

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 3/04 (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 MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2004 PCT/US2004/034555**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2005 WO05051857**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2004 E 04795686 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.12.2017 EP 1673428**

54 Título: **Agentes anticorrosión para tratar superficies de material de vidrio**

30 Prioridad:

16.10.2003 US 511756 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
06.04.2018

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
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/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 287 785 T5

DESCRIPCIÓN

Agentes anticorrosión para tratar superficies de material de vidrio

5 Descripción

Campo de la invención

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

Antecedentes

15 Los detergentes para lavavajillas constituyen una clase diferente generalmente reconocida de composiciones detergentes cuyo objetivo puede incluir degradar y eliminar las manchas de comida; la inhibición de la formación de espuma; favorecer la humectación de los artículos de lavado para minimizar o eliminar la formación de manchas y películas visualmente observables; eliminar manchas ocasionadas por bebidas tales como café y té o por verduras tales como las manchas carotenoides; evitar la acumulación de películas de suciedad sobre las superficies de los artículos lavados; y reducir el deslustre de las cuberterías sin que se produzca la mordedura o la corrosión u otro tipo de daño sustancial de 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 anticorrosión 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 siliconato organomineral obtenido por condensación y polimerización de un disilicato de metal alcalino y un siliconato 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 anticorrosión 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

55 La presente invención se refiere a agentes anticorrosión 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 anticorrosión 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 anticorrosión para tratar superficies de material de vidrio. El agente anticorrosión comprende: (a) una cantidad eficaz de determinados materiales laminados que contienen cinc; y (b) un ingrediente adyuvante.

65

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona un sistema de tratamiento. Un agente anticorrosión que comprende una cantidad eficaz de ciertos materiales laminados que contienen cinc puede formar parte del sistema de tratamiento para reducir la corrosión de las superficies de material de vidrio en un aparato lavavajillas. De acuerdo con otro aspecto, se proporciona una composición de materia. La composición de materia comprende una solución de lavado que comprende un agente anticorrosión que comprende un determinado material laminado que contiene cinc.

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 de material de vidrio con agentes anticorrosión que contienen ciertos materiales que contienen cinc (ZCLM). Esto es especialmente cierto en las condiciones de agua blanda en donde los agentes quelantes y los aditivos reforzantes de la detergencia pueden dañar el 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 ZCLM en composiciones detergentes de ADW sin que se produzcan los efectos negativos asociados al uso de sales de metal, tales como: (a) un aumento del coste de fabricación; (b) la necesidad de mayores niveles de sal en la fórmula debido a una deficiente solubilidad del material insoluble; (c) la dilución de las composiciones detergentes de tipo gel debido a la interacción de los iones de metal, por ejemplo, iones Al^{3+} e iones Zn^{2+} , con el material espesante; o (d) una reducción de la capacidad limpiadora de manchas de té por la interferencia con el blanqueador durante la totalidad del 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 anticorrosión. El hecho de conseguir una buena dispersión de las partículas de ZCLM en el agente anticorrosión reduce significativamente la aglomeración de las partículas de ZCLM en la solución de lavado.

Puede utilizarse cualquier agente anticorrosión 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 un determinado material laminado que contiene cinc. 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.

Materiales que contienen cinc en forma de partículas (PZCM)

Los materiales que contienen cinc en forma de partículas (PZCM) permanecen en su mayor parte insolubles dentro de las composiciones formuladas. Entre los ejemplos de PZCM figuran 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 naturales que contienen cinc / Menas y Minerales: 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, fenilalinato, triptofanato, cisteinato, etc.), y combinaciones de los mismos.

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

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

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

Algunas propiedades físicas de los PZCM que pueden afectar a la labilidad del cinc pueden incluir, aunque no de forma limitativa: la cristalinidad, la superficie específica, y la morfología de las partículas, y combinaciones de las mismas. Otras propiedades físicas de los PZCM que pueden también afectar a la labilidad del cinc de los PZCM incluyen, aunque no de forma limitativa: la densidad aparente, la carga superficial, el índice de refracción, el 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 para un pico de reflexión de 200 ($\sim 13^\circ 2\theta$, 0,69 nm (6,9 Å)).

Tamaño de partículas

Las partículas de PZCM en el agente anticorrosión 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 inferior a aproximadamente 15 micrómetros, o inferior a aproximadamente 10 micrómetros, y de forma alternativa inferior a 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.

