi en una composición que va a usarse con fines de limpieza y/o blanqueamiento puede seleccionarse de modo que esté presente en la composición entre aproximadamente 10 ppm y el 10% de oxígeno activo (por ejemplo, desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 5000 ppm de oxígeno activo).

Las composiciones de la presente invención son particularmente útiles para productos de limpieza (por ejemplo, blanqueamiento, eliminación de manchas), y especialmente útiles para detergentes para colada, blanqueadores auxiliares, detergentes para lavavajillas, limpiadores de superficies duras, limpiadores de alfombras, y similares. El sustrato puede estar en cualquier forma, incluyendo, por ejemplo, en disolución o en forma sólida (por lo tanto, teniendo al menos una superficie, en donde la superficie del sustrato se blanquea o limpia como resultado de ponerse en contacto con las composiciones inventivas descritas en el presente documento).

Tal como se usa en el presente documento, las composiciones de detergente incluyen artículos y composiciones de limpieza y tratamiento. Tal como se usa en el presente documento, el término "composición de limpieza y/o tratamiento" incluye, a menos que se indique de otro modo, agentes de lavado para todo uso en forma de pastillas, granulares o en polvo o "de gran potencia", especialmente detergentes para colada; en forma de líquido, gel o pasta, o soportado o adsorbido sobre fibras tejidas o no tejidas, agentes de lavado para todo uso, especialmente los denominados tipos líquidos de gran potencia; detergentes líquidos para tejidos finos; agentes para lavar platos a mano o agentes para lavar platos de baja potencia, especialmente aquellos del tipo altamente espumante; y agentes para lavar platos en lavavajillas, incluyendo los diversos tipos de pastillas, granulares, líquidos y abrillantadores para uso doméstico e institucional. Las composiciones también pueden estar en recipientes con múltiples depósitos o en paquetes de dosis unitarias, incluyendo los conocidos en la técnica y los que son solubles en agua, insolubles en agua y/o permeables al agua.

Los componentes de detergentes adecuados incluyen, entre otros, tensioactivos (incluidos tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y de zwitteriónicos), mejoradores, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, enzimas, estabilizadores enzimáticos, activadores de blanqueo (además del carboxilato de manganeso), agentes de dispensación poliméricos, abrillantadores, supresores de jabonaduras, colorantes, agentes de anticorrosión, inhibidores de deslustre, perfumes, suavizantes de tejidos, portadores, hidrótropos, adyuvantes de procesamiento, disolventes (incluyendo agua), colorantes, fragancias, abrasivos, espesantes, colorantes fluorescentes, agentes de acoplamiento y/o pigmentos.

Una composición de detergente según la presente invención puede formularse como partículas que fluyen libremente, por ejemplo, en forma de polvo o granular, y puede producirse mediante cualquiera de las técnicas convencionales empleadas en la fabricación de composiciones de detergente, por ejemplo, mediante proceso de elaboración de suspensiones y secado por pulverización para formar un polvo base de detergente al que pueden añadirse como sustancias secas componentes sensibles al calor, tales como el/los compuesto(s) peroxi y opcionalmente otros

componentes, así como el activador de carboxilato de manganeso. Las partículas secas pueden mezclarse con agua para formar un líquido de lavado, que luego se pone en contacto con un sustrato durante un período de tiempo y a una temperatura eficaz para lograr el nivel deseado de limpieza y/o blanqueamiento u oxidación del sustrato. En una realización alternativa, puede añadirse una disolución líquida del activador de carboxilato de manganeso por separado a un líquido de lavado/blanqueo (por ejemplo, un líquido de lavado/blanqueo acuoso) que contiene el compuesto peroxi (que es capaz de actuar como un agente de blanqueamiento o ayudar de otro modo en la limpieza o blanqueamiento del sustrato que está en contacto con el líquido de lavado/blanqueo). En aun otra realización, una disolución líquida del activador de carboxilato de manganeso y una disolución líquida del compuesto peroxi pueden segregarse durante el almacenamiento en cámaras o recintos separados (en un dispositivo dispensador, por ejemplo) de modo que el activador de carboxilato de manganeso y el compuesto peroxi se mantengan separados. Cuando se desea llevar a cabo la oxidación de un sustrato tal como una superficie del sustrato, entonces las dos disoluciones líquidas pueden combinarse para formar un licor de lavado o similar que luego se pone en contacto con el sustrato. De esta manera, la degradación prematura del compuesto peroxi causada por el activador de carboxilato de manganeso puede reducirse o eliminarse.

