



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 785**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C03C 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04795686 .7**

86 Fecha de presentación : **18.10.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1673428**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2006**

54

Título: **Agentes de protección contra la corrosión para tratar superficies de material de vidrio.**

30

Prioridad: **16.10.2003 US 511756 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73

Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

72

Inventor/es: **Berger, Patricia, Sara;**
Song, Brian, Xiaoqing;
Schwartz, James, Robert y
Corkery, Robert, William

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 287 785 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

Agentes de protección contra la corrosión para tratar superficies de material de vidrio.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a agentes de protección contra la corrosión para tratar superficies de material de vidrio, por ejemplo platos y vasos, especialmente a agentes de protección contra la corrosión que comprenden materiales que contienen cinc. También se proporcionan sistemas y composiciones de tratamiento según la invención que incorporan estos agentes de protección contra la corrosión.

Antecedentes

Los detergentes para lavavajillas constituyen una clase diferente generalmente reconocida de composiciones de detergentes cuyo objetivo puede incluir disgregar y eliminar la suciedad de alimentos; inhibir la formación de espuma; favorecer la humectación de artículos de lavado para minimizar o eliminar la formación de manchas y películas visibles; eliminar manchas como las causadas por bebidas tales como café y té o por verduras tales como las manchas carotenoides; evitar una acumulación de películas de suciedad sobre las superficies de los artículos lavados y reducir el deslustre de cuberterías sin prácticamente morder o corroer o dañar de otra manera las superficies de vasos o platos. Desde hace tiempo se conoce el problema de la corrosión de las superficies del material de vidrio durante el ciclo del proceso de lavado en lavavajillas. Actualmente se cree que el problema es el resultado de dos fenómenos separados: por un lado, el elevado pH necesario para limpiar produce la hidrólisis de la sílice. Esta sílice o silicato disuelto (junto con los silicatos añadidos intencionadamente para evitar la corrosión de la cerámica y el metal) se deposita sobre la superficie del material de vidrio produciendo iridiscencia y turbidez. Por otro lado, los aditivos reforzantes de la detergencia producen una corrosión. Los aditivos reforzantes de la detergencia quelan iones de metal en las superficies de material de vidrio, produciendo una lixiviación de iones de metal y dando lugar a un vidrio menos duradero y químicamente menos resistente. Después de varios lavados en un lavavajillas, ambos fenómenos pueden producir daños significativos de corrosión en las superficies de material de vidrio, tales como turbidez, arañazos y vetas que causan una insatisfacción en el consumidor.

La mayoría de los consumidores están de acuerdo en que la corrosión de las superficies de material de vidrio, causada por el uso del lavavajillas (ADW), es una de sus necesidades más graves no satisfechas. Un método para reducir la corrosión de las superficies de material de vidrio es proporcionar agentes de protección contra la corrosión que comprenden sales de metal solubles en agua (tales como sales clorato, sulfato o acetato de cinc) para proporcionar cierta protección a las superficies de material de vidrio. Otro método es reducir la formación de precipitados, causados por la introducción de sales de cinc solubles en entornos de pH elevado, pulverizando una solución de la sal de cinc soluble en agua sobre partículas de polifosfato granuladas. Otro método es combinar el cinc soluble y un quelante. Otro método es utilizar sal de cinc insoluble para controlar la liberación de iones Zn^{2+} en el aclarado y evitar la formación de películas. Otro método es proporcionar una composición de lavavajillas con una mezcla de disilicato y metasilicato. Otro método es proporcionar un aditivo a una composición de lavavajillas, tal como un copolímero de un silicato organomineral obtenido por condensación y polimerización de un disilicato de metal alcalino y un silicato de metal alcalino. Otro método es proporcionar un silicato de metal alcalino parcialmente sustituido con calcio, magnesio, estroncio o cerio como un contraión. Otro método es utilizar sales de metal, especialmente de aluminio, en donde la sal de metal es secuestrada para formar un complejo de sal de metal-secuestrante, tal como un complejo de aluminio (III)-secuestrante. En otro método se utiliza una sal de aluminio de rápida disolución, pero esta sal de aluminio es combinada con más de aproximadamente 10% en peso de silicato en productos de elevada alcalinidad.

Por tanto, aunque existen muchos métodos disponibles, existe todavía la necesidad de desarrollar agentes de protección contra la corrosión alternativos para tratar superficies de material de vidrio de manera que se obtengan unas ventajas significativas de cuidado del vidrio y se reduzca el problema de corrosión de las superficies de material de vidrio.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a agentes de protección contra la corrosión domésticos, institucionales, industriales y/o comerciales, especialmente a ciertos materiales que contienen cinc, tales como, materiales que contienen cinc en forma de partículas (PZCM) y materiales laminados que contienen cinc (ZCLM), para tratar las superficies de material de vidrio. Los agentes de protección contra la corrosión pueden utilizarse solos o junto con composiciones detergentes, o como parte de un sistema de tratamiento y/o como parte de una composición de la invención para reducir la corrosión de las superficies de material de vidrio durante los procesos de lavado en lavavajillas.

De acuerdo con un aspecto, se proporciona un agente de protección contra la corrosión para tratar superficies de material de vidrio. El agente de protección contra la corrosión comprende: (a) una cantidad eficaz de ciertos materiales que contienen cinc, tales como PZCMs y ZCLMs; y (b) opcionalmente un ingrediente adyuvante.

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona un sistema de tratamiento. Un agente de protección contra la corrosión que comprende una cantidad eficaz de ciertos materiales que contienen cinc, tales como PZCMs y ZCLMs, puede formar parte del sistema de tratamiento para reducir la corrosión de las superficies de material de vidrio en un lavava-

jillas. De acuerdo con otro aspecto, se proporciona una composición de la invención. La composición de la invención comprende una solución de lavado que comprende un agente de protección contra la corrosión que comprende ciertos materiales que contienen cinc, tales como PZCMs y ZCLMs.

5 Descripción de los dibujos

La Fig. 1 representa la estructura de un material laminado que contiene cinc.

La Fig. 2 representa una comparación de la resistencia de la superficie del material de vidrio utilizando reflexión especular IR.

Descripción detallada

Se ha descubierto sorprendentemente que el material de vidrio en el lavavajillas puede ser protegido poniendo en contacto las superficies del material de vidrio con agentes de protección contra la corrosión que contienen ciertos materiales que contienen cinc, tales como materiales que contienen cinc en forma de partículas (PZCMs) y materiales laminados que contienen cinc (ZCLMs). Esto es especialmente cierto en las condiciones de agua blanda en donde los agentes quelantes y los aditivos reforzantes de la detergencia pueden dañar al material de vidrio al quelar iones de metal de la propia estructura del vidrio. Por tanto, incluso en estos entornos duros de ADW, puede reducirse el daño al vidrio por la corrosión superficial mediante el uso de ZCLMs en composiciones detergentes de ADW sin que se produzcan los efectos negativos asociados al uso de sales de metal, tales como: (a) mayor coste de fabricación; (b) necesidad de mayores niveles de sal en la fórmula debido a una deficiente solubilidad del material insoluble; (c) dilución de las composiciones detergentes en gel mediante la interacción de los iones de metal, por ejemplo iones Al^{3+} e iones Zn^{2+} , con el material espesante; o (d) reducción de la capacidad limpiadora de manchas de té al interferir con el blanqueador durante todo el ciclo de lavado.

También se ha descubierto de forma sorprendente que la ventaja de cuidado del vidrio del ZCLM resulta significativamente potenciada cuando el ZCLM es dispersado antes de su adición o durante el proceso de fabricación del agente de protección contra la corrosión. El hecho de conseguir una buena dispersión de las partículas de ZCLM en el agente de protección contra la corrosión reduce significativamente la aglomeración de las partículas de ZCLM en la solución de lavado.