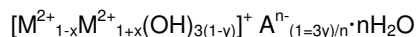
Materiales laminados que contienen cinc (ZCLM)

Como ya se ha definido anteriormente, los ZCLM son una subclase de los PZCM. 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 solo 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 ZCLM pueden tener iones Zn^{2+} incorporados en las capas y/o como componentes más lábiles de los iones de intercapa.

Muchos ZCLM 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 ZCLM naturales

también pueden existir cuando los tipos de capa aniónica tales como los minerales arcillosos (p. ej. filosilicatos) contienen iones de intercapa de cinc con intercambio iónico. Otros ZCLM adecuados incluyen los siguientes: hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, sales dobles hidroxiladas, y mezclas de los mismos. Los ZCLM 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 $[Zn_{1+x}(OH)_2]^{2x+} 2x A^{n-} \cdot nH_2O$ (ver Morioka, H., Tagaya, H., Karasu, M., Kadokawa, J., Chiba, K *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4211-6). Esta última formula (con $x=0,4$) representa materiales comunes tales como hidroxiclورو 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 ZCLM 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.

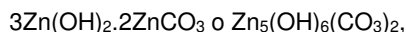
Se puede utilizar cualquier ZCLM que comprenda uno o más de los siguientes: carbonato básico de cinc que tiene la fórmula $[ZnCO_3]_2 \cdot [Zn(OH)_2]_3$, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos en cualquier cantidad adecuada. 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

Es bien sabido que el vidrio de sílice es una red tridimensional (3D) continua de Si-O con esquinas compartidas que no presenta 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 tetrahedro, 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+} , las propiedades mecánicas de la estructura de la superficie del material de vidrio mejoran (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 ZCLM, 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 colocados 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 para lavavajillas 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 ZCLM 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 de iones de metal y la hidrólisis de la sílice que habitualmente se producen en los productos LV. Por tanto, los nuevos compuestos de cinc o iones Zn^{2+} , introducidos como formadores de retícula de vidrio, refuerzan el vidrio e impiden la corrosión del vidrio durante los lavados posteriores.

Agentes anticorrosión y composiciones de la invención

Al menos cierta protección anticorrosión de las superficies de material de vidrio es proporcionada a las superficies de material de vidrio cuando estas son tratadas con el agente anticorrosión durante al menos parte del ciclo de lavado. En una realización no limitativa, un agente anticorrosión comprende una cantidad eficaz de un ZCLM, en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato de cinc básico que tiene la fórmula $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos, de modo 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 los defectos o huecos de la superficie del material de vidrio. Por ejemplo, la superficie del material de vidrio tratada puede tener compuestos de cinc o iones Zn^{2+} presentes 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 20 nm y, de forma alternativa, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 nm, por encima y/o por debajo de la superficie de material de vidrio tratada.

En otra realización no limitativa, una composición de materia comprende una solución de lavado, que comprende un agente anticorrosión que comprende una cantidad eficaz de un ZCLM, en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato de cinc básico que tiene la fórmula $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos, en un aparato 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.

Se puede utilizar cualquier pH en un agente anticorrosión acuoso que contiene un ZCLM en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato básico de cinc que tiene la fórmula $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos. 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 anticorrosión tienen un pH superior o igual a aproximadamente 6,5, o superior o igual a aproximadamente 7, o superior o igual a aproximadamente 9, y de forma alternativa, superior o igual a aproximadamente 10,0.

Ingredientes adyuvantes

Puede utilizarse cualquier ingrediente adyuvante adecuado en cualquier cantidad o forma adecuada. Por ejemplo, se puede utilizar una sustancia activa detergente y/o sustancia activa coadyuvante de aclarado con un ZCLM en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato básico de cinc que tiene la fórmula $[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos para formar un agente anticorrosión 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, hidrótopo, 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.

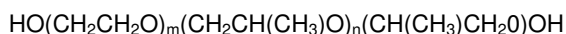
Polímero dispersante

Puede utilizarse cualquier polímero dispersante adecuado en cualquier cantidad adecuada. Los ácidos monoméricos insaturados que pueden ser polimerizados para formar polímeros dispersantes adecuados (p. ej. homopolímeros, copolímeros o terpolímeros) incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido metilén 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, aquellos descritos en las patentes US- 3.308.067 y US-4.379.080.