Un método potencial para administrar un activador de carboxilato de manganeso a un líquido de lavado para limpiar sería tener un activador preformado (o precursor del activador) como parte de una formulación de detergente para colada, con la formulación completa añadida al lavado. Alternativamente, un activador de carboxilato de manganeso preformado podría adsorberse o soportarse sobre una lámina tejida o no tejida y añadirse al lavado junto con una formulación de detergente; alternativamente, podrían adsorberse o soportarse componentes de la formulación de detergente sobre la lámina junto con el activador, lo que excluye la necesidad de añadir tanto láminas como detergente al lavado.

También está dentro del alcance de esta invención el uso de más de un activador para promover la limpieza u oxidación. Pueden usarse mezclas de dos o más carboxilatos de manganeso, al igual que mezclas de carboxilatos de manganeso y activadores metálicos que no contengan manganeso y/o no contengan ligandos de carboxilato, al igual que mezclas de carboxilatos de manganeso con activadores orgánicos (tales como N,N,N',N'-tetraacetilendiamina (TAED) o nonanoiloxibencenosulfonato de sodio) o potenciadores del blanqueo. Por lo tanto, en una realización, una composición que va a usarse para limpiar y/o blanquear puede comprender, además del activador de carboxilato de manganeso y el compuesto peroxi, uno o más catalizadores, activadores y/o potenciadores distintos de los activadores de carboxilato de manganeso discutidos en el presente documento.

En ciertas condiciones, los compuestos peroxi pueden mostrar inestabilidad en presencia de los activadores de carboxilato de manganeso usados en la presente invención. Tal inestabilidad puede interferir con la capacidad de almacenar composiciones que contienen tanto compuesto peroxi como carboxilato de manganeso durante largos períodos de tiempo sin que tales composiciones muestren una pérdida inaceptable de contenido de oxígeno activo. Por lo tanto, en una realización de la invención, el carboxilato de manganeso y el compuesto peroxi se almacenan por separado y luego se combinan para proporcionar la composición deseada poco antes de que dicha composición vaya a utilizarse para blanquear o limpiar un sustrato o según cualquier otro uso deseado como tal como se describe en el presente documento. Por lo tanto, las formulaciones en dos partes se consideran dentro del alcance de la invención, en donde una parte contiene carboxilato de manganeso (opcionalmente en combinación con uno o más componentes adicionales distintos del compuesto peroxi) y una segunda parte contiene compuesto peroxi (opcionalmente en combinación con uno o más de otros componentes distintos del carboxilato de manganeso). En otra realización, la composición es una formulación en una parte en donde el compuesto peroxi y el carboxilato de manganeso están segregados de alguna manera que evite la interacción directa hasta el momento en que la composición vaya a utilizarse para su fin destinado. Por ejemplo, el carboxilato de manganeso (o el compuesto peroxi) puede secuestrarse o encapsularse dentro de una sustancia soluble en agua en forma de partículas secas, que se disuelve o desintegra cuando se combina con agua para liberar el componente secuestrado o encapsulado, que luego pasa a estar disponible para la interacción (en una disolución acuosa, por ejemplo) con el compuesto peroxi (o el carboxilato de manganeso, según sea el caso).

