

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 286 513**

51 Int. Cl.:

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

C11D 1/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2003 PCT/US2003/040557**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2004 WO04061068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2003 E 03814872 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.07.2016 EP 1578894**

54 Título: **Composiciones coadyuvantes del aclarado que contienen una sal metálica soluble en agua para su uso en lavavajillas automáticos para protección del material de vidrio frente a la corrosión**

30 Prioridad:

30.12.2002 US 436963 P

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

11.01.2017

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**SONG, BRIAN XIAOQING;
SALEM, MARIE ROSE y
DRZEWIECKI, PAUL JOSEPH**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

DESCRIPCIÓN

Composiciones coadyuvantes del aclarado que contienen una sal metálica soluble en agua para su uso en lavavajillas automáticos para protección del material de vidrio frente a la corrosión

Campo de la invención

La presente invención se engloba en el campo del lavado de vajillas, en particular se refiere a productos para lavavajillas automáticos, sustancias auxiliares y métodos adecuados para proteger material de vidrio.

Antecedentes de la invención

El olor, la formación de manchas, la formación de películas y la corrosión del material de vidrio en los lavavajillas automáticos son problemas muy conocidos que preocupan continuamente a los consumidores. Los consumidores demandan mejores resultados finales. Desean productos que huelan mejor y ocasionen menor formación de manchas y películas en el material de vidrio. Desean mejor brillo con mayor protección contra la corrosión. La mayoría de los consumidores coinciden en que la corrosión del material de vidrio en los lavavajillas automáticos es una de sus necesidades más serias que aún no se ha satisfecho. Aunque en comparación con los productos detergentes de lavado por sí solos, algunos productos coadyuvantes del aclarado actuales pueden proporcionar una mejor capacidad de formación de manchas y películas con el uso de polímeros dispersantes junto con tensioactivos no iónicos, no protegen contra la corrosión del material de vidrio.

Las composiciones que comprenden sales de metales solubles en agua (tales como sales de cinc de cloruro, sulfato o acetato) para usar en el lavado de vajillas proporcionan cierta medida de protección del material de vidrio. La sal de cinc soluble en agua se puede emplear para evitar la corrosión de superficies de cerámica. También se pueden utilizar placas de metal sólidas de aleaciones de cinc junto con una composición detergente para proporcionar protección contra la corrosión del material de vidrio. Incluso se puede utilizar una sal de cinc soluble en agua junto con un tensioactivo no iónico poco espumante en un pH de neutro a alto. No obstante, el uso de esta composición con pH alto en lavavajillas automáticos puede dar lugar a una formación de películas y precipitación de materiales insolubles no satisfactorias. Dicho material precipitante es muy no deseable pues se puede adherir a las partes internas del lavavajillas y sobre el material de vidrio y la vajilla durante el ciclo de lavado. Una alternativa para reducir la formación de precipitados se consigue regulando minuciosamente los niveles y proporciones de los diversos componentes en la formulación del producto. Este método requiere estrictos controles de la formulación y resulta muy costoso. Otra alternativa para reducir la formación de precipitados se consigue pulverizando una solución de la sal de cinc soluble en agua sobre partículas de polifosfato granuladas. Otra alternativa al uso de cinc soluble y un quelante proporciona alguna protección frente a corrosión al material de vidrio, pero tiene una formación de película negativa (es decir, cristales y películas formados sobre el material de vidrio). Otra alternativa más es usar una sal de cinc insoluble para controlar la liberación del ion cinc durante el aclarado para evitar la formación de película, como en el documento EP-0 387 997. No obstante, el uso de materiales insolubles en las formulaciones de coadyuvantes del aclarado líquidos presenta desventajas. El producto sería turbio y requiere espesantes y estabilizantes particulares que pueden dificultar la administración del producto desde el dispensador de coadyuvantes del aclarado a la solución de aclarado.

Se encontró sorprendentemente que a un pH por debajo de aproximadamente 5 y sin usar un agente quelante o, de forma alternativa, sin usar una cantidad sustancial de un agente quelante, una composición coadyuvante del aclarado que contiene sales de cinc solubles en agua (junto con componentes específicos, tales como tensioactivos no iónicos, perfumes, ingredientes adyuvantes y mezclas de los mismos) proporciona a los consumidores un producto con mejor olor que tiene un beneficio de formación de película mejorada sobre el material de vidrio, mientras que al mismo tiempo proporciona una protección frente a la corrosión mejorada al material de vidrio sin precipitación indeseada de materiales insolubles sobre el material de vidrio. Estas composiciones coadyuvantes del aclarado que contienen sal de cinc no solo huelen mejor y, al menos parcialmente, reducen la indeseada precipitación, sino que también ayudan a reducir la formación de películas. De hecho, presentan también sorprendentemente incluso una mejor capacidad de formación de película sobre el material de vidrio que la técnica anterior debido a la presencia de la sal de cinc soluble en agua, y el ácido.