También se pueden utilizar en los agentes anticorrosión formas sustancialmente no neutralizadas del polímero. El peso molecular del polímero puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo, de aproximadamente 1.000 a

aproximadamente 500.000 o, de forma alternativa, de aproximadamente 1.000 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 inferior a aproximadamente 50 %, y de forma alternativa, inferior a 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 las patentes US-4.530.766 y US-5.084.535; y en la patente europea 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 de Midland, Michigan. Dichos compuestos que, por ejemplo, tienen un punto de fusión dentro del intervalo de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C pueden obtenerse con un peso molecular de 1.450, 3.400, 4.500, 6.000, 7.400, 9.500 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. El polietilenglicol, el polipropilenglicol y los glicoles mezclados se expresan utilizando la fórmula:



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

Los polímeros dispersantes adecuados también incluyen el poliaspartato, los polisacáridos carboxilados, especialmente almidones, celulosas y alginatos, descritos en la patente US- 3.723.322; los ésteres de dextrina de ácidos policarboxílicos descritos en la patente US-3.929.107; los éteres de hidroxialquilalmidón, ésteres de almidón, almidones oxidados, dextrinas e hidrolizados de almidón descritos en la patente US-3.803.285; los almidones carboxilados descritos en la patente US- 3.629.121; y los almidones de dextrina descritos en la patente US- 4.141.841. Los polímeros dispersantes de tipo celulosa adecuados, arriba descritos, 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.

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 soporte

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 anticorrosión deseada. Un medio portador sólido puede utilizarse en productos secos en forma de polvo, gránulos, pastillas, productos encapsulados y combinaciones de los mismos. Los medios portadores sólidos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, medios portadores 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 portador 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.

Los medios de vehículo líquidos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: agua (destilada, desionizada, o agua 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 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, hidrófobos, y mezclas de los mismos.

El agente anticorrosión 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 % a aproximadamente 10 % en peso de la composición concentrada.

Forma de producto

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

El agente anticorrosión adecuado para su uso en la presente memoria se puede dispensar desde cualquier dispositivo adecuado, incluidos, aunque no de forma limitativa: cestas o vasos de dispensado, frascos (frascos asistidos por bomba, frascos flexibles, etc.), bombas mecánicas, frascos multicompartimentales, cápsulas, cápsulas multicompartimentales, dispensadores de pasta, y bolsas solubles en agua de compartimento único y multicompartimentales, 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 anticorrosión a cualquier solución o sustrato adecuados. Las soluciones y los sustratos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: agua caliente y/o fría, solución de lavado y/o aclarado, superficies duras, y combinaciones de las mismas. El producto multifase puede estar contenido en una bolsa soluble en agua monocompartimento o multicompartimento. En ciertas realizaciones, un agente anticorrosión puede comprender una dosis unitaria que permite una liberación controlada (por ejemplo una liberación retardada, sostenida, activada o lenta). La dosis unitaria se puede proporcionar en cualquier forma adecuada, incluidas, aunque no de forma limitativa: pastillas, bolsas solubles en agua de compartimento único y multicompartimentales, y combinaciones de las mismas. Por ejemplo, el agente anticorrosión 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 anticorrosión descritos en la presente memoria en cualquier forma adecuada (p. ej. sólidos, líquido, geles). El agente anticorrosión 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 anticorrosión puede ser fabricado en forma de un polvo, gránulo, cristal, partícula de núcleo, agregado de partículas de núcleo, aglomerado, partícula, escama, extrudido, pellet, o como un compuesto (p. ej. en forma de una partícula, escama, extrudido o pellet compuesto), y combinaciones de los mismos.

Un agente anticorrosión compuesto en forma de partícula, pellet, escama y/o extrudido compuesto puede ser realizado por separado mezclando partículas crudas de ZCLM 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 anticorrosión compuesto tiende a reducir la segregación. Por tanto, la tendencia del agente anticorrosión 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 anticorrosión 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 anticorrosión de las superficies de vidrio con respecto al uso del agente anticorrosión que comprende partículas crudas de ZCLM, a igual nivel, pero sin incorporar un ingrediente adyuvante.