Los activadores de la presente invención pueden usarse en aplicaciones, que incluyen, pero no se limitan a:

- Limpieza: limpiadores de tejidos en general, que incluyen, pero no limitados a, detergentes para colada líquidos o sólidos o en polvo o pastillas o dosis unitarias, blanqueadores auxiliares (sólidos, líquidos o en pasta), agentes de tratamiento previo a las manchas, "láminas" de activador (en las que un activador, y posiblemente otros componentes que proporcionan beneficios, tales como tensoactivo, se adsorben sobre o se soportan sobre una lámina tejida o no tejida y se añaden a la lavadora), y limpiadores domésticos generales, que incluyen, pero no limitados a, detergentes para lavavajillas automáticos (polvo, gel, pastilla, pasta o suspensión), pulverizador o limpiadores de superficies duras concentrados (disolubles), limpiadores de inodoros, limpiadores de alfombras, pretratantes de alfombras, limpiadores de gran potencia, limpiadores para cercas/cubiertas/revestimientos, limpiadores de desagües, quitamanchas, detergentes para lavar platos a mano, detergentes a mano y limpiadores especializados.
- Pasta y papel: blanqueamiento, brillo y deslignificación en pasta mecánica y química, y destintado durante el reciclaje de papel.

- Cuidado personal: aplicaciones antisépticas, decoloración y coloración del cabello, blanqueamiento dental y cuidado bucal.
- Procesos químicos: reacciones de oxidación generales que incluyen pero no se limitan a epoxidación, hidroxilación, reactivación de bromo, producción de peróxidos orgánicos, oxidación de aminas, procesos para síntesis o fabricación química o farmacéutica, así como decoloración.
- Blanqueamiento de textiles o fibras.
- Medioambiental: tratamiento de aguas, tratamiento de aguas residuales o pluviales, que incluyen pero no se limitan a, la degradación y decoloración de contaminantes, y la reducción o eliminación del olor de aguas residuales o pluviales.
- Desinfección e higienización general de amplio espectro, moho/hongos, esporas, virus, eliminadores de hongos.
- Defensa: degradación de agentes de guerra químicos o biológicos.
- Bioetanol: mejora de la deslignificación para la producción aumentada de etanol celulósico.
- Desulfuración de combustible diésel, gasolina, queroseno, biodiesel o carbón.

Un aspecto de la invención se dirige a un método en donde se crean condiciones, en presencia de una superficie de sustrato (tal como una superficie dura, por ejemplo, una superficie de cerámica, piedra, plástico, resina termoestable, o compuesta, o una superficie de tejido, por ejemplo, una superficie textil) contaminada con manchas de color bajo las cuales un compuesto peroxi (capaz de actuar como un agente oxidante) y un activador de carboxilato de manganeso según la invención pueden interactuar, con el objetivo de obtener productos de conversión de oxidación de manera más fuerte. Tales condiciones están presentes especialmente cuando los reactivos se encuentran entre sí en disolución acuosa. Esto se puede lograr mediante la adición por separado del compuesto peroxi y el carboxilato de manganeso a una disolución, que contiene opcionalmente uno o más de otros componentes tales como tensioactivos y similares. Alternativamente, puede emplearse una composición limpiadora que comprende activador de carboxilato de manganeso y opcionalmente compuesto peroxi. El compuesto peroxi también puede añadirse a la disolución por separado, o bien en forma sustancialmente pura o bien como disolución o suspensión acuosa, cuando se usa una composición limpiadora libre de compuesto peroxi.

Una vez que la disolución se ha puesto en contacto con el sustrato contaminado durante el período de tiempo deseado (por ejemplo, un tiempo eficaz para eliminar o disminuir al menos parcialmente la intensidad del color de los contaminantes en el sustrato), puede interrumpirse el contacto de la disolución con el sustrato y puede enjuagarse el sustrato con agua o similar para eliminar la disolución residual y eliminar los contaminantes que ya no se adhieren al sustrato. Cabe señalar que la presente invención es útil para eliminar o disminuir la intensidad del color de varios tipos de manchas que pueden estar asociadas con un sustrato sólido, independientemente de si la mancha está presente solo en la superficie del sustrato ha penetrado en el sustrato en sí mismo, o de lo contrario está fijado de otro modo al sustrato.