Puede utilizarse cualquier agente de protección contra la corrosión adecuado, solo o junto con una composición de la invención (tal como la solución de lavado) y/o como parte de un sistema de tratamiento que comprende un kit que tiene una cantidad eficaz de ciertos materiales que contienen cinc, tales como PZCMs y ZCLMs. La expresión "cantidad eficaz" en la presente memoria significa una cantidad que es suficiente, en las condiciones de ensayo comparativas descritas en la presente memoria, para reducir los daños por corrosión en la superficie del material de vidrio durante el lavado del material de vidrio tratado.

40 *Materiales que contienen cinc en forma de partículas (PZCMs)*

Los materiales que contienen cinc en forma de partículas (PZCMs) permanecen en su mayor parte insolubles dentro de las composiciones formuladas. Ejemplos de PZCMs útiles en ciertas realizaciones no limitativas pueden incluir los siguientes:

Materiales inorgánicos: aluminato de cinc, carbonato de cinc, óxido de cinc y materiales que contienen óxido de cinc (es decir, calamina), fosfatos de cinc (es decir, ortofosfato y pirofosfato), seleniuro de cinc, sulfuro de cinc, silicatos de cinc (es decir, ortosilicatos y metasilicatos de cinc), silicofluoruro de cinc, borato de cinc, hidróxido e hidroxisulfato de cinc, materiales laminados que contienen cinc, y combinaciones de los mismos.

Materiales / minerales metálicos y otros minerales naturales que contienen cinc: esfalerita (blenda de cinc), wurtzita, smithsonita, franklinita, cincita, willemita, troostita, hemimorfita, y combinaciones de las mismas.

Sales orgánicas: sales de ácido graso de cinc (es decir, caproato, laurato, oleato, estearato, etc.), sales de cinc de ácidos alquilsulfónicos, naftenato de cinc, tartrato de cinc, tanato de cinc, fitato de cinc, monoglicerolato de cinc, alantoinato de cinc, urato de cinc, sales de aminoácido de cinc (es decir, metionato, fenilalanato, triptofanato, cisteinato, etc), y combinaciones de los mismos.

Sales poliméricas: policarboxilatos de cinc (es decir, poliacrilato), polisulfato de cinc, y combinaciones de los mismos.

Formas físicamente adsorbidas: resinas de intercambio iónico con carga de cinc, cinc adsorbido en superficies de partículas, partículas compuestas en las que se incorporan sales de cinc (es decir, como morfologías de núcleo/envoltura o agregado), y combinaciones de los mismos.

Sales de cinc: oxalato de cinc, tannato de cinc, tartrato de cinc, citrato de cinc, óxido de cinc, carbonato de cinc, hidróxido de cinc, oleato de cinc, fosfato de cinc, silicato de cinc, estearato de cinc, sulfuro de cinc, undecilato de cinc y similares, y combinaciones de los mismos.

ES 2 287 785 T3

Las fuentes de óxido de cinc comerciales incluyen Z-Cote y Z-Cote HPI (BASF), y USP I y USP II (Zinc Corporation of America).

Propiedades físicas de las partículas de PZCM

Muchas ventajas del uso de PZCMs en los agentes de protección contra la corrosión requieren que el ion Zn^{2+} esté químicamente disponible sin ser soluble. Esto se denomina "labilidad del cinc". Ciertas propiedades físicas de los PZCMs pueden afectar a la labilidad del cinc. Nosotros hemos desarrollado agentes de protección contra la corrosión más eficaces basados en la optimización de la labilidad del cinc en los PZCMs.

Algunas propiedades físicas de los PZCMs que pueden afectar a la labilidad del cinc pueden incluir, aunque no de forma limitativa: cristalinidad, superficie y morfología de las partículas, y combinaciones de las mismas. Otras propiedades físicas de los PZCMs que también pueden afectar a la labilidad del cinc de los PZCMs incluyen, aunque no de forma limitativa: densidad aparente, carga superficial, índice de refracción, nivel de pureza, y combinaciones de los mismos.

Cristalinidad

Un PZCM que tiene una estructura menos cristalina puede tener una mayor labilidad relativa del cinc. Se pueden medir las imperfecciones del cristal o la integridad cristalina de una partícula mediante la anchura integral a la mitad de altura (FWHM) de reflexiones de un patrón de difracción por rayos X (XRD). Sin pretender imponer ninguna teoría, se postula que cuanto mayor es el valor FWHM, menor es el nivel de cristalinidad de un PZCM. La labilidad del cinc parece aumentar cuando se reduce la cristalinidad. Puede utilizarse cualquier cristalinidad del PZCM adecuada. Por ejemplo, los valores de cristalinidad adecuados pueden oscilar de aproximadamente 0,01 a 1,00, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,00, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,90, o de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,90, y de forma alternativa, de aproximadamente 0,40 a aproximadamente 0,86, unidades FWHM a un pico de reflexión de 200 ($\sim 13^\circ 2\theta$, 6,9 Å).

Tamaño de partículas

Las partículas de PZCM en el agente de protección contra la corrosión pueden tener cualquier tamaño de partículas promedio adecuado. En cierta realización no limitativa, se ha descubierto que la reducción del tamaño de partículas es directamente proporcional al aumento de la labilidad relativa del cinc (%). Los tamaños de partículas promedio adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: un intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 micrómetros, o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 50 micrómetros, o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 30 micrómetros, o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 20 micrómetros, o de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 10 micrómetros, y de forma alternativa, de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 10 micrómetros. En otra realización no limitativa, el PZCM puede tener un tamaño de partículas promedio de menos de aproximadamente 15 micrómetros, o de menos de aproximadamente 10 micrómetros, y de forma alternativa de menos de aproximadamente 5 micrómetros.

Distribución de tamaño de partículas

Puede utilizarse cualquier distribución de tamaño de partículas del PZCM adecuada. Las distribuciones de tamaño de partículas del PZCM adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa: un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 150 micrómetros, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 micrómetros, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 50 micrómetros, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 30 micrómetros, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 20 micrómetros, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 micrómetros, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 1 micrómetro, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 500 nm, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 50 nm, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 30 nm, o de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 20 nm, y de forma alternativa, de aproximadamente 1 nm o menos, a aproximadamente 10 nm.

Materiales laminados que contienen cinc (ZCLMs)

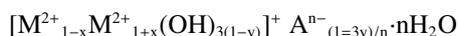
Como ya se ha definido anteriormente, los ZCLMs son una subclase de los PZCMs. Las estructuras laminadas son aquellas en las que el crecimiento cristalino se produce principalmente en dos dimensiones. De forma convencional las estructuras de capa se describen no sólo como aquellas en las que todos los átomos son incorporados en capas bien definidas sino también como aquellas en las que entre las capas existen iones o moléculas, denominados iones de intercapa (A.F. Wells "Structural Inorganic Chemistry" Clarendon Press, 1975). Por ejemplo, los ZCLMs puede tener iones Zn^{2+} incorporados en las capas y/o como componentes más lábiles de los iones de intercapa.

Muchos ZCLMs existen de forma natural como minerales. Ejemplos comunes incluyen hidrocincita (hidroxicarbonato de cinc), carbonato de cinc básico, aurichalcita (hidroxicarbonato de cinc y cobre), rosasita (hidroxicarbonato de cobre y cinc) y muchos minerales relacionados que contienen cinc. Los ZCLMs naturales también pueden existir cuando los tipos de capa aniónica tales como los minerales arcillosos (por ejemplo, filosilicatos) contienen iones de intercapa de cinc con intercambio iónico. Otros ZCLMs adecuados incluyen los siguientes: hidroxiacetato de cinc, hidroxloruro de cinc, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, sales dobles hidro-

ES 2 287 785 T3

xiladas, y mezclas de los mismos. Los ZCLMs naturales también pueden ser obtenidos por síntesis o ser formados in situ en una composición o durante un proceso de producción.