Cuando el agente anticorrosión 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 anticorrosión también puede ser incorporado en polvos, gránulos, pastillas y/o sólidos colocados en formulaciones de bolsa soluble en agua pulverizando un agente anticorrosión 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 anticorrosión. La etapa de pulverización antes mencionada puede producirse en cualquier momento adecuado durante el proceso de fabricación del agente anticorrosión.

En ciertas realizaciones, mezclando y/o dispersando directamente partículas de ZCLM crudas en un vehículo o una composición líquidos puede fabricarse un agente anticorrosión líquido. El ZCLM puede ser dispersado en agua (y/o disolvente) antes de añadir otros componentes deseados. Cuando se coloca un agente anticorrosión 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 anticorrosión en la composición, bien solo o bien junto con un ingrediente adyuvante adecuado, sin necesidad de preparar las partículas, pellets, escamas y/o extrudidos compuestos antes mencionados.

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

- 10 Otra realización no limitativa se refiere a un proceso de conformación de un agente anticorrosión sólido. Este se utiliza para gránulos, polvos, pastillas y/o sólidos colocados en bolsas solubles en agua. El proceso permite que el agente anticorrosión 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 extrudida para formar un compuesto extrudido, después enfriada y
- 15 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 anticorrosión deseado y pueden ser suministradas para usar en múltiples aplicaciones (es decir solas o junto con composiciones detergentes de ADW) en una o más de las formas antes mencionadas para favorecer un rendimiento anticorrosión optimizado sobre las superficies de material de vidrio tratadas.

20 Resultados de los ensayos

Los resultados obtenidos en diferentes ensayos con los agentes anticorrosión 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 (p. ej. 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

25 lavado: 0 g/l (0 gpg) de agua – 54,4 °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 53 no tratados térmicamente de 0,3 l (10 onzas) de Collins; tres (3) vasos Libbey 8564SR Bristol Valley de 0,25 l (8 ½ onzas) para vino blanco; tres (3) vasos Libbey 139 English Hi-Ball de 0,4 l (13 onzas); tres (3) vasos Luminarc Metro de 0,5 l (16 onzas) Coolers o de 0,3 l (12 onzas) para bebida (utilizar un solo tamaño por ensayo); un (1) vaso Longchamp Cristal d'Arques de 0,17 l (5¾ onzas) para vino; y un (1) vaso Anchor Hocking Pooh (CZ84730B) de 0,23 l (8 onzas) para zumo (cuando haya 1 o más diseños por caja, utilizar un solo diseño por ensayo). En la rejilla inferior del GE 2000, se colocan los siguientes sustratos: dos (2) platos Libbey Sunray n° 15532 para comida de 23,5 cm (9 ¼ pulgadas); y dos (2) platos llanos Gibson de cerámica de gres negra #3568DP (opcional, si no se usan sustituir por 2 platos llanos de lastre).

35 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 las 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 un deterioro muy fuerte del sustrato; “2” indica un deterioro fuerte del sustrato; “3” indica algún deterioro del sustrato; “4” indica un deterioro muy ligero del sustrato y “5” indica que no hay deterioro del sustrato.

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 Zn^{2+} sobre los sustratos utilizando hidrocincita.

Tabla I

Iridiscencia 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	5
B. Vino Valley (promedio de 3 vasos)	1	5
Luminarc (promedio de 3 vasos)	1	5

Iridiscencia 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
Vino LC (1 vaso)	1	5
Plato Sunray (promedio de 2 platos)	1	5

Tabla II

<u>Iridiscencia de sustratos de vidrio lavados durante 50 ciclos con productos en polvo:</u>		
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

Tabla III

5

<u>Iridiscencia de sustratos de vidrio lavados durante 50 ciclos con productos en polvo:</u>		
Sustrato	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

<u>Mordedura de sustratos de material de vidrio lavados durante 100 ciclos con productos en gel líquido:</u>		
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

10 Tabla V

<u>Mordedura de sustratos de vidrio lavados durante 50 ciclos con productos en polvo:</u>		
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

<u>Mordedura de sustrato de vidrio lavado durante 50 ciclos con gel líquido:</u>		
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

15

Tabla VII

<u>Puntuación de mordedura para añadir diferentes cantidades de hidrocincitas</u>					
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

20 Se ha observado que incluso una cantidad pequeña de ZCLM (p. ej. 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

- 5 También se observa que la adición de una pequeña cantidad de ZCLM (p. ej. 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 observa 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 dispuestos a modo de lámina sobre la superficie del material de vidrio tratado o incorporados dentro de esta. También parece que los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} son sustancialmente homogéneos dentro de los primeros 10 nm de la superficie de material de vidrio después del ciclo de lavado.