Sumario de la invención

Se divulga una composición coadyuvante del aclarado que contiene una sal de cinc soluble en agua, un ácido, un tensioactivo no iónico, y un perfume para su uso en lavavajillas automáticos en donde la composición no contiene un agente quelante. En una realización no limitativa, una composición coadyuvante del aclarado para reducir la corrosión de material de vidrio comprende: (a) al menos una sal de cinc soluble en agua, en donde dicha al menos una sal de cinc soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, formiato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc y mezclas de los mismos; (b) un ácido; (c) un tensioactivo no iónico; (d) un perfume y (e) opcionalmente, al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en: un hidrótopo, un aglutinante, un medio de soporte, un principio activo antibacteriano, un tinte y mezclas de los mismos, en donde la composición no contiene agente quelante. La composición coadyuvante del aclarado tiene un pH inferior a aproximadamente 5 medido a una concentración del 10% en una solución acuosa. La composición

coadyuvante del aclarado comprende un ácido que permite que la sal de cinc soluble en agua se disuelva rápidamente en solución de aclarado para eliminar la formación de precipitados insolubles. En otra realización no limitativa, se describe un medio de inhibición de la corrosión del material de vidrio y de formación de películas para su uso en lavavajillas automáticos, en donde el medio comprende la etapa de aclarar las superficies del material de vidrio limpias con una composición coadyuvante del aclarado según se ha descrito anteriormente. También se divulga en la presente memoria el uso de la composición detergente para lavavajillas automáticos en un método, y un kit.

Descripción detallada de los dibujos

La Fig. 1 representa un gráfico que muestra perfiles de mordedura de vidrio como una función de la puntuación visual frente al número de ciclos de lavado.

Descripción detallada de la invención

En la presente memoria se describe una composición coadyuvante del aclarado que contiene una sal de cinc soluble en agua para usar en un aparato lavavajillas. La composición coadyuvante del aclarado puede mejorar la protección frente a corrosión del material de vidrio, así como la capacidad de formación de película sin dar como resultado una precipitación excesiva en la solución de lavado y/o aclarado.

En la Fig. 1, se realizan los perfiles de mordedura de vidrio de tres tratamientos en agua blanda en un ensayo de múltiples ciclos usando un aparato lavavajillas GE500. Se dosifica CASCADE™ Pure Rinse Gel®, el detergente de lavado principal, en el prelavado y el lavado principal, según se recomienda. Se realizan tres tratamientos: coadyuvante del aclarado de fórmula B, coadyuvante del aclarado de fórmula C y ningún coadyuvante del aclarado. En los tratamientos en los que se utiliza coadyuvante del aclarado, se añaden dos (2) ml de los coadyuvantes del aclarado de fórmula B y C, respectivamente, al aclarado final de cada ciclo de lavado. Se ejecuta un lavado normal con ciclo de secado con calor en cada uno de los tres tratamientos. Los vasos se clasifican en una caja de luz después de 20, 40, 80, 100, 120, 150, 170 y 200 ciclos. Un nivel de 5 es perfecto (sin mordedura visible en la caja de luz), mientras que un nivel de 1 es señal de mordedura grave. Un nivel de menos de aproximadamente 3,5 es visible por el consumidor con iluminación normal ambiental. A partir de los datos representados en la Fig. 1, se puede observar que la fórmula de control (ningún coadyuvante del aclarado) presenta mordedura visible bajo iluminación normal después de 40 lavados. Aunque el coadyuvante de aclarado de fórmula C presenta una ligera mordedura (turbidez) en la caja de luz después de 200 lavados, sigue sin presentar una mordedura visible bajo luz normal. Sorprendentemente sin embargo, la fórmula B no presenta mordedura ni siquiera en la caja de luz (se mantiene perfectamente) después de 200 lavados.

Formulando la sal de cinc soluble en agua con un ácido, orgánico o inorgánico, se puede eliminar la precipitación. En el caso de la composición coadyuvante del aclarado líquida, añadiendo un ácido a la composición coadyuvante del aclarado se facilita que la sal de cinc soluble en agua se disuelva completamente en la composición coadyuvante del aclarado y se reducen por tanto las posibilidades de formación de precipitados sobre el material de vidrio y la vajilla durante el ciclo de aclarado. Se puede añadir un ácido a la composición coadyuvante del aclarado para facilitar que la sal de cinc soluble en agua se disuelva rápidamente en la solución de aclarado y así evitar la conformación de material insoluble y su posterior deposición sobre los vasos o platos durante el ciclo de lavado y/o aclarado. La adición de una sal de cinc soluble en agua en presencia de un ácido mejora significativamente la capacidad de formación de películas sobre el material de vidrio. La adición de un perfume a la composición coadyuvante del aclarado mejora el perfil de olor del producto coadyuvante del aclarado del consumidor antes y durante el funcionamiento del lavavajillas automático.

La composición coadyuvante del aclarado puede estar en cualquier forma adecuada, incluyendo líquido, gel, sólido, granulado, polvo y combinaciones de las mismas. La sal metálica sólida soluble en agua puede estar en forma de un polvo, cristal, partícula núcleo, agregado de partículas núcleo, glóbulo, aglomerado y mezclas de los mismos. Estas formas sólidas pueden ser no quebradizas para fines de manipulación durante el tratamiento y durante el uso por parte de los consumidores.

La sal de cinc soluble en agua se puede utilizar directamente como materia prima en la composición coadyuvante del aclarado o se puede administrar como un compuesto aditivo que se puede añadir junto con otros componentes para formar la composición coadyuvante del aclarado.

La composición coadyuvante del aclarado puede, por ejemplo, liberar cualquier cantidad adecuada de compuesto y/o producto de sal de cinc soluble en agua en la solución de aclarado. Por ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado puede liberar de aproximadamente 0,01 mM a aproximadamente 10 mM, de forma alternativa aproximadamente 0,02 mM a aproximadamente 5 mM, de forma alternativa aproximadamente 0,05 mM a aproximadamente 1 mM y de forma alternativa aproximadamente 0,05 mM a aproximadamente 0,5 mM, de la sal de metal soluble en agua.