Las sales dobles hidroxiladas puede estar representadas por la fórmula general:



donde los dos iones de metal pueden ser diferentes; si son iguales y están representados por cinc, la fórmula se simplifica a $[\text{Zn}_{1+x}(\text{OH})_2]^{2x+} 2x A^{-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ver Morioka, H., Tagaya, H., Karasu, M, Kadokawa, J, Chiba, K *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4211-6). Esta última fórmula (con $x=0,4$) representa materiales comunes tales como hidroxidocloruro de cinc e hidroxinitrato de cinc. Estos también están relacionados con la hidrocincita cuando un anión divalente sustituye al anión monovalente.

Las fuentes de carbonato de cinc comerciales incluyen carbonato básico de cinc (Cater Chemicals: Bensenville, IL, EE.UU.), carbonato de cinc (Shepherd Chemicals: Norwood, OH, EE.UU.), carbonato de cinc (CPS Union Corp.: Nueva York, NY, EE.UU.), carbonato de cinc (Elementis Pigments: Durham, RU), y carbonato de cinc AC (Bruggemann Chemical: Newtown Square, PA, EE.UU.).

Los tipos de ZCLMs antes mencionados representan ejemplos relativamente comunes de la categoría general y no pretenden ser limitativos del ámbito más amplio de materiales abarcados por esta definición.

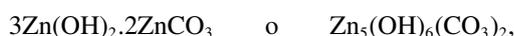
Puede utilizarse cualquier ZCLM adecuado en cualquier cantidad adecuada. Las cantidades adecuadas de un ZCLM incluyen, aunque no de forma limitativa: un intervalo: de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 20%, o de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10%, o de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 7%, y de forma alternativa, de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, en peso de la composición.

Mecanismo de refuerzo de la red cristalina del ZCLM

Se sabe bien que el vidrio de sílice es una red tridimensional (3D) continua de Si-O con esquinas compartidas que no presentan simetría tetrahédrica ni periodicidad (ver W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. 54, 3841, 1932). Los iones Si^{4+} son iones conformadores de red. En el vértice de cada tetraedro, y compartido entre dos tetrahedros, se encuentra un átomo de oxígeno, conocido como oxígeno de puente de unión.

Las propiedades mecánicas de la superficie de vidrio, tales como resistencia química, estabilidad térmica y durabilidad, pueden depender de la propia estructura de la superficie del material de vidrio. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que cuando algunas posiciones de conformación de red están ocupadas por compuestos de cinc o iones Zn^{2+} , mejoran las propiedades mecánicas de la estructura de la superficie del material de vidrio (ver G. Calas y col. C. R. Chimie 5 2002, 831-843).

La Figura 1 ilustra una estructura laminada que contiene cinc con un crecimiento cristalino que se produce principalmente en dos dimensiones. Los iones Zn^{2+} son incorporados en las capas y/o como componentes más lábiles de los iones de intercapa. Por ejemplo, los ZCLMs, tales como el hidroxicarbonato de cinc (ZCH) sintético o la hidrocincita (HZ) natural, pueden tener la fórmula:



y consisten en iones Zn^{2+} que forman capas de hidróxido de tipo brucita con algunos huecos octahédricos, como se muestra en la Fig. 1. Algunos de los iones Zn^{2+} están situados justo por encima y por debajo de los sitios libres fuera de las capas de hidróxido en una coordinación tetrahédrica (Td). Los aniones entre las capas están débilmente unidos a los iones Zn^{2+} Td completando la coordinación Td. En la solución de lavado, una composición detergente de ADW con iones Zn^{2+} Td lábiles es estable al pH alcalino típico.

Si un ZCLM está presente en el agua de lavado, la carga catiónica en las capas de hidróxido de tipo brucita representa la fuerza que impulsa la interacción con la superficie de vidrio con carga negativa. Esto conlleva una deposición eficiente de los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} sobre la superficie de vidrio de manera que se requiere un nivel muy bajo de ZCLMs para proporcionar una ventaja. Una vez que las capas de hidróxido de tipo brucita se colocan en contacto con el vidrio, los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} pueden fácilmente depositarse sobre el vidrio y llenar los espacios creados por la lixiviación del ion de metal y la hidrólisis de la sílice que habitualmente se producen en los productos de ADW. Por tanto, los nuevos compuestos de cinc o iones Zn^{2+} , introducidos como formadores de red de vidrio, refuerzan el vidrio e impiden la corrosión del vidrio durante los lavados posteriores.

Agentes de protección contra la corrosión y composiciones de la invención

Al menos cierta protección contra la corrosión de las superficies de material de vidrio es proporcionada a las superficies de material de vidrio cuando estas son tratadas con el agente de protección contra la corrosión durante al menos parte del ciclo de lavado. En una realización no limitativa, un agente de protección contra la corrosión comprende una

ES 2 287 785 T3

cantidad eficaz de un ZCLM, de manera que cuando el ZCLM se coloca en contacto con la superficie del material de vidrio, una cantidad de compuestos de cinc o de iones Zn^{2+} es depositada sobre y/o dentro de las imperfecciones o huecos de las superficies del material de vidrio. Por ejemplo, la superficie del material de vidrio tratada puede tener compuestos de cinc o iones Zn^{2+} presentes desde aproximadamente 1 nm a aproximadamente 1 micrómetro, o desde aproximadamente 1 nm a aproximadamente 500 nm, o desde aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm, o desde aproximadamente 1 nm a aproximadamente 50 nm, o desde aproximadamente 1 nm a aproximadamente 20 nm, y de forma alternativa, desde aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 nm, por encima y/o por debajo de la superficie del material de vidrio tratada.

En otra realización no limitativa, una composición de la invención comprende una solución de lavado que comprende un agente de protección contra la corrosión que comprende una cantidad eficaz de un ZCLM, en un lavavajillas durante al menos una parte del ciclo de lavado, en donde de aproximadamente 0,0001 ppm a aproximadamente 100 ppm, o de aproximadamente 0,001 ppm a aproximadamente 50 ppm, o de aproximadamente 0,01 ppm a aproximadamente 30 ppm, y de forma alternativa, de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 10 ppm, de un ZCLM puede estar presente en la solución de lavado.

Puede utilizarse cualquier pH adecuado en un agente de protección contra la corrosión acuoso que contiene un ZCLM. En ciertas realizaciones, un valor pH adecuado puede ser cualquiera dentro del intervalo de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 14. Por ejemplo, ciertas realizaciones del agente de protección contra la corrosión tienen un pH mayor o igual a aproximadamente 6,5, o mayor o igual a aproximadamente 7, o mayor o igual a aproximadamente 9, y de forma alternativa, mayor o igual a aproximadamente 10,0.

Ingredientes adyuvantes

Puede utilizarse cualquier ingrediente adyuvante adecuado en cualquier cantidad o forma adecuada. Por ejemplo, puede utilizarse una sustancia activa y/o una sustancia activa coadyuvante del aclarado, adyuvante y/o aditivo detergente junto con un ZCLM para formar un agente de protección contra la corrosión compuesto. Los ingredientes adyuvantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, agentes limpiadores, tensioactivo (por ejemplo, aniónico, catiónico, no iónico, anfótero, de ion híbrido, y mezclas de los mismos), mezcla de agente quelante/secuestrante, sistema blanqueador (por ejemplo, agente blanqueante clorado, blanqueador liberador de oxígeno, activador del blanqueador, catalizador del blanqueador, y mezclas de los mismos), enzima (por ejemplo, una proteasa, lipasa, amilasa, y mezclas de las mismas), fuente de alcalinidad, agente suavizante del agua, modificador de la solubilidad secundario, espesante, ácido, polímero para la liberación de la suciedad, polímero dispersante, espesantes, hidrótrofo, aglutinante, medio de vehículo, sustancia activa antibacteriana, carga detergente, abrasivo, supresor de las jabonaduras, desespumante, inhibidor de redeposición, agente o sistema umbral, agente mejorador de la estética (es decir, tinte, colorantes, perfume, etc.), aceite, disolvente, y mezclas de los mismos.