Si bien la presente invención se ha descrito con respecto a realizaciones particulares de la misma, es evidente que numerosas otras formas y modificaciones de esta invención serán evidentes para los expertos en la técnica. Debe interpretarse de manera general que las reivindicaciones adjuntas y esta invención cubren todas tales formas y modificaciones obvias que están dentro del verdadero espíritu y alcance de la presente invención.

Ejemplos

- Puede usarse el siguiente procedimiento experimental para evaluar el rendimiento del blanqueamiento de manchas:
- Las propiedades ópticas de los trozos de algodón manchado ("láminas", compradas en Testfabrics; West Pittston, PA, EE. UU.) se miden en un Datacolor SF650X, que incorpora un filtro de 420 nm para eliminar la luz de longitud de onda UV.
 - Un "pocillo" Terg-o-tometer de 2 L (reactor; Instrument Marketing Services, Inc., Fairfield, NJ, EE. UU.) con agitación vertical del impulsor se carga con 1 L de agua desionizada, y se lleva la temperatura del reactor hasta 30°C.
 - La dureza del contenido del pocillo y la relación de iones se ajustan mediante la adición de sales de Ca y Mg acuosas.
 - Luego, se carga el reactor con componentes de formulación de detergente (que normalmente contienen una combinación de tensioactivos, mejoradores, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, enzimas, estabilizadores enzimáticos, agentes poliméricos, abrillantadores,

supresores de jabonaduras, colorantes, agentes de anticorrosión, inhibidores de deslustre, perfumes, suavizantes de tejidos, portadores, hidrotropos, auxiliares de procesamiento, disolventes, agentes de control de viscosidad y/o pigmentos), y la mezcla se agitó durante varios minutos.

- Luego se ajusta el pH mediante la adición de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico acuosos.
- 5 • Luego se añaden al reactor una fuente de peróxigeno (normalmente peróxido de hidrógeno o percarbonato de sodio) y el carboxilato metálico (o activador de referencia), y el contenido del reactor se agita durante 1 minuto.
- Entonces las láminas de algodón manchadas se cargan en el reactor, y el contenido del reactor se agita durante 30 minutos.
- 10 • La disolución acuosa se desecha y las láminas de algodón se enjuagan en el pocillo dos veces con alícuotas de 1 L de agua corriente (5 minutos de agitación por cada enjuague).
- Las láminas con manchas se retiran del reactor y se exprimen suavemente a mano con el fin de eliminar una cantidad sustancial de agua; luego las láminas se colocan horizontalmente sobre una rejilla y se secan en una secadora eléctrica Whirlpool DBXR463EG5WW durante 40 minutos con calor normal.
- 15 • Luego se planchan las manchas (calor medio; sin vapor) y se miden las propiedades ópticas posteriores al lavado.
- El rendimiento de limpieza se evalúa mediante una evaluación de las propiedades ópticas previas y posteriores al lavado.

Se han realizado experimentos de limpieza utilizando estos protocolos, con las siguientes condiciones específicas:

- 20 • Dureza = 16°d
- Ca: Mg = 5:1
- Componentes de detergente = 3,8 g/L
- fuente de peróxigeno = Arkema H₂O₂-EG
- pH = 10,5
- 25 • Cálculo de propiedades ópticas: los valores de espacio de color CIE L*, a* y b* se utilizan para calcular E* según la ecuación (1). La diferencia entre los valores de E* previos y posteriores al lavado (ΔE^*) se calcula según la ecuación (2). Los valores más altos de ΔE^* corresponden a una mejor limpieza. El ΔE^* promedio (notificado en las tablas a continuación) son el valor promedio de ΔE^* para tres experimentos replicados.

$$E^* = \sqrt{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$30 \quad \Delta E^* = E_{\text{pos-lavado}}^* - E_{\text{pre-lavado}}^* \quad (\text{Ec. 2})$$

Los activadores se compraron de fuentes comerciales (por ejemplo, Acros Organics, Alfa Aesar, MP Biomedicals, Strem Chemicals, Aldrich Chemicals).