La composición coadyuvante del aclarado puede ser concebida para liberar una cantidad adecuada de iones cinc en cualquier forma adecuada en la solución de aclarado de un aparato lavavajillas. Por ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado puede diseñarse para suministrar de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20%, de forma alternativa de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 15%, de forma alternativa de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% y de forma alternativa de aproximadamente 1% a

aproximadamente 5% en peso de iones cinc en forma de una composición coadyuvante del aclarado de sal de cinc soluble en agua y/o un producto en la solución de aclarado de un aparato lavavajillas.

5 La sal de cinc soluble en agua está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 70%, de forma alternativa de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50%, de forma alternativa de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 30% y de forma alternativa de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, en peso de la composición.

10 Sal de cinc

La sal de cinc soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, formiato de cinc, gluconato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc y mezclas de los mismos.

15 La sal de cinc soluble en agua también se puede formar in situ haciendo reaccionar óxido de cinc y un ácido en las formulaciones de coadyuvante del aclarado. También se puede utilizar cualquier ácido, orgánico o inorgánico, que no ocasione la precipitación de la sal de cinc en la composición después del mezclado. En una realización, una composición coadyuvante del aclarado puede comprender una sal de cinc soluble en agua que se prepara in situ mezclando óxido de cinc con un ácido. Por ejemplo, en la formulación de una composición coadyuvante del aclarado líquida, los componentes se mezclan hasta que todo el polvo se disuelve y se obtiene una solución transparente. Tras el proceso de neutralización in situ, se pueden añadir otros ingredientes a la mezcla líquida para formular una composición coadyuvante del aclarado líquida. En otro ejemplo, puede usarse un aglutinante o un tensioactivo sólido (p.ej. sólido a 25 °C) para formular la composición sólida coadyuvante del aclarado.

25 En otra realización no limitativa, la sal de cinc soluble en agua se utiliza directamente como materia prima en la composición coadyuvante del aclarado y/o se suministra como un compuesto o producto aditivo que se añade junto con otros componentes para formar la composición coadyuvante del aclarado.

Ácido

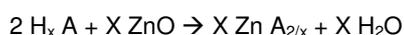
30 En los productos y/o composiciones coadyuvantes del aclarado se puede utilizar cualquier ácido orgánico y/o inorgánico adecuado en cualquier cantidad adecuada. Algunos ácidos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: ácido acético, ácido benzoico, ácido bórico, ácido brómico, ácido fórmico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfámico, ácido sulfúrico y mezclas de los mismos.

35 En el caso de una composición coadyuvante del aclarado líquida, añadiendo un ácido a la composición coadyuvante del aclarado se facilita que la sal de metal soluble en agua se disuelva al menos parcialmente y, forma alternativa, se disuelva totalmente en la composición. El ácido también ayuda a reducir al menos parcialmente la precipitación sobre superficies duras durante el ciclo de aclarado. El ácido puede ser necesario también para estabilizar la composición líquida coadyuvante del aclarado frente a la precipitación en el producto antes de su uso.

40 En el caso de una composición sólida coadyuvante del aclarado, añadir un ácido a la composición coadyuvante del aclarado permite que la sal metálica soluble en agua, una vez liberada, se disuelva al menos parcialmente, y de forma alternativa se disuelva completamente, de forma rápida en la solución de lavado y/o aclarado de un aparato lavavajillas para evitar que forme material insoluble y/o que se deposite sobre superficies duras, tales como cubertería, vasos, platos y/o componentes dentro del propio aparato lavavajillas.

50 Los ácidos usados para la preparación in situ de sales metálicas solubles en agua deben ser ácidos que no precipiten. Ciertos ácidos no darán lugar a la precipitación de la sal de metal soluble en agua en el producto y/o composición coadyuvante del aclarado en sí o en la solución de aclarado del aparato lavavajillas durante el ciclo de aclarado. Por ejemplo, ácido nítrico, ácido clorhídrico y mezclas de los mismos son, de forma típica, ácidos no precipitantes. A la inversa, otros ácidos, como ácido fosfórico, ácido cítrico y mezclas de los mismos, son ácidos precipitantes, que pueden dar como resultado la precipitación de una sal metálica insoluble en la composición coadyuvante del aclarado y/o el propio producto. Estos ácidos precipitantes no se pueden utilizar en el proceso de preparación in situ de sal de cinc soluble en agua en sí.

55 La cantidad de ácido necesaria para el proceso de preparación in situ de la sal de cinc soluble en agua se puede determinar, por ejemplo, estequiométricamente utilizando la fórmula:



60 en donde A es un ácido orgánico y/o inorgánico y x es un número entero que varía de 1 a 2. Los ácidos adecuados están presentes de forma típica en un producto y/o composición coadyuvante del aclarado en el intervalo de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 25%, de forma alternativa de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20% y de forma alternativa de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, en peso de la composición.

En una realización no limitativa, puede usarse un ácido usado en el proceso de preparación in situ de la sal de cinc soluble en agua, y puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y mezclas de los mismos, en peso de la mezcla.

5 pH

La composición coadyuvante del aclarado se puede formular en cualquier intervalo adecuado de pH ácido. El pH se mide a una concentración del 10% en una solución acuosa para cualquier forma de la composición coadyuvante del aclarado.

10 Los pHs adecuados varían de aproximadamente 1 a menos de aproximadamente 5, de forma alternativa de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, y de forma alternativa de aproximadamente 1 a aproximadamente 3. Un intervalo de pH inferior tenderá a reducir la incompatibilidad y la interacción negativa de la composición coadyuvante del aclarado con los residuos de producto coadyuvante del aclarado comercial existentes en el depósito dispensador de coadyuvante del aclarado del aparato lavavajillas antes del uso.