Polímero dispersante

Puede utilizarse cualquier polímero dispersante adecuado en cualquier cantidad adecuada. Los ácidos monoméricos insaturados que pueden ser polimerizados para formar polímeros dispersantes adecuados (por ejemplo homopolímeros, copolímeros o terpolímeros) incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metileno malónico. La presencia de segmentos monoméricos que no contienen radicales carboxilato tales como éter metilvinílico, estireno, etileno, etc. puede ser adecuada siempre que estos segmentos no constituyan más de aproximadamente 50% en peso del polímero dispersante. Los polímeros dispersantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, los descritos en US-3.308.067; US-3.308.067; y US-4.379.080.

También se pueden utilizar en los agentes de protección contra la corrosión formas prácticamente no neutralizadas del polímero. El peso molecular del polímero puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 500.000 o de forma alternativa de aproximadamente 1000 a aproximadamente 250.000. También pueden utilizarse copolímeros de acrilamida y acrilato que tienen un peso molecular de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 100.000, o de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 20.000, y un contenido de acrilamida de menos de aproximadamente 50%, y de forma alternativa, de menos de aproximadamente 20%, en peso del polímero dispersante. El polímero dispersante puede tener un peso molecular de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 20.000 y un contenido de acrilamida de aproximadamente 0% a aproximadamente 15%, en peso del polímero. Los copolímeros de poliácido modificado adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, los copolímeros de bajo peso molecular de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados descritos en US-4.530.766, US-5.084.535; y EP 0.066.915.

Otros polímeros dispersantes adecuados incluyen polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular de aproximadamente 950 a aproximadamente 30.000, que pueden obtenerse de Dow Chemical Company of Midland, Michigan. Estos compuestos que, por ejemplo, tienen un punto de fusión dentro del intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C puede obtenerse con un peso molecular de 1450, 3400, 4500, 6000, 7400, 9500 y 20.000. Estos compuestos se forman por polimerización de etilenglicol o propilenglicol con el número necesario de moles de óxido de etileno o propileno para proporcionar el peso molecular y el punto de fusión deseados en los etilenglicol y polipropilenglicol respectivos. Los polietilenglicoles, polipropilenglicoles y los glicoles mixtos se mencionan con la fórmula:

ES 2 287 785 T3



en donde m, n y o son números enteros que cumplen los requisitos de peso molecular y temperatura antes mencionados.

5 Los polímeros dispersantes adecuados también incluyen los poliaspartatos, polisacáridos carboxilados, especialmente almidones, celulosas y alginatos, descritos en US-3.723.322; los ésteres de dextrina de ácidos policarboxílicos descritos en US-3.929.107; los hidroxialquiléteres de almidón, ésteres de almidón, almidones oxidados, dextrinas y almidones hidrolizados descritos en US-3.803.285; los almidones carboxilados descritos en US-3.629.121; y los
10 almidones de dextrina descritos en US-4.141.841. Los polímeros dispersantes de celulosa adecuados, descritos anteriormente, incluyen, aunque no de forma limitativa: ésteres de sulfato de celulosa (por ejemplo, acetato sulfato de celulosa, sulfato de celulosa, sulfato de hidroxietilcelulosa, sulfato de metilcelulosa, sulfato de hidroxipropilcelulosa, y mezclas de los mismos), sulfato sódico de celulosa, carboximetilcelulosa, y mezclas de los mismos.

15 En ciertas realizaciones, un polímero dispersante puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 25%, o de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20%, y de forma alternativa, de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 7%, en peso de la composición.

Medio de vehículo

20 Puede utilizarse cualquier medio de vehículo adecuado en cualquier cantidad adecuada y en cualquier forma adecuada. Los medios de vehículo adecuados incluyen líquidos y sólidos dependiendo de la forma del agente de protección contra la corrosión deseada. Un medio de vehículo sólido puede utilizarse en polvos, gránulos, pastillas, productos en-capsulados secos, y combinaciones de los mismos. Los medios de vehículo sólidos adecuados incluyen, aunque no
25 de forma limitativa, medios de vehículo que son sólidos no activos a temperatura ambiente. Por ejemplo, puede utilizarse cualquier polímero orgánico adecuado tal como polietilenglicol (PEG). En ciertas realizaciones, el medio de vehículo sólido puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 20%, o de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10%, y de forma alternativa, de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, en peso de la composición.

30 Los medios de vehículo líquidos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: agua (destilada, desionizada o corriente), disolventes, y mezclas de los mismos. El medio de vehículo líquido puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 90%, o de aproximadamente 20% a aproximadamente 80%, y de forma alternativa, de aproximadamente 30% a aproximadamente 70%, en peso de la composición acuosa. El
35 medio de vehículo líquido, sin embargo, también puede contener otros materiales que son líquidos o que se disuelven en el medio de vehículo líquido a temperatura ambiente y que también pueden tener alguna otra función además de la de vehículo. Estos materiales incluyen, aunque no de forma limitativa: dispersantes, hidrótrofos, y mezclas de los mismos.

40 El agente de protección contra la corrosión puede ser proporcionado en un sistema "concentrado". Por ejemplo, una composición líquida concentrada puede contener una cantidad de un medio de vehículo adecuado inferior a la de una composición líquida convencional. El contenido de medio de vehículo adecuado del sistema concentrado puede ser en una cantidad de aproximadamente 30% a aproximadamente 99,99% en peso de la composición concentrada. El contenido de dispersante del sistema concentrado puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,001%
45 a aproximadamente 10% en peso de la composición concentrada.

Forma del producto

50 Puede utilizarse cualquier forma de producto adecuada. Las formas de producto adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa: sólidos, gránulos, polvos, líquidos, geles, pastas, semi-sólidos, pastillas, bolsas solubles en agua, y combinaciones de los mismos. El agente de protección contra la corrosión también puede ser envasado en cualquier forma adecuada, por ejemplo, como parte de un sistema de tratamiento que comprende un kit que puede comprender
55 (a) un embalaje; (b) una cantidad eficaz de un material laminado que contiene cinc; (c) opcionalmente, un ingrediente adyuvante; e (d) instrucciones para utilizar el agente de protección contra la corrosión y reducir la corrosión de superficies de material de vidrio. El agente de protección contra la corrosión, como parte del sistema de tratamiento, puede ser formulado en una bolsa soluble en agua monocompartmento y/o multicompartimento para reducir las interacciones negativas con otros componentes.

60 El agente de protección contra la corrosión adecuado para su uso en la presente invención puede ser dispensado desde cualquier dispositivo adecuado, incluyendo de forma no excluyente: cestas o copas, frascos (frascos asistidos por bombas, frascos flexibles, etc.), bombas mecánicas, frascos multicompartimento, cápsulas, cápsulas multicompartimento, dispensadores de pasta, y bolsas solubles en agua monocompartmento y multicompartimento, dispensadores de pasta, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, puede utilizarse una pastilla multifase, una bolsa soluble en agua o dispersable en agua, y combinaciones de las mismas, para proporcionar el agente de protección contra la corrosión a cualquier solución o sustrato adecuados. Las soluciones y los sustratos adecuados incluyen, aunque no de forma
65 limitativa: agua caliente y/o fría, solución de lavado y/o aclarado, superficies duras, y combinaciones de los mismos. El producto multifase puede estar contenido en una bolsa soluble en agua monocompartmento o multicompartimento. En ciertas realizaciones, un agente de protección contra la corrosión puede comprender una dosis unitaria que per-

ES 2 287 785 T3

mite una liberación controlada (por ejemplo una liberación retardada, sostenida, activada o lenta). La dosis unitaria puede ser proporcionada en cualquier forma adecuada, incluyendo de forma no excluyente: pastillas, bolsas solubles en agua monocompartimento y multicompartimento, y combinaciones de las mismas. Por ejemplo, el agente de protección contra la corrosión puede ser proporcionado como una dosis unitaria en forma de un producto multifase que comprende un sólido (tal como un gránulo o pastilla) y un líquido y/o gel proporcionado por separado en una bolsa multicompartimento soluble en agua.