35 Las siguientes dos tablas resumen los datos de limpieza utilizando una variedad de activadores en estas condiciones. Las entradas 1-6 se ejecutaron usando nueve láminas con manchas por pocillo Terg-o-tometer; las entradas 7-12 se ejecutaron utilizando seis láminas con manchas por pocillo Terg-o-tometer. Se notifica, como referencia, la limpieza en condiciones análogas de otro modo utilizando el activador comercial N,N,N',N'-tetraacetilendiamina (TAED; Entradas 4 y 11), y los sistemas análogos sin ningún activador (Entradas 6 y 12).

40 Tabla 1. Experimentos de limpieza usando nueve manchas por pocillo Terg-o-tometer. Los valores más altos de ΔE^* denotan una mejor limpieza. Activador 1 = Sal de manganeso de 2-etilhexanoato [n.º CAS 15956-58-8]; 2 = Bis(2-etilhexanoato) de manganeso [n.º CAS 13434-24-7]; 3 = Ácido tartárico, sal de manganeso(2+) [n.º CAS 22438-86-4]; 4 = Bis(4-ciclohexilbutirato) de manganeso [n.º CAS 35542-88-2]; 5 = N,N,N',N'-tetraacetilendiamina (TAED).

					ΔE^* promedio								
					CN17	BC2	BC3	EMPA 167	10BB	CS12	CS15	CS103	CS3
Entrada	Tipo	Activador	[H ₂ O ₂] ppm	[Activador], mol/L	Blanco	Café	Té, baja temperatura	Té	Mora	Grosella	Arándano	Vino, ensuciado único	Vino, envejecido
1	Carboxilato	1	185	1,5E-04	-0,3	4,1	9,4	13,5	21,7	34,1	34,2	24,1	18,2
2	Carboxilato	2	185	1,5E-04	-0,3	3,8	8,6	12,6	21,9	33,5	33,9	23,7	17,7
3	Carboxilato	3	185	8,9E-5	-0,3	4,1	9,5	14,1	21,8	34,1	34,5	24,7	18,1
4	Referencia	5	185	5,7E-4	-0,2	4,4	9,0	13,0	21,9	34,1	33,8	25,4	19,0
5	Referencia	Ninguno	0	0	-1,3	-0,2	-0,1	0,8	16,7	21,6	18,9	14,4	7,5
6	Referencia	Ninguno	185	0	-0,4	2,9	2,9	10,4	22,1	33,2	33,3	24,5	17,7

Tabla 2. Experimentos de limpieza usando seis manchas por pocillo Terg-o-tometer. Los valores más altos de ΔE^* denotan una mejor limpieza. Activador 1 = Sal de manganeso de 2-etilhexanoato [n.º CAS 15956-58-8]; 2 = Bis(2-etilhexanoato) de manganeso [n.º CAS 13434-24-7]; 3 = Ácido tartárico, sal de manganeso(2+) [n.º CAS 22438-86-4]; 4 = Bis(4-ciclohexilbutirato) de manganeso [n.º CAS 35542-88-2]; 5 = N,N,N',N'-tetraacetilendiamina (TAED).