15 En una realización no limitativa, el pH de la composición coadyuvante del aclarado puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a menos de aproximadamente 5.

20 Tensioactivo no iónico

Para elaborar la composición coadyuvante del aclarado se puede utilizar cualquier tensioactivo no iónico en cualquier cantidad adecuada. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, tensioactivos no iónicos poco espumantes (LFNI). Los LFNI se utilizan de forma más típica en composiciones para lavavajillas automáticos a causa de la acción mejorada de descolgamiento de agua (especialmente del material de vidrio) que confieren al producto coadyuvante del aclarado. Estos pueden abarcar también materiales poliméricos de fosfato o sin fosfato, distintos de silicona, que se ilustran además en lo sucesivo en la presente memoria que se sabe que eliminan la espuma de manchas de alimentos encontradas en lavavajillas automáticos.

30 En una realización no limitativa, un LFNI puede incluir tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente etoxilados derivados de alcoholes primarios y mezclas de los mismos con tensioactivos más sofisticados, tales como los polímeros de bloque inversos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno. Compuestos poliméricos de bloque de polioxietileno-polioxipropileno adecuados que cumplen los requerimientos pueden incluir aquellos basados en etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y etilendiamina y mezclas de los mismos, como compuesto hidrogenado reactivo iniciador. Los compuestos poliméricos preparados a partir de una etoxilación y propoxilación secuencial de compuestos iniciadores con un único átomo de hidrógeno reactivo, tales como alcoholes C₁₂₋₁₈ alifáticos, generalmente no proporcionan un control satisfactorio de la espuma de jabón en composiciones coadyuvantes del aclarado. No obstante, algunos de los compuestos tensioactivos de polímero de bloque denominados PLURONIC® y TETRONIC® de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, son adecuados en las composiciones coadyuvantes del aclarado.

40 En otra realización no limitativa, el LFNI puede contener de aproximadamente 40% a aproximadamente 70% de una mezcla de polímero de bloques de polioxipropileno / polioxietileno / polioxipropileno que comprende aproximadamente 75%, en peso de la mezcla, de un copolímero de bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno que contiene 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno; y aproximadamente 25%, en peso de la mezcla, de un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno iniciados con trimetilolpropano y que contiene 99 moles de óxido de propileno y 24 moles de óxido de etileno por mol de trimetilolpropano.

50 En otra realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede incluir el uso de monohidroxi alcohol etoxilado o alquil fenol y de forma adicional comprende un compuesto polimérico de bloques de polioxietileno, polioxipropileno; comprendiendo la fracción monohidroxi alcohol etoxilado o alquil fenol del LFNI de aproximadamente 20% a aproximadamente 80%, de forma alternativa de aproximadamente 30% a aproximadamente 70%, del LFNI total.

55 El LFNI puede contener, opcionalmente, óxido de propileno en una cantidad de hasta aproximadamente 15% en peso. Otros tensioactivos LFNI alternativos pueden prepararse mediante los procesos descritos en la patente US-4.223.163, concedida el 16 de septiembre de 1980 a Builloty.

El LFNI puede ser un tensioactivo etoxilado derivado de la reacción de un alcohol monohidroxi o alquil fenol que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, excluyendo los átomos de carbono cíclicos, con de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquil fenol por término medio.

60 El LFNI puede derivarse de un alcohol graso de cadena lineal que contiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆-C₂₀), de forma alternativa un alcohol C₁₈, condensado con un promedio de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 moles, de forma alternativa de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 moles, y de forma alternativa de aproximadamente 7 a aproximadamente 9 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. De forma alternativa, el tensioactivo no iónico etoxilado así derivado tiene una distribución estrecha de grupos etoxilatos con respecto a la media.

65

5 Son adecuados para su uso como un LFNI en las composiciones coadyuvantes del aclarado aquellos LFNI que tienen puntos de enturbiamiento relativamente bajos y un elevado equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB). Los puntos de enturbiamiento de soluciones al 1% en agua, de forma típica, están por debajo de aproximadamente 32 °C y, de forma alternativa, son menores de, p. ej., 0 °C, para un control óptimo de la formación de espuma de jabón en un intervalo completo de temperaturas del agua.

10 Un LFNI puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 60% en peso, de forma alternativa de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 50% y de forma alternativa de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 40%, en peso de la composición coadyuvante del aclarado.

15 En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado comprende de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 60% en peso de la composición de un tensioactivo no iónico poco espumante que tiene un punto de enturbiamiento por debajo de 30 °C. En otra realización no limitativa, el tensioactivo puede ser un tensioactivo no iónico de bajo punto de enturbiamiento seleccionado del grupo que consiste en C_{9/11}EO₈-ciclohexil acetal alquil no iónico protegido terminalmente, C₁₁EO₇-n-butil acetal, C_{9/11}EO₈-2-etilhexil acetal, C₁₁EO₈-piranilo, alcoxilado de alcohol y mezclas de los mismos.

20 En otra realización no limitativa, el LFNI puede incluir un polietoxilado de alcohol C₁₈, que tiene un grado de etoxilación de aproximadamente 8, SLF18® disponible en el mercado en Olin Corp™. Cualquier LFNI biodegradable que tenga las propiedades de punto de fusión analizadas anteriormente en la presente memoria y mezclas de los mismos.