Proceso de fabricación

Puede utilizarse cualquier proceso adecuado que tenga cualquier número de etapas de proceso adecuadas para fabricar los agentes de protección contra la corrosión descritos en la presente memoria en cualquier forma adecuada (por ejemplo sólidos, líquido, geles). El agente de protección contra la corrosión puede ser formulado con cualquier cantidad adecuada de ZCLM en cualquier forma adecuada solo o junto con un ingrediente adyuvante. El ZCLM puede ser no quebradizo, soluble en agua o dispersable en agua y/o puede disolverse, dispersarse y/o fundirse en un intervalo de temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C. El agente de protección contra la corrosión puede ser fabricado en forma de un polvo, gránulo, cristal, partícula de núcleo, agregado de partículas de núcleo, aglomerado, partícula, escama, extruido, pellet, o como un compuesto (por ejemplo en forma de una partícula, escama, extruido o pellet compuesto), y combinaciones de los mismos.

Un agente de protección contra la corrosión compuesto en forma de partícula, pellet, escama y/o extruido compuesto puede ser realizado por separado mezclando partículas de ZCLM de partida en forma de polvo con el ingrediente adyuvante deseado (tal como tensioactivo, polímero dispersante y/o medio de vehículo) en cualquier orden. El uso del agente de protección contra la corrosión compuesto tiende a reducir la segregación. Por tanto, la tendencia del agente de protección contra la corrosión a sedimentarse o aglomerarse en el producto final es menor. Además, se observa una mejora de la dispersión de las partículas de ZCLM en la solución de lavado cuando se suministra el agente de protección contra la corrosión compuesto durante el ciclo de lavado. También se ha observado que si se suministra una mayor dispersión de las partículas de ZCLM a la solución de lavado, se produce una significativa mejora del rendimiento de protección contra la corrosión de las superficies de vidrio con respecto al uso del agente de protección contra la corrosión que comprende partículas de ZCLM de partida, a igual nivel, pero sin incorporar un ingrediente adyuvante.

Cuando el agente de protección contra la corrosión compuesto antes mencionado comprende uno o más componentes de vehículo, el (los) componente(s) de vehículo pueden ser calentados por encima de su punto de fusión antes de añadir los componentes deseados (tales como por ejemplo, un ZCLM y/o un ingrediente adyuvante). Los componentes de vehículo adecuados para preparar una masa fundida solidificada son de forma típica componentes no activos que pueden ser calentados por encima del punto de fusión para formar un líquido y después enfriados para formar una matriz intermolecular que pueda atrapar de forma eficaz los componentes deseados.

El agente de protección contra la corrosión también puede ser incorporado en polvos, gránulos, pastillas y/o sólidos colocados en formulaciones de bolsa soluble en agua pulverizando un agente de protección contra la corrosión líquido (tal como una mezcla de ZCLM y un vehículo líquido) sobre los componentes deseados, por ejemplo, gránulos de detergente basados en sólidos. El vehículo líquido puede ser, por ejemplo, agua, disolvente, tensioactivo y/o cualquier otro líquido adecuado en el que se pueda dispersar el agente de protección contra la corrosión. La etapa de pulverización antes mencionada puede producirse en cualquier momento adecuado durante el proceso de fabricación del agente de protección contra la corrosión.

En ciertas realizaciones, mezclando y/o dispersando directamente partículas de ZCLM de partida en un vehículo o una composición líquidos puede fabricarse un agente de protección contra la corrosión líquido. El ZCLM puede ser dispersado en agua (y/o disolvente) antes de añadir otros componentes deseados. Cuando se coloca un agente de protección contra la corrosión líquido en un dispensador, tal como un frasco o una bolsa soluble en agua, puede conseguirse una dispersión suficiente del ZCLM en el líquido estabilizando el agente de protección contra la corrosión en la composición, bien solo o bien junto con un ingrediente adyuvante adecuado, sin necesidad de preparar las partículas, pellets, escamas y/o extruidos compuestos antes mencionados.

Otra realización no limitativa comprende las etapa de proceso de conformar un agente de protección contra la corrosión fundido mezclando una cantidad eficaz de ZCLM con un medio de vehículo fundido (tal como polietilenglicol). Este agente de protección contra la corrosión fundido después puede ser pulverizado, por ejemplo, sobre gránulos, polvos y/o pastillas, si se desea.

Otra realización no limitativa se refiere a un proceso de conformación de un agente de protección contra la corrosión sólido. Este se utiliza para gránulos, polvos, pastillas y/o sólidos colocados en bolsas solubles en agua. El proceso permite que el agente de protección contra la corrosión fundido antes descrito se enfríe para formar un sólido antes de proceder a la trituración a un tamaño de partículas deseado y la conformación (p. ej., en partícula, pellet o escama compuesta). Opcionalmente, antes de la etapa de enfriamiento puede añadirse uno o más ingredientes adyuvantes en cualquier cantidad, forma u orden al medio de vehículo fundido. La mezcla fundida también puede ser extruida para formar un compuesto extruido, después enfriada y triturada hasta obtener la forma y el tamaño de partículas deseados, en caso necesario, y mezclada como se ha descrito anteriormente. Estas mezclas trituradas forman el agente de protección contra la corrosión deseado y pueden ser suministradas para usar en múltiples aplicaciones (es decir

ES 2 287 785 T3

solas o junto con composiciones detergentes de ADW) en una o más de las formas antes mencionadas para favorecer un rendimiento contra la corrosión optimizado sobre las superficies de material de vidrio tratadas.

Resultados de los ensayos

5

Los resultados obtenidos en diferentes ensayos con los agentes de protección contra la corrosión se presentan en las Tablas I-IX y en la Fig. 2. Los ensayos de luminescencia y mordedura se realizan en las mismas condiciones utilizando sustratos iguales o similares (por ejemplo vasos, placas de vidrio y/o platos), salvo que se indique lo contrario. En cada ensayo el sustrato es lavado durante de 50 a 100 ciclos en un lavavajillas automático General Electric modelo GE2000 en las siguientes condiciones de lavado: 0 g/l (0 gpg) de agua - 54°C (130°F), ciclo de lavado normal con el ciclo de secado en caliente encendido. En la rejilla superior del GE 2000 se colocan los siguientes sustratos: cuatro (4) vasos Libbey tipo Collins 53 no tratados térmicamente de 0,29 l (10 onzas); tres (3) vasos de vino blanco Libbey tipo 8564SR Bristol Valley de 0,25 l (8 ½ onzas); tres (3) vasos Libbey tipo English Hi-Ball de 139 0,38 l (13 onzas); tres (3) vasos de bebida Luminarc tipo Coolers Metro de 0,47 l (16 onzas) o 0,35 l (12 onzas) (utilizar solamente un tamaño en cada ensayo); un (1) vaso de vino Longchamp de Cristal d'Arques de 0,17 l (5¾ onzas); y un (1) vaso de zumo Anchor Hocking Pooh (CZ84730B) de 0,24 l (8 onzas) (si existe más de 1 diseño por caja, utilizar solamente un diseño en cada ensayo). En la rejilla inferior del GE 2000 se colocan los siguientes sustratos: dos (2) platos de comida Libbey Sunray n.º 15532 de 23,5 cm (9 ¼ pulgadas); y dos (2) platos de comida Gibson de cerámica negra n.º 3568DP (opcional, si no se utilizan sustituir por 2 platos de comida de lastre).

20

En todos los vasos y/o platos se puntúa visualmente la iridiscencia después del lavado y secado utilizando una escala de puntuación de 1-5 (descrita a continuación). Todos los vasos y/o platos también son puntuados visualmente en cuanto a evidencias de mordedura utilizando la misma escala de puntuación de 1-5 utilizada en el ensayo de iridiscencia. Los valores de la escala de puntuación son los siguientes: "1" indica daños muy graves al sustrato; "2" indica daños graves al sustrato; "3" indica algunos daños al sustrato; "4" indica daños muy ligeros al sustrato; y "5" indica ausencia de daños al sustrato.