Ensayo de integridad cristalina

- 20 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.

- 25 Tres picos (200, $\sim 13^\circ 2\theta$, 0,69 nm (6,9 Å); 111, $\sim 22^\circ 2\theta$, 0,4 nm (4,0 Å); 510, $36^\circ 2\theta$, 0,25 nm (2,5 Å)) resultan ser sensibles a la distorsión de la red; 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

Muestra	Cristalinidad		
	Reflexión pico 200		Labilidad del cinc relativa (%)
	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.º 1	0,4982	0,0023	42,3

- 35 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

- 40 La Fig. 2 representa una comparación de la resistencia de las superficies de 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.

- 50 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 (p. ej. 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 (p. ej. 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 referencia a los polímeros descritos en la presente memoria, el término peso molecular promedio en peso es el peso molecular promedio en peso determinado mediante cromatografía de filtración en gel según el protocolo que se encuentra en Colloids and Surfaces, Physico Chemical & Engineering Aspects, vol. 162, 2.000, págs. 107-121. Las unidades son daltons.

Los ejemplos de todas las patentes, las solicitudes de patente (y de cualquier patente derivada de las mismas, así como de cualquier solicitud de patente extranjera correspondiente publicada) y las publicaciones mencionadas en esta descripción se han incorporado como referencia en la presente memoria. Sin embargo, no se admite expresamente que ninguno de los documentos incorporados como referencia en la presente memoria enseñe o describa la presente invención.

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.

Aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención, será obvio para el experto en la técnica que pueden realizarse 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.

REIVINDICACIONES

1. Un agente anticorrosión 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 en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato de cinc básico que tiene la fórmula: $[ZnCO_3]_2 [Zn(OH)_2]_3$, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos; y
b) un ingrediente adyuvante.
2. Un agente anticorrosión según la reivindicación 1 en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxicarbonato de cinc y cobre.
3. Un agente anticorrosión según la reivindicación 1 en donde dicho material laminado que contiene cinc es carbonato de cinc básico.
4. Un agente anticorrosión según la reivindicación 1 en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxiclورو de cinc.
5. Un agente anticorrosión según la reivindicación 1 en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxinitrato de cinc.
6. Un agente anticorrosión según la reivindicación 1 en donde dicho material laminado que contiene cinc es hidroxisulfato de cinc.
7. Un agente anticorrosión según la reivindicación 1 en donde cuando se combina con un ingrediente adyuvante para formar un agente anticorrosión compuesto, dicho material laminado que contiene cinc está presente de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 10 % en peso de la composición.
8. Un agente anticorrosión según la reivindicación 7 en donde dicho material laminado que contiene cinc está presente de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 7 % en peso de la composición.
9. Un agente anticorrosión 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.
10. Un agente anticorrosión según la reivindicación 1 en donde los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} están presentes sobre 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.
11. Un agente anticorrosión según la reivindicación 10 en donde los compuestos de cinc o los iones Zn^{2+} están presentes sobre 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.
12. Un agente anticorrosión 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.
13. Un agente anticorrosión según la reivindicación 12 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.
14. 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 envase;
(b) un agente anticorrosión para tratar superficies de material de vidrio que comprende una cantidad eficaz de un material laminado que contiene cinc en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato de cinc básico que tiene la fórmula: $[ZnCO_3]_2 [Zn(OH)_2]_3$, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos;
(c) un ingrediente adyuvante; y
(d) instrucciones para utilizar dicho agente anticorrosión.

15. Un sistema de tratamiento según la reivindicación 14 que comprende uno o más de los siguientes:

- a) cuando dicho agente anticorrosión es combinado con un ingrediente adyuvante para formar un agente anticorrosión 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 sobre 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.