Perfume

25 Se puede utilizar cualquier perfume adecuado en cualquier cantidad adecuada para elaborar la composición coadyuvante del aclarado. Los perfumes son útiles para mejorar los perfiles de olor de la sal metálica soluble en agua que contiene una composición coadyuvante del aclarado, así como durante el funcionamiento del lavavajillas automático.

30 Un perfume puede estar presente, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, de forma alternativa de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3%, y de forma alternativa de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 2% de una composición de perfume. Los perfumes adecuados utilizados en esta composición coadyuvante del aclarado se pueden clasificar como perfumes florales y no florales.

35 Las siguientes referencias divulgan una amplia variedad de perfumes de las patentes. US-3.983.079; US-4.105.573; US-n.º=1.219.436; US-4.339.356; US-4.515.705; US-4.714.562; US-4.740.327; US-4.933.101; US-5.061.393; US-5.066.419; US-5.154.842; US-5.232.613; US-5.500.154; US-5.670.475; US-6.143.707; y US-6.194.362.

Medio de soporte

40 Puede usarse cualquier medio de soporte adecuado en cualquier cantidad adecuada para preparar la composición coadyuvante del aclarado. Los medios de soporte adecuados incluyen tanto líquidos como sólidos. Se proporcionar varios ejemplos no limitativos de tipos de medios de soporte, a modo de explicación, y no como limitación. En un ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado se puede proporcionar en forma de un líquido acuoso en un recipiente. En otro ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado puede existir en forma sólida en un recipiente y el sólido se puede disolver con agua. En otro ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado se puede proporcionar en forma de una combinación de un líquido y un sólido que se puede diluir o disolver con agua. En una realización no limitativa, la forma de la composición coadyuvante del aclarado puede ser un polvo seco, gránulo o comprimido, producto encapsulado y combinaciones de los mismos.

50 Un medio de soporte adecuado puede ser agua, que puede ser agua destilada, desionizada o corriente. Se puede preferir el agua debido a su bajo coste, disponibilidad, seguridad y compatibilidad. En otras realizaciones no limitativas el medio de soporte puede ser agua corriente.

55 En una realización no limitativa en la que el medio de soporte puede ser acuoso, al menos parte del soporte acuoso puede purificarse aparte del tratamiento que recibe para convertirlo en agua corriente (es decir, el agua corriente puede tratarse posteriormente, por ejemplo, desionizarse o destilarse). En otra realización no limitativa más al menos parte del soporte puede ser agua dura que tiene una dureza de al menos 3,3 mM (Calcio:Magnesio = 3:1).

60 De forma opcional, además de agua, el vehículo puede contener un disolvente orgánico de bajo peso molecular que puede ser muy soluble en agua, p. ej., etanol, metanol, propanol, isopropanol y similares y mezclas de los mismos. Los alcoholes de bajo peso molecular pueden permitir que la superficie de vajilla y material de vidrio tratada seque más rápidamente. El disolvente soluble en agua de bajo peso molecular opcional también se puede utilizar a un nivel de hasta aproximadamente 50%, de forma típica de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 25%, de forma alternativa de aproximadamente 2% a aproximadamente 15%, de forma alternativa de aproximadamente 5% a aproximadamente 10%, en peso del medio portador adecuado.

65

Los factores a tener en cuenta cuando se combina un alto nivel de disolvente con el medio de soporte adecuado son olor, inflamabilidad, capacidad de dispersión e impacto ambiental.

5 Las composiciones coadyuvantes del aclarado pueden estar también en una “forma concentrada”, en tal caso, la composición líquida coadyuvante del aclarado concentrada de acuerdo con una realización no limitativa contendrá una menor cantidad de un medio de soporte adecuado, en comparación con las composiciones líquidas coadyuvantes del aclarado convencionales. Por ejemplo, el contenido de medio portador adecuado del sistema concentrado puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad de aproximadamente 30% a aproximadamente 99,99% en peso de la composición coadyuvante del aclarado. El contenido de dispersante de la composición
10 coadyuvante del aclarado del sistema concentrado puede, por ejemplo, estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10% en peso de la composición coadyuvante del aclarado.

Aglutinante

15 Las composiciones coadyuvantes del aclarado sólidas también pueden contener cualquier aglutinante adecuado en cualquier cantidad adecuada. El agente aglutinante de la composición coadyuvante del aclarado sólida mantiene unidos los componentes secos en una masa única. El agente aglutinante puede comprender cualquier material que sea relativamente muy fundible y que mantendrá la integridad del producto.

20 Los aglutinantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, materiales tales como tensioactivos no iónicos, polietilenglicoles, tensioactivos aniónicos, polímeros formadores de película, ácidos grasos y mezclas de los mismos, en las que el aglutinante no se funde por debajo de 40 °C, como se divulga en la Patente US-4.486.327, Murphy et al, expedida el 4 de diciembre de 1984. En algunas realizaciones, algunos aglutinantes incluyen fosfatos de metal alcalino, amidas grasas y combinaciones de los mismos.

25 Los aglutinantes adecuados, por ejemplo, se pueden incorporar de forma opcional a la composición coadyuvante del aclarado a un nivel de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 98%, de forma alternativa de aproximadamente 0,05% a 70%, de forma alternativa de aproximadamente 0,05% a 50%, de forma alternativa de aproximadamente 0,05% a 30%, de forma alternativa de aproximadamente 0,05% a 10% y de forma alternativa de 0,1% a 5%, en peso de la composición total. También pueden estar presentes materiales de carga en la composición coadyuvante del aclarado. Estos materiales pueden incluir sacarosa, ésteres de sacarosa, cloruros o sulfatos de metal alcalino en cantidades de 0,001% a 60%, y de forma alternativa de 5% a 30%, de la composición.
30

Hidrótopo

35 Se puede utilizar cualquier hidrótopo adecuado en cualquier cantidad adecuada para elaborar la composición coadyuvante del aclarado. Los hidrótopos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, bencenosulfonato de sodio, toluensulfonato de sodio, cumensulfonato de sodio y mezclas de los mismos.