25

Los resultados del ensayo de luminescencia se muestran en las Tablas I-III y representan una comparación de la iridiscencia de los sustratos. Los resultados del ensayo de mordedura se muestran en las Tablas IV-VII y representan una comparación del grado de mordedura. En la Tabla VII se muestran los resultados del ensayo de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y representan una comparación de la deposición de compuestos de cinc o iones Zn²⁺ sobre los sustratos utilizando hidrocincita.

30

35

TABLA I

Iridiscencia de sustratos de vidrio lavados durante 100 ciclos con productos en gel líquido

40

Sustrato	Gel líquido sin HZ	Gel líquido con 0,1% de HZ
Libbey 53 (promedio de 4 vasos)	1	5
B. Vino Valley (promedio de 3 vasos)	1	5
Luminarc (promedio de 3 vasos)	1	5
Vino LC (1 vaso)	1	5
Plato Sunray (promedio de 2 platos)	1	5

50

TABLA II

Iridiscencia de sustratos de vidrio lavados durante 50 ciclos con productos en polvo

55

Sustrato	Polvo sin HZ	Polvo con 0,1% de HZ
English Hi-Ball (promedio de 3 vasos)	4	4
B. Vino Valley (promedio de 3 vasos)	5	5
Luminarc (promedio de 3 vasos)	4	5
Plato Sunray (promedio de 2 platos)	4	5

65

ES 2 287 785 T3

TABLA III

Iridiscencia de sustratos de vidrio lavados durante 50 ciclos con productos en gel líquido

	Gel líquido sin hidroxisulfato de cinc	Gel líquido con 0,1% de hidroxisulfato de cinc
English Hi-Ball (promedio de 3 vasos)	3	5
Luminarc (promedio de 3 vasos)	3	5
Plato Sunray (promedio de 2 platos)	3	5

TABLA IV

Mordedura de sustratos de vidrio lavados durante 100 ciclos con productos en gel líquido

Sustrato	Gel líquido sin HZ	Gel líquido con 0,1% de HZ
Libbey 53 (promedio de 4 vasos)	1,9	4,5
B. Vino Valley (promedio de 3 vasos)	1,5	4,5
Luminarc (promedio de 3 vasos)	1	4,2
Vino LC (1 vaso)	4	5

TABLA V

Mordedura de sustratos de vidrio lavados durante 50 ciclos con productos en polvo

Sustrato	Polvo sin HZ	Polvo con 0,1% de HZ
English Hi-Ball (promedio de 3 vasos)	2,5	3,5
B. Vino Valley (promedio de 3 vasos)	4,3	4,8
Luminarc (promedio de 3 vasos)	2,3	3,8
Vaso de zumo Pooh (1 vaso)	2,5	3,5

TABLA VI

Mordedura de sustrato de vidrio lavado durante 50 ciclos con gel líquido

Sustrato	Gel líquido sin hidroxisulfato de cinc	Gel líquido con 0,1% de hidroxisulfato de cinc
English Hi-Ball (promedio de 3 vasos)	2	3,3
Luminarc (promedio de 3 vasos)	2,3	3,7

TABLA VII

Puntuación de mordedura para añadir diferentes cantidades de hidrocincitas

Sustrato	Gel líquido sin HZ	Gel líquido con 0,1% de HZ	Gel líquido con 0,15% de HZ	Gel líquido con 0,5% de HZ	Gel líquido con 1% de HZ
Libbey 53 (promedio de 4 vasos)	4	4,5	4,5	4,5	4,5
Hi-Ball (promedio de 3 vasos)	3	4,2	4,3	4,8	4,7
Luminarc (promedio de 3 vasos)	2	4,3	4,3	4,5	4,8

ES 2 287 785 T3

Se ha observado que incluso una cantidad pequeña de ZCLM (por ejemplo 0,1% de HZ y/o 0,1% de hidroxisulfato de cinc) es suficiente para ayudar a mantener la iridiscencia y también proporciona ventajas anti-mordedura significativas a las superficies de material de vidrio tratadas. La adición de 0,1% de HZ al detergente en gel líquido proporciona aproximadamente 7 ppm de iones Zn^{2+} activos a la solución de lavado.

TABLA VIII

Deposición de cinc sobre superficies de material de vidrio en presencia de hidrocincita

Sustrato	N.º de ciclos	Gel líquido sin HZ		Gel líquido con 0,25% de HZ	
		Zn	Si	Zn	Si
Libbey 53 (promedio de 4 vasos)	1	0,12	23,30	0,51	25,23
Hi-Ball (promedio de 3 vasos)	20	0,12	21,82	0,34	22,07
Luminarc (promedio de 3 vasos)	50	0,18	21,84	0,47	19,75

También se ha observado que la adición de una pequeña cantidad de ZCLM (por ejemplo 0,25% de HZ) a la formulación produce una deposición significativa de compuesto de cinc o de ion Zn^{2+} sobre las superficies de material de vidrio. En este ensayo también se ha observado que la cantidad de compuestos de cinc o de iones Zn^{2+} depositada sobre las superficies de material de vidrio no está relacionada con el número de ciclos de lavado. Sin pretender imponer ninguna teoría, el hecho de que los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} no parezcan acumularse sobre las superficies de material de vidrio puede indicar que una parte de los compuestos de cinc o de iones Zn^{2+} inicialmente depositados sobre las superficies de material de vidrio es arrastrada y posteriormente repuesta en un lavado posterior. Los resultados obtenidos mediante XPS con resolución de ángulo (no mostrados) indican que los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} son laminados sobre, o incorporados dentro de, la superficie de material de vidrio tratada. También parece que los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} son prácticamente homogéneos durante los primeros 10 nm de la superficie de material de vidrio después del ciclo de lavado.

Ensayo de integridad cristalina

El ensayo de integridad cristalina es una medición indirecta de la cristalinidad de las partículas de ZCLM. La FWHM (anchura integral a la mitad de altura) de las reflexiones de un patrón de difracción por rayos X (XRD) es una medida de las imperfecciones cristalinas y es una combinación de factores instrumentales y físicos. Con instrumentos de similar resolución se pueden relacionar las imperfecciones del cristal o la integridad cristalina con la FWHM de los picos que son sensibles a la propiedad paracristalina. Según este método, las distorsiones/perfecciones cristalinas son asignadas a diferentes muestras ZCLM.

Tres picos (200, $\sim 13^\circ 2\theta$, 6,9Å; 111, $\sim 22^\circ 2\theta$, 4,0Å; 510, $36^\circ 2\theta$, 2,5Å) resultan ser sensibles a la distorsión de la red cristalina y para el análisis se selecciona la reflexión 200. Los perfiles de los picos se ajustan individualmente utilizando algoritmos normales de Pearson VII y Pseudo-Voigt con el software Jade 6.1 de MDI. En cada pico se ajusta el perfil 10 veces cambiando la definición del fondo y el algoritmo para obtener valores medios de FWHM con desviaciones estándar. Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla IX.

TABLA IX

Cristalinidad

Muestra	Reflexión pico 200		Labilidad relativa del cinc (%)
	FWHM	Desv. est.	
Carbonato de cinc de Brüggemann	0,8625	0,0056	56,9
Carbonato de cinc de Elementis	0,7054	0,0024	51,6
Carbonato de cinc de Cater n.º1	0,4982	0,0023	42,3

La cristalinidad parece estar relacionada con el FWHM de su fuente. Sin pretender imponer ninguna teoría, se postula que una cristalinidad inferior puede ayudar a maximizar la labilidad del cinc.