					ΔE^* promedio					
					CN17	BC2	BC3	10BB	CS12	CS3
Entrada	Tipo	Activador	[H ₂ O ₂] ppm	[Activador], mol/L	Blanco	Café	Té, baja temperatura	Mora	Grosella	Vino, envejecido
7	Carboxilato	1	185	1.0E-04	-0,4	2,6	6,6	21,1	32,2	14,9
8	Carboxilato	2	185	1.0E-04	-0,4	2,2	5,1	21,4	30,5	14,5
9	Carboxilato	4	185	1.0E-04	-0,3	2,6	6,2	21,3	31,5	14,4
10	Carboxilato	3	185	1.0E-04	-0,2	3,1	8,0	21,4	33,0	16,0
11	Referencia	5	185	5.7E-4	-0,3	2,9	6,9	21,9	24,1	16,3
12	Referencia	Ninguno	185	0	-0,3	1,6	5,3	21,0	30,1	14,0

- 5 Para las pruebas con nueve manchas (Tabla 1), los resultados pueden resumirse de la siguiente manera: los activadores de esta invención (Entradas 1-3) proporcionan una limpieza superior a la del sistema análogo que carece de activador (Entrada 6) para muchas de las manchas sometidas a prueba, incluyendo café BC2, té a baja temperatura BC3, té EMPA167, grosella CS12, arándano CS15, vino de ensuciado único CS103 (activador 3) y vino envejecido CS3 (activadores 1 y 3). Varios de los activadores de esta invención proporcionan un rendimiento de limpieza equivalente o superior al del activador orgánico comercial TAED (Activador 5): los activadores 1 y 3 proporcionan un rendimiento equivalente a o tiene mejor rendimiento que TAED en té a baja temperatura BC3, té EMPA167, grosella CS12, y arándano CS15; el activador 2 proporciona un rendimiento equivalente a o tiene mejor rendimiento que TAED en mora 10BB y arándano CS15.

- 15 Para las pruebas con seis manchas (Tabla 2), los resultados se pueden resumir de la siguiente manera: los activadores de esta invención (Entradas 7-10) proporcionan una limpieza superior a la del sistema análogo que carece de activador (Entrada 12) para muchas de las manchas sometidas a prueba, incluyendo café BC2, té a baja temperatura BC3 (activadores 1, 3 y 4), mora 10BB, grosella CS12 y vino envejecido CS3. Varios de los activadores de esta invención

proporcionan un rendimiento de limpieza equivalente a o tienen mejor rendimiento que el activador orgánico comercial TAED (Activador 5): los activadores 1, 2 y 4 proporcionan un rendimiento equivalente a o tienen mejor rendimiento que TAED en grosella CS12; el activador 3 proporciona un rendimiento equivalente a o tiene mejor rendimiento que TAED en café BC2, té a baja temperatura BC3 y grosella CS12.