40 Las siguientes referencias describen una amplia variedad de hidrótopos adecuados: US-6.130.194; US-5.942.485; US-5.478.503; US-5.478.502; US-6.482.786; US-6.218.345; US-6.191.083; US-6.162.778; US-6.152.152; US-5.540.865; US-5.342.549; US-4.966.724; US-4.438.024; y US-3.933.671.

Forma de producto

45 La composición coadyuvante del aclarado se puede utilizar en una variedad de formas de producto incluyendo, aunque no de forma limitativa, gel, sólido, granulado, polvo y combinaciones de los mismos. En una realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede formularse como un sólido para suministrar una sal metálica soluble en agua al aclarado sin excesiva precipitación. En otra realización no limitativa, la composición
50 coadyuvante del aclarado que comprende sal de cinc soluble en agua está en forma de un sólido que se puede concebir para retrasar la liberación de la sal de cinc soluble en agua hasta el ciclo de aclarado.

La composición coadyuvante del aclarado en cualquier forma física (p.ej. líquido, gel, sólido, granular, polvo, y combinaciones de los mismo) puede envasarse en una bolsa soluble en agua o dispersable en agua, y combinaciones de
55 los mismos, para suministrar la sal de cinc soluble en agua a la solución de aclarado. La composición coadyuvante del aclarado puede estar en forma de dosis unitaria que permite la liberación controlada (por ejemplo, la liberación retardada, sostenida, disparada o lenta) de la sal de cinc soluble en agua durante el ciclo de aclarado de un aparato lavavajillas.

Las bolsas solubles en agua de un único compartimento o de múltiples compartimentos pueden ser adecuadas para su uso. En el caso de los productos aditivos y de componentes múltiples, la composición coadyuvante del aclarado no necesita estar en la misma forma física. En otra realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado se puede formular en una bolsa de múltiples compartimentos de manera que se minimicen las interacciones negativas con otros componentes coadyuvantes del aclarado.
60

65 En otra realización, las composiciones coadyuvantes del aclarado adecuadas para usar se pueden administrar desde cualquier dispositivo adecuado, tal como frascos (frascos asistidos por bomba, frascos flexibles),

dispensadores de pasta, cápsulas, frascos de múltiples compartimentos, cápsulas de múltiples compartimentos, bolsas solubles en agua de un único compartimento o de compartimentos múltiples y combinaciones de los mismos.

En otra realización no limitativa, la composición coadyuvante del aclarado puede estar en forma de una dosis unitaria que permite la liberación controlada (por ejemplo, la liberación retardada, sostenida, disparada o lenta) de la sal de cinc soluble en agua durante el ciclo de aclarado de un aparato lavavajillas. En las formas de dosis unitaria, por ejemplo, la composición coadyuvante del aclarado puede ser un sólido, granulado, polvo, líquido, gel y combinaciones de los mismos y se puede proporcionar como una pastilla o puede estar contenida en una bolsa soluble en agua de un único compartimento o de compartimentos múltiples.

Método de uso

En una realización no limitativa, un método para aclarar material de vidrio limpio puede comprender aclarar el material de vidrio limpio en una máquina lavavajillas con una composición coadyuvante del aclarado que comprende: (a) al menos una sal de cinc soluble en agua, en donde dicha al menos una sal de cinc soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, formiato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc y mezclas de los mismos; (b) un ácido; (c) un tensioactivo no iónico; (d) un perfume; y (e) opcionalmente al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótopo, aglutinante, medio de soporte, principio activo antibacteriano, tinte y mezclas de los mismos. La composición coadyuvante del aclarado tiene un pH inferior a aproximadamente 5 medido a una concentración del 10% en una solución acuosa.

En otra realización no limitativa, se describe un método para aclarar material de vidrio limpio en donde el ácido permite que la sal de cinc soluble en agua se disuelva rápidamente en la solución de aclarado de un aparato lavavajillas de manera que se minimice la formación de precipitados insolubles sobre el material de vidrio.

La composición coadyuvante del aclarado descrita en los anteriores métodos puede estar presente en cualquier forma incluyendo, aunque no de forma limitativa, líquido, gel, sólido, granulado, polvo y combinaciones de las mismas. La composición coadyuvante del aclarado, por ejemplo, puede suministrar de aproximadamente 0,01 mM a aproximadamente 10 mM, de forma alternativa de aproximadamente 0,02 mM a aproximadamente 5 mM, de forma alternativa de aproximadamente 0,05 mM a aproximadamente 1 mM, y de forma alternativa de aproximadamente 0,05 mM a aproximadamente 0,5 mM de la sal de cinc soluble en agua en la solución de aclarado durante el ciclo de aclarado. La sal de cinc soluble en agua puede estar en forma de un polvo, cristal, partícula núcleo, agregado de partículas núcleo, glóbulo, aglomerado y mezclas de los mismos y, como tal, puede ser no quebradiza, soluble en agua o dispersable en agua o que se disuelva, disperse o funda en un intervalo de temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 50 °C.