Ensayo de aumento de la resistencia

La Fig. 2 representa una comparación de la resistencia de las superficies del material de vidrio utilizando la reflexión especular IR (IRRAS - Espectroscopia de absorción y reflexión en el infrarrojo). El sustrato, un portaobjetos para microscopio, es lavado con las composiciones detergentes habitualmente disponibles en las mismas condiciones de lavado que se han descrito anteriormente para el ensayo de mordedura. El espectro del portaobjetos para microscopio se registra como % del espectro de transmitancia en un instrumento Digilab (Bio-Rad) con un fondo recogido del espejo de alineamiento suministrado con el accesorio SplitPea (Harrick Scientific Instruments), utilizando un ángulo de incidencia bajo para su reflectancia especular. Por tanto, los espectros resultantes son un espectro de reflectancia.

El refuerzo de la estructura de la superficie de material de vidrio está relacionada con los cambios espectrales IR en la región de vibración de estiramiento Si-O. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la reducción de la vibración de estiramiento Si-O a 1050 cm^{-1} y superior en el espectro de vidrio tratado con una composición detergente de gel líquido que contiene una pequeña cantidad de un ZCLM (por ejemplo 0,1%-1% de HZ) puede ser atribuido al aumento de rugosidad, que es indicativo de la resistencia de las superficies de material de vidrio, y a una reducción del número de enlaces de unión con puente Si-O en el vidrio a granel, que es indicativo de daño en la superficie del material de vidrio.

Después de 50 ciclos se observa un daño pequeño o nulo (es decir mayor resistencia) en la superficie de material de vidrio tratada con una composición detergente de gel líquido que tiene una pequeña cantidad de un ZCLM (por ejemplo 0,1%-1% de HZ) si se compara con una composición detergente de gel líquido sin ZCLM. Dado que la adición de un ZCLM a la composición detergente de gel líquido no modifica los resultados IRRAS de la superficie de material de vidrio tratada (es decir no hay daño en la superficie del material de vidrio), se postula la obtención de una mayor resistencia de la superficie del material de vidrio.

Con respecto a los polímeros descritos en la presente memoria, la expresión “peso molecular promedio en peso” es el peso molecular promedio en peso determinado mediante cromatografía de filtración en gel según el protocolo encontrado en *Colloids and Surfaces A. Physico Chemical & Engineering Aspects*, vol. 162, 2000, págs. 107-121. Las unidades son daltons.

La descripción de todas las patentes, solicitudes de patente (y cualquier patente que se expida sobre las mismas, así como cualquiera de las solicitudes de patente extranjera publicada correspondiente) y las publicaciones mencionadas en esta descripción se incorporan como referencia en la presente memoria. Sin embargo, no se admite expresamente que ninguno de los documentos incorporados como referencia en esta memoria enseñe o describa la presente invención.

Debe entenderse que cada limitación numérica máxima mencionada a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá toda limitación numérica inferior como si dichas limitaciones numéricas inferiores estuvieran expresamente indicadas en la presente memoria. Cada limitación numérica mínima mencionada a lo largo de toda esta memoria descriptiva incluirá cada limitación numérica superior, como si dichas limitaciones numéricas superiores estuvieran expresamente indicadas en la presente memoria. Cada intervalo numérico dado lo largo de toda esta memoria descriptiva incluirá cada intervalo numérico más estrecho que se encuentre dentro de dicho intervalo numérico más amplio, como si dichos intervalos numéricos más estrechos estuvieran todos expresamente indicados en la presente memoria.

Aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención, será obvio para el experto en la técnica que es posible realizar diferentes cambios y modificaciones de la presente invención sin por ello abandonar el espíritu y el ámbito de la invención.

Será evidente para el experto en la técnica que pueden realizarse diferentes cambios y modificaciones sin por ello abandonar el ámbito de la invención y que la invención no debe ser considerada como limitada a las realizaciones y los ejemplos descritos en la memoria descriptiva.

ES 2 287 785 T3

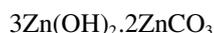
REIVINDICACIONES

1. Un agente de protección contra la corrosión doméstico, institucional, industrial y/o comercial para tratar superficies de material de vidrio que comprende:

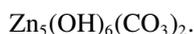
- a) una cantidad eficaz de un material laminado que contiene cinc; y
- b) opcionalmente, un ingrediente adyuvante.

2. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 1, en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato de cinc básico, hidroxicarbonato de cobre y cinc, sales dobles hidroxiladas donde el metal es únicamente cinc, filosilicato que contiene iones Zn^{2+} , hidroxiacetato de cinc, hidroxicarbonato de cinc, hidroxicloloruro de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos.

3. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 2, en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxicarbonato de cinc que tiene la fórmula:

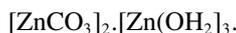


o



4. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 2, en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxicarbonato de cobre y cinc.

5. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 2, en donde dicho material laminado que contiene cinc es carbonato de cinc básico que tiene la fórmula:



6. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 2, en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxicloloruro de cinc.

7. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 2, en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxinitrato de cinc.

8. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 2, en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxisulfato de cinc.

9. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 2, en donde cuando se combina con un ingrediente adyuvante para formar un agente de protección contra la corrosión compuesto, dicho material laminado que contiene cinc está presente de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10% en peso de la composición.

10. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 9, en donde dicho material laminado que contiene cinc está presente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 7% en peso de la composición.

11. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 1, en donde dicho material laminado que contiene cinc tiene un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 micrómetros.

12. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 1, en donde los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} están presentes en la superficie de las superficies de material de vidrio tratadas en un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 1 micrómetro después del ciclo de lavado.

13. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 12, en donde los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} están presentes en la superficie de las superficies de material de vidrio tratadas en un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 500 nm después del ciclo de lavado.

14. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 1, en donde los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} están presentes dentro de la superficie de las superficies de material de vidrio tratadas en un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm después del ciclo de lavado.

15. Un agente de protección contra la corrosión según la reivindicación 14, en donde los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} están presentes dentro de la superficie de las superficies de material de vidrio tratadas en un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 nm después del ciclo de lavado.

ES 2 287 785 T3

16. Un sistema de tratamiento doméstico, institucional, industrial y/o comercial para reducir la corrosión de superficies de material de vidrio en un lavavajillas, comprendiendo dicho sistema de tratamiento un kit que comprende:

- (a) un embalaje;
- (b) un agente de protección contra la corrosión para tratar superficies de material de vidrio que comprende una cantidad eficaz de un material laminado que contiene cinc;
- (c) opcionalmente, un ingrediente adyuvante; e
- (d) instrucciones para utilizar dicho agente de protección contra la corrosión.

17. Un sistema de tratamiento según la reivindicación 16, en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato de cinc básico, hidroxicarbonato de cobre y cinc, sales dobles hidroxiladas donde el metal es únicamente cinc, filosilicato que contiene iones Zn^{2+} , hidroxiacetato de cinc, hidroxicarbonato de cinc, hidroxicloruro de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos.

18. Un sistema de tratamiento según la reivindicación 17, que comprende uno o más de los siguientes:

- a) cuando dicho agente de protección contra la corrosión es combinado con un ingrediente adyuvante para formar un agente de protección contra la corrosión compuesto, dicho material laminado que contiene cinc está presente de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10% en peso de la composición;
- b) dicho material laminado que contiene cinc tiene un tamaño de partículas promedio en el intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 micrómetros;
- c) los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} están presentes en la superficie de las superficies de material de vidrio tratadas en un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 1 micrómetro después del ciclo de lavado; o
- d) los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} están presentes dentro de la superficie de las superficies de material de vidrio tratadas en un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm después del ciclo de lavado.

19. Una composición doméstica, institucional, industrial y/o comercial de la invención en un lavavajillas que comprende solución de lavado que comprende un agente de protección contra la corrosión que comprende un material laminado que contiene cinc, en donde dicha solución de lavado comprende de aproximadamente 0,0001 ppm a aproximadamente 100 ppm de dicho material laminado que contiene cinc, y opcionalmente un ingrediente adyuvante en dicha solución de lavado durante el ciclo de lavado en un lavavajillas.

20. Una composición de la invención según la reivindicación 20, en donde dicha solución de lavado comprende un ingrediente adyuvante; y en donde dicha solución de lavado comprende de aproximadamente 0,001 ppm a aproximadamente 50 ppm de un material laminado que contiene cinc en dicha solución de lavado.