16. Una composición de materia doméstica, institucional, industrial, y/o comercial en un aparato lavavajillas que comprende solución de lavado que comprende un agente anticorrosión que comprende un material laminado que contiene cinc en donde dicho material laminado que contiene cinc comprende uno o más de los siguientes: carbonato de cinc básico que tiene la fórmula: $[ZnCO_3]_2 [Zn(OH)_2]_3$, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxiacetato de cinc, hidroxiclورو de cinc, hidroxicarbonato de cinc y cobre, hidroxilaurilsulfato de cinc, hidroxinitrato de cinc, hidroxisulfato de cinc, y mezclas de los mismos, en donde dicha solución de lavado comprende de aproximadamente 0,0001 ppm a aproximadamente 100 ppm de dicho material laminado que contiene cinc, y un ingrediente adyuvante en dicha solución de lavado durante el ciclo de lavado en un aparato lavavajillas.

17. Una composición de materia según la reivindicación 16, 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 contienen cinc en dicha solución de lavado.

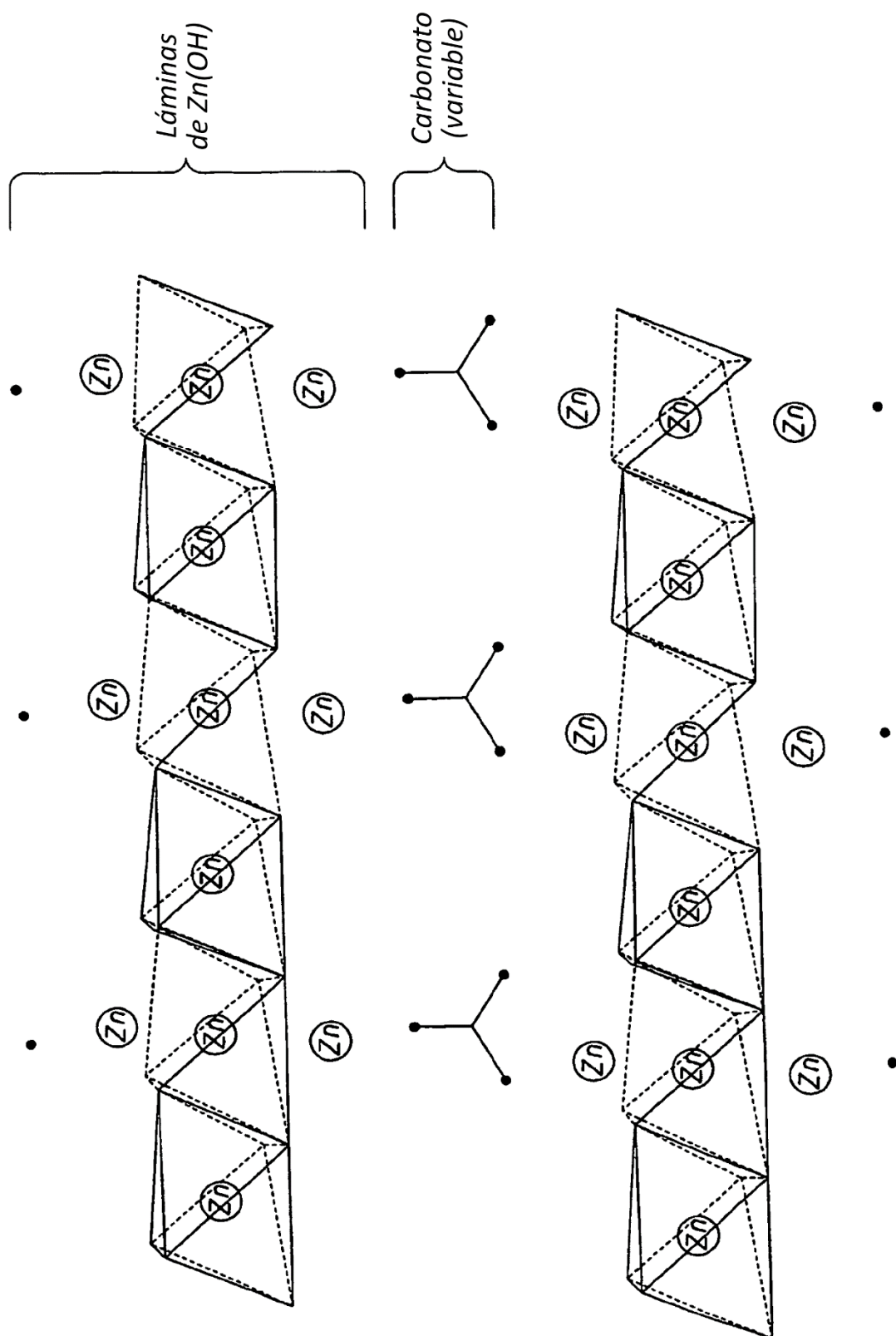


Fig. 1

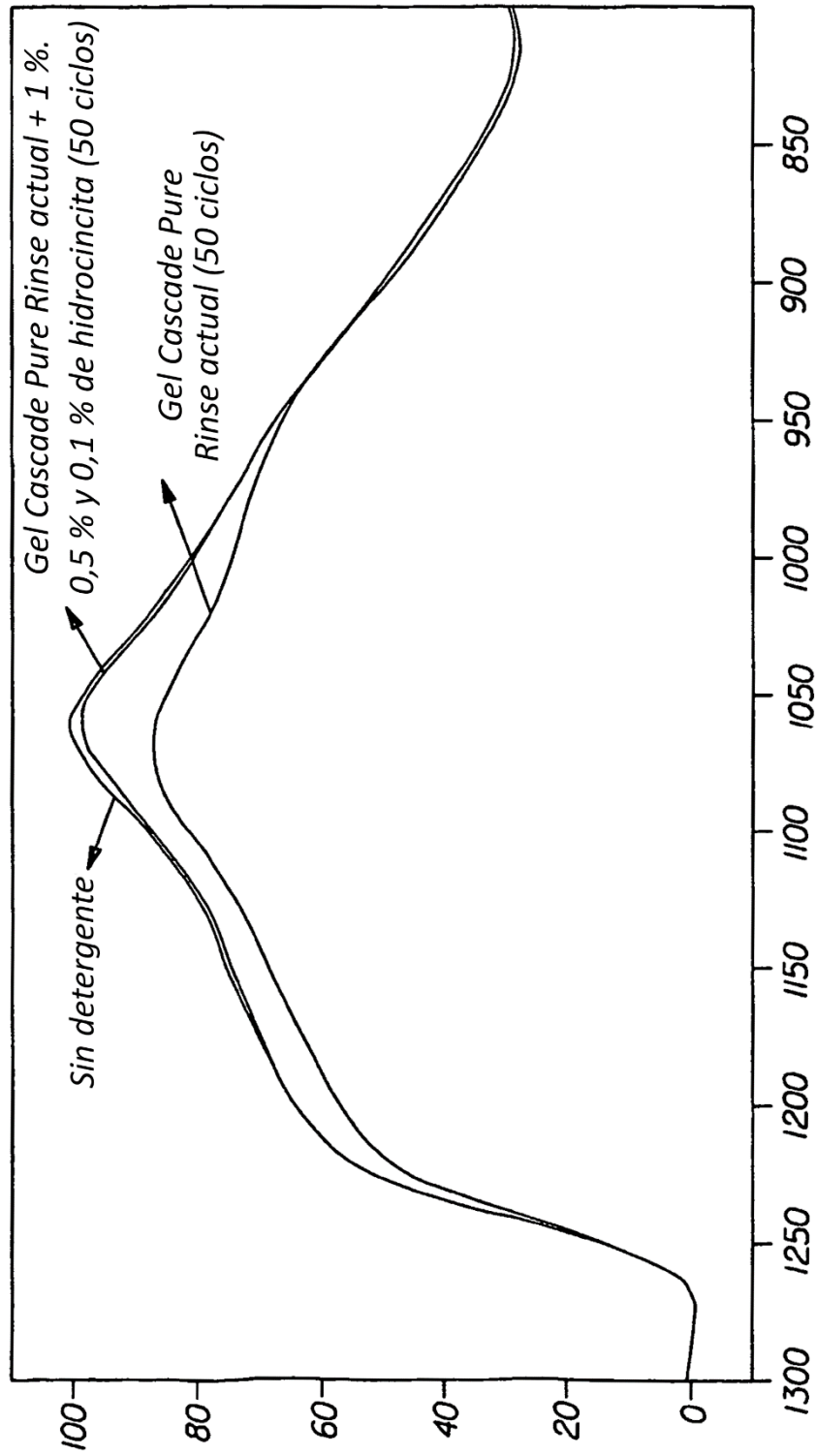


Fig. 2