Kit

En una realización no limitativa, un kit puede comprender (a) un envase, (b) instrucciones para su uso, y (c) una composición coadyuvante del aclarado adecuada para su uso en un lavavajillas automático que comprende (i) una sal de cinc soluble en agua en donde dicha al menos una sal de cinc soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, formiato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc y mezclas de los mismos; (ii) un ácido; (iii) un tensioactivo no iónico; (iv) perfume, y (v) opcionalmente al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótopo, aglutinante, medio de soporte, principio activo antibacteriano, tinte y mezclas de los mismos. La composición coadyuvante del aclarado, por ejemplo, puede suministrar de aproximadamente 0,01 mM a aproximadamente 10 mM, de forma alternativa de aproximadamente 0,02 mM a aproximadamente 5 mM, de forma alternativa de aproximadamente 0,05 mM a aproximadamente 1 mM, y de forma alternativa de aproximadamente 0,05 mM a aproximadamente 0,5 mM de la sal de cinc soluble en agua en la solución de aclarado durante el ciclo de aclarado. La sal de cinc soluble en agua puede estar en forma de un polvo, cristal, partícula núcleo, agregado de partículas núcleo, glóbulo, aglomerado y mezclas de los mismos y puede ser no quebradiza, soluble en agua o dispersable en agua o que se disuelva, disperse o funda en un intervalo de temperatura de aproximadamente =40 °C a aproximadamente 50 °C. La composición coadyuvante del aclarado puede ser un líquido, gel, sólido, granular, polvo, y combinaciones de los mismos, y puede proporcionarse como un comprimido o estar contenida en una bolsa soluble en agua de un único compartimento o de múltiples compartimentos.

Ejemplos

FÓRMULA	A	B	C	D	E	F
Tensioactivo no iónico	35,0.	35,0.	35,0.	35,0.	20,0.	Coadyuvante del aclarado Jet-Dry®
ZnCl ₂	4,0.	4,0.	-	-	5,0.	
Zn(NO ₃) ₂ *	-	-	5,6.	-	-	
Ácido	-	1,2.	1,56.	1,2.	-	
Agente quelante	-	-	-	-	20,0.	
Polímero dispersante	-	-	4,0.	-	-	
Perfume	0,12.	0,12.	0,12.	0,12.	-	

ES 2 286 513 T5

Sistema agua/hidrótopo	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	
pH al 10%	6,5.	2,6.	2,6.	2,8.	1,9.	
CAPACIDAD DE FORMACIÓN DE PELÍCULA						
Ensayo 1 (agua blanda) ¿hay cristales/película presentes sobre los vasos?	Sí	No	No	--	Sí	--
Ensayo 2 (dureza 0,30 g/l (21 gpg)) Calidad de la película (1-10, 10=mejor)	--	4,6E**	4,2E**	--		3,1.
Ensayo 3 (dureza 0,30 g/l (21 gpg)) Calidad de la película (1-10, 10=mejor)	--	4,7D***	--	3,4.	--	--
*Conformado in situ haciendo reaccionar ZnO y ácido nítrico. **E significa que la fórmula B o C tiene significativamente menos película que la fórmula E. ***D significa que la fórmula B tiene significativamente menos película que la fórmula D.						

Las fórmulas A, D, E y F son fórmulas de productos disponibles en el mercado y se proporcionan para comparar la capacidad de formación de película. La fórmula C es un ejemplo comparativo

5 Las mediciones de capacidad de formación de películas de las fórmulas de ensayo se obtienen utilizando un aparato lavavajillas GE500 y con el uso de CASCADE™ Pure Rinse Gel®, el gel líquido para lavavajillas automáticos comercial líder, como detergente de lavado principal con las dosificaciones recomendadas. Se añade una dosificación unitaria de 2 ml de cada fórmula coadyuvante del aclarado (A, B, C, D, E o F) al ciclo de aclarado final. Al final del ciclo de secado, se obtienen imágenes de los vasos para su inspección visual o evaluación estadística.

10 El ensayo 1 se realiza con agua blanda. Tanto la fórmula A (pH > 5) como la fórmula E (con 20% de agente quelante) presentan cristales visibles y formación de película sobre el material de vidrio, mientras que las fórmulas B y C no presentan cristales visibles ni formación de película sobre el material de vidrio.

15 El ensayo 2 se realiza en agua dura (0,30 g/l (21 gpg) relación Ca/Mg 3:1). Las fórmulas B y C contienen un compuesto de sal de cinc soluble en agua y/o un polímero dispersante y su capacidad es significativamente mejor que la de la fórmula F, Jet-Dry®, (es decir, hay significativamente menos película sobre el material de vidrio).

20 El ensayo 3 se realiza en agua dura (0,30 g/l (21 gpg) relación Ca/Mg 3:1). La fórmula B contiene un compuesto de sal de cinc soluble en agua y su capacidad es significativamente mejor (es decir, significativamente menos película) que la fórmula D sin el compuesto de cinc).

25 La anterior descripción se puede proporcionar para permitir que cualquier experto en la técnica elabore y use la invención y se puede proporcionar en el contexto de una aplicación particular y sus requisitos. Diversas modificaciones de las realizaciones serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica y los principios genéricos definidos en la presente memoria pueden ser aplicados a otras realizaciones y aplicaciones sin abandonar el ámbito de la invención. Las realizaciones posibles de esta invención no se limitan únicamente a las realizaciones mostradas. Así, dado que las siguientes realizaciones específicas tienen como fin únicamente ilustrar, pero en ningún modo limitar, la operación de la presente invención, la presente invención ha de ser considerada en su sentido más amplio conforme a los principios, características y nociones descritos en la presente memoria.