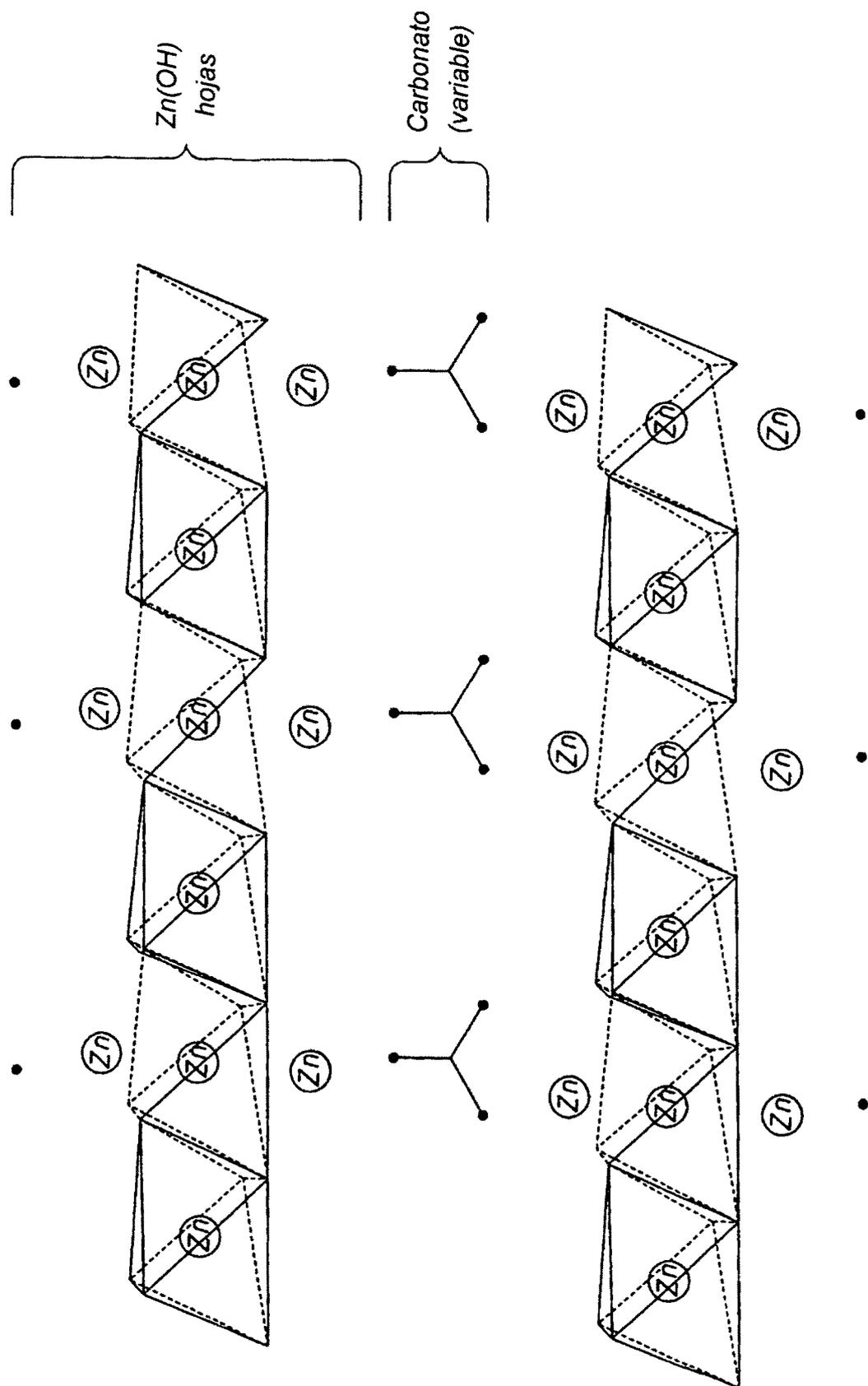


Fig. 1

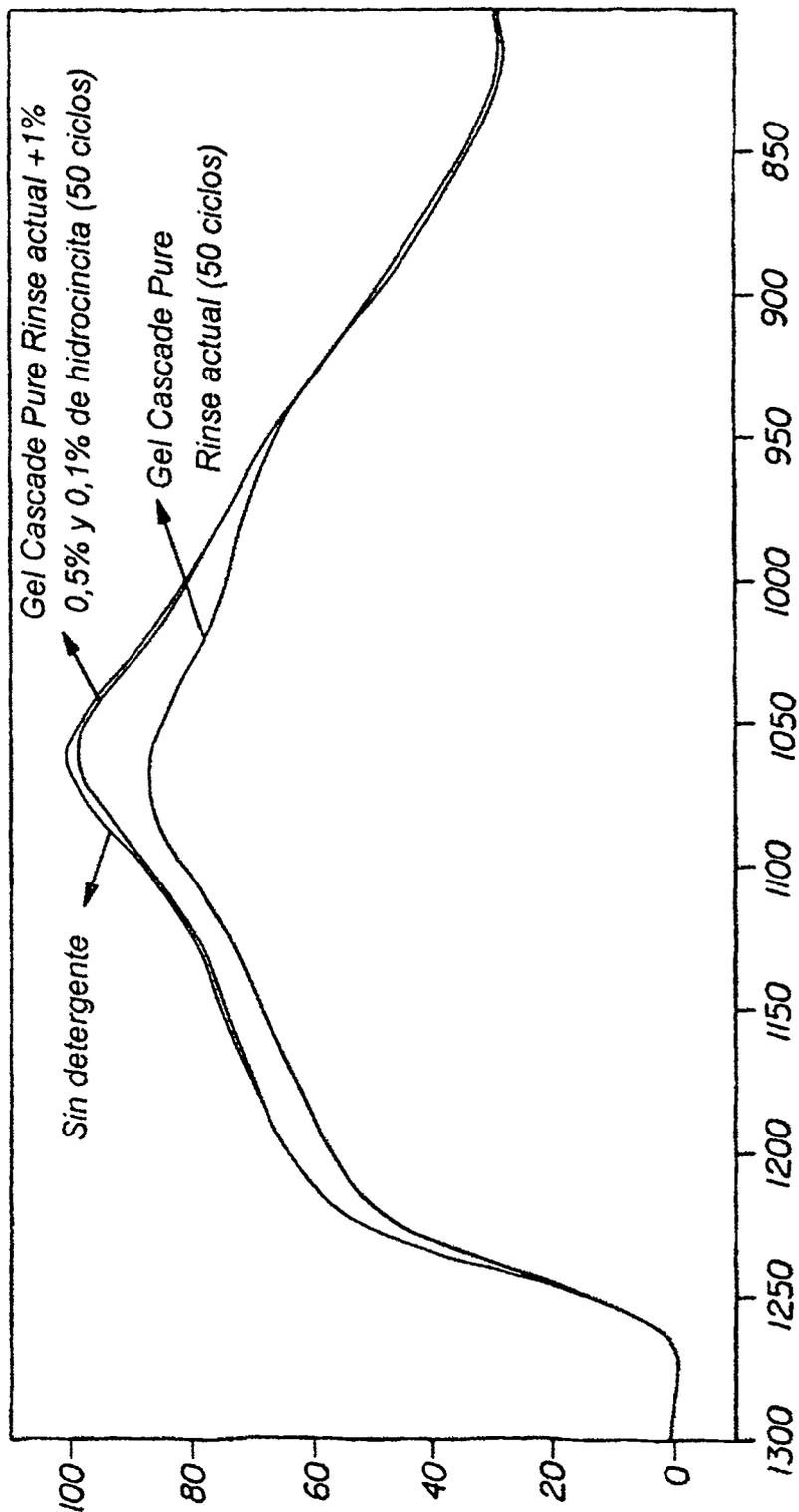


Fig. 2