- 5 En estas comparaciones es notable que el sistema TAED de referencia se usó a una concentración significativamente más alta ($5,7 \times 10^{-4}$ molar) que los activadores de esta invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que comprende al menos un compuesto peroxi y una cantidad de al menos un activador de carboxilato de manganeso eficaz para activar el compuesto peroxi, en donde el activador de carboxilato de manganeso está compuesto de manganeso y al menos un grupo carboxilato seleccionado del grupo que consiste en:
- 10 - grupos carboxilato de cadena ramificada seleccionados del grupo que consiste en 2-etilbutanoato, 2-metilpentanoato, 4-metilpentanoato, 2,2,3-trimetilbutanoato, 2,2-dimetilpentanoato, 2-metilhexanoato, 2-etil-4-metilpentanoato, 2-etilhexanoato, 2,2,4,4-tetrametilpentanoato, 2-propil-4-metilpentanoato, 3,5,5-trimetilhexanoato, 4-etil-5-metilhexanoato, 4-etil-5,5-dimetilhexanoato, 4-etil-5-metilheptanoato, 2-propilheptanoato, ciclohexanocarboxilato, ciclohexanoacetato, ciclohexanopropionato, ciclohexanobutirato, ciclohexanopentoato, ciclohexanohexanoato y sus combinaciones,
- tartrato, y sus combinaciones
- comprendiendo dicha composición el activador de carboxilato de manganeso en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 100 ppm.
- 15 2. La composición según la reivindicación 1, en donde el compuesto peroxi es peróxido de hidrógeno.
3. La composición según la reivindicación 1, en donde el compuesto peroxi se selecciona del grupo que consiste en peróxido de urea, hidroperóxidos orgánicos, peróxidos de metales alcalinos, perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persulfatos, peroxiácidos y sus sales y similares y sus combinaciones.
- 20 4. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un grupo carboxilato incluye al menos un grupo carboxilato de cadena ramificada, preferiblemente un grupo carboxilato de cadena ramificada C3-C12.
5. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un grupo carboxilato incluye al menos un grupo carboxilato de cadena ramificada, preferiblemente un grupo carboxilato de cadena ramificada C6-C10.
6. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un grupo carboxilato incluye un grupo carboxilato alicíclico.
- 25 7. La composición según la reivindicación 1, en donde el manganeso es Mn(II) o Mn(III), en particular el activador de carboxilato de manganeso se selecciona del grupo que consiste en tartrato de Mn(II), bis(2-etilhexanoato) de Mn(II), sal de Mn de 2-etilhexanoato, bis(ciclohexanobutirato) de Mn(II), y sus combinaciones.
8. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un grupo carboxilato incluye tartrato.
- 30 9. La composición según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos un componente auxiliar seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, adyuvantes, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, enzimas, estabilizadores enzimáticos, activadores de blanqueo (además del carboxilato de manganeso), agentes dispensadores poliméricos, abrillantadores, supresores de jabonaduras, colorantes, agentes de anticorrosión, inhibidores de deslustre, perfumes, suavizantes de tejidos, portadores, hidrótrofos, adyuvantes de procesamiento, disolventes y pigmentos.
- 35 10. La composición según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente uno o más catalizadores, activadores y/o potenciadores distintos del activador de carboxilato de manganeso.
- 40 11. Un método para elaborar una composición, que comprende combinar al menos un compuesto peroxi y una cantidad de al menos un activador de carboxilato de manganeso eficaz para activar el compuesto peroxi, en donde el activador de carboxilato de manganeso está compuesto de manganeso y al menos un grupo carboxilato seleccionado del grupo que consiste en:
- 45 - grupos carboxilato de cadena ramificada seleccionados del grupo que consiste en 2-etilbutanoato, 2-metilpentanoato, 4-metilpentanoato, 2,2,3-trimetilbutanoato, 2,2-dimetilpentanoato, 2-metilhexanoato, 2-etil-4-metilpentanoato, 2-etilhexanoato, 2,2,4,4-tetrametilpentanoato, 2-propil-4-metilpentanoato, 3,5,5-trimetilhexanoato, 4-etil-5-metilhexanoato, 4-etil-5,5-dimetilhexanoato, 4-etil-5-metilheptanoato, 2-propilheptanoato, ciclohexanocarboxilato, ciclohexanoacetato, ciclohexanopropionato, ciclohexanobutirato, ciclohexanopentoato, ciclohexanohexanoato y sus combinaciones,
- tartrato, y sus combinaciones
- comprendiendo dicha composición el activador de carboxilato de manganeso en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 ppm hasta aproximadamente 100 ppm.
- 50 12. Un método para blanquear un sustrato, que comprende poner en contacto el sustrato con una composición blanqueadora según la reivindicación 1.

13. El método según la reivindicación 12, en donde el sustrato tiene una superficie, o es una superficie de tejido o es pasta de madera o pasta no de madera o papel.
14. El método según la reivindicación 12, en donde el activador de carboxilato de manganeso se ha formado *in situ*.
- 5 15. El método según la reivindicación 12, en donde la composición blanqueadora se ha formado combinando una primera disolución líquida compuesta de compuesto peroxi y una segunda disolución líquida compuesta de activador de carboxilato de manganeso.
16. El método según la reivindicación 15, en donde la primera disolución líquida y la segunda disolución líquida se mantuvieron en cámaras separadas de un aparato dispensador antes de combinarse.