30 Debe entenderse que cada limitación numérica máxima dada a lo largo de toda esta memoria descriptiva debería incluir cada limitación numérica mínima, como si estas limitaciones numéricas mínimas estuvieran expresamente indicadas en la presente memoria. Cada limitación numérica mínima proporcionada a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada limitación numérica superior, como si dichas limitaciones numéricas superiores estuvieran expresamente escritas en la presente memoria. Cada intervalo numérico proporcionado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cada intervalo numérico más limitado que se encuentra dentro de dicho intervalo numérico más amplio, como si todos los citados intervalos numéricos más limitados estuviesen expresamente escritos en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Una composición coadyuvante del aclarado para reducir la corrosión del material de vidrio, caracterizada por que comprende:
- 5
- a) de 0,01% a 70% en peso de al menos una sal metálica soluble en agua en donde dicha al menos una sal metálica soluble en agua comprende cinc, y en donde dicha sal de cinc soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, formiato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc y mezclas de los mismos;
 - 10
 - b) de 0,01% a 25% en peso de un ácido;
 - c) de 0,01% a 60% en peso de un tensioactivo no iónico;
 - 15
 - d) un perfume
 - e) opcionalmente, al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótopo, aglutinante, medio de soporte, principio activo antibacteriano, tinte y mezclas de los mismos;
- 20 en donde dicha composición coadyuvante del aclarado tiene un pH inferior a 5 cuando se mide a una concentración del 10% en una solución acuosa;
- en donde la composición no contiene un agente quelante.
- 25 2. Una composición coadyuvante del aclarado según la reivindicación 1, en donde dicha composición coadyuvante del aclarado suministra de 0,01 mM a 10 mM de dicha al menos una sal metálica soluble en agua en la solución de aclarado.
- 30 3. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquier reivindicación anterior, en donde dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en sustancias orgánicas, inorgánicas y mezclas de las mismas.
4. Una composición coadyuvante del aclarado según cualquier reivindicación anterior, en donde dicho pH está en el intervalo de 1 a 4.
- 35 5. Una composición coadyuvante del aclarado según la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótopo, aglutinante, medio de soporte, principio activo antibacteriano, tinte y mezclas de los mismos.
- 40 6. Un método de aclarado del material de vidrio limpiado caracterizado por que comprende la etapa de aclarar dicho material de vidrio limpiado en un lavavajillas automático con una composición coadyuvante del aclarado que comprende:
- 45 a) de 0,01% a 70% en peso de al menos una sal metálica soluble en agua en donde dicha al menos una sal metálica soluble en agua comprende cinc, y en donde dicha sal de cinc soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, formiato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc y mezclas de los mismos;
 - b) de 0,01% a 25% en peso de un ácido;
 - 50
 - c) de 0,01% a 60% en peso de un tensioactivo no iónico;
 - d) un perfume
 - 55
 - e) opcionalmente, al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótopo, aglutinante, medio de soporte, principio activo antibacteriano, tinte y mezclas de los mismos;
- en donde dicha composición coadyuvante del aclarado tiene un pH inferior a 5 cuando se mide a una concentración del 10% en una solución acuosa;
- 60 en donde la composición no contiene un agente quelante.
7. Un método para reducir la corrosión de material de vidrio y la formación de películas en un proceso de lavavajillas automático, en donde dicho método se caracteriza por comprender la etapa de aclarar material de vidrio limpio con una composición coadyuvante del aclarado que comprende:
- 65

- 5
- a) de 0,01% a 70% en peso de al menos una sal metálica soluble en agua en donde dicha al menos una sal metálica soluble en agua comprende cinc, y en donde dicha sal de cinc soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, formiato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc y mezclas de los mismos;
- b) de 0,01% a 25% en peso de un ácido;
- c) de 0,01% a 60% en peso de un tensioactivo no iónico; y
- 10 d) al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótopo, aglutinante, perfume, medio de soporte, principio activo antibacteriano, tinte y mezclas de los mismos;
- en donde dicha composición coadyuvante del aclarado tiene un pH inferior a 5 cuando se mide a una concentración del 10% en una solución acuosa;
- 15 en donde dicha composición no contiene un agente quelante.
8. Un método según las reivindicaciones 6 o 7, en donde dicha composición comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótopo, aglutinante, medio de soporte, principio activo antibacteriano, tinte y mezclas de los mismos
- 20 9. Un método según las reivindicaciones 6 o 7, en donde se suministra de 0,01 mM a 10 mM de dicha al menos una sal metálica soluble en agua a la solución de aclarado de un aparato lavavajillas durante su funcionamiento.
- 25 10. Un kit de reducción de la corrosión del material de vidrio y la formación de películas en un proceso de lavavajillas automático, caracterizado por que comprende: (a) un envase, (b) instrucciones para su uso y (c) una composición coadyuvante del aclarado adecuada para su uso en un lavavajillas automático que comprende (i) una sal metálica soluble en agua en donde dicha al menos una sal metálica soluble en agua comprende cinc, y en donde dicha sal de cinc soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en acetato de cinc, cloruro de cinc, gluconato de cinc, formiato de cinc, malato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc y mezclas de los mismos; (ii) un ácido; (iii) un tensioactivo no iónico; (iv) al menos uno de los siguientes: un perfume; y (v) opcionalmente, al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en hidrótopo, aglutinante, medio de soporte, principio activo antibacteriano, tinte y mezclas de los mismos; en donde la composición no contiene un agente quelante.
- 30

FIGURA 1

Perfiles de mordedura de vidrio

