

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 406**

51 Int. Cl.:

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08075274 .4**

96 Fecha de presentación: **19.05.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1961803**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Composición para la protección de cristalería en un proceso de lavavajillas**

30 Prioridad:
28.05.2003 GB 0312143

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2012

73 Titular/es:
**RECKITT BENCKISER N.V.
SIRIUSDREEF 14
2132 WT HOOFDDORP, NL**

72 Inventor/es:
Hahn, Karlheinz Ulrich Gerhard

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 384 406 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

Composición para la protección de cristalería en un proceso de lavavajillas

La presente invención se refiere a una composición que comprende sales de zinc y sales de bismuto para su uso en la protección de cristalería en un proceso para lavavajillas automático.

5 El problema de la corrosión de cristalería en los procesos automáticos de lavavajillas es bien reconocido. Se ha propuesto que el problema de corrosión de cristalería es el resultado de dos fenómenos separados. En primer lugar, se sugiere que la corrosión se debe a una fuga de minerales de la red de cristal, acompañado por la hidrólisis de la red de silicato. En segundo lugar, se sugiere que el material de silicato se libere del cristal.

10 Estos fenómenos pueden causar daños en la cristalería después de un número de ciclos de lavado separados. El daño puede incluir opacidad, rasguños, manchas y otra decoloración/efectos perjudiciales.

Se ha sugerido que los materiales de silicato son eficaces en evitar que los materiales se liberen liberado por la composición del cristal. Sin embargo, el uso de compuestos de silicato puede tener efectos secundarios perjudiciales, tales como la tendencia a aumentar la separación del material de silicato en la superficie del cristal.

15 Otra solución ha sido utilizar zinc, ya sea en forma metálica (tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N°3.677.820) o en forma de compuestos. El uso de compuestos de zinc solubles en la prevención de la corrosión de cristalería en un lavavajillas se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N°3.255.117.

20 Sin embargo, el uso de compuestos de zinc solubles puede dar lugar a efectos secundarios perjudiciales, tales como el desarrollo de un precipitado de compuestos de zinc insolubles formado por la interacción con otras especies típicamente presentes en la solución de lavado del lavavajillas. Esto ha significado que los compuestos de zinc a menudo insolubles (o más bien poco solubles) se prefieren como la fuente de zinc en la solución de lavado del lavavajillas. Las patentes europeas; EP-A-0 383 480 y EP-A-0 383 482 y EP-A-0 997 387) describen el uso de compuestos insolubles en agua que incluyen silicato de zinc, carbonato de zinc, carbonato básico de zinc ($Zn_2(OH)_2CO_3$), hidróxido de zinc, oxalato de zinc, monofosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$) y pirofosfato de zinc ($Zn_2 P_2O_7$) para este propósito.

25 Puesto que estos compuestos de zinc tienen sólo una baja solubilidad en agua es usual que los compuestos requieran tener un área superficial relativamente alta, que se consigue teniendo un tamaño de partícula pequeño, con el fin de intentar lograr una concentración suficiente en agua para obtener el efecto requerido de prevención de corrosión del cristal. A este respecto los documentos EP-A-0 383 480 y EP-A-0 387 997 especifican que el compuesto de zinc debe tener un tamaño de partícula menor a 250 μm , mientras que el documento EP-A-0 383 482 especifica un tamaño de partícula menor a 1,7 μm . Sin embargo, no se ha encontrado que el uso de un tamaño de partícula pequeño supere el problema de descarga y, por tanto, con el uso de estos compuestos insolubles, permanece el problema de los efectos de corrosión del cristal.

35 Se ha descubierto que el uso de cristales y materiales cerámicos que contienen zinc abarca el problema de la corrosión de la cristalería en un lavavajillas. El documento WO-A-01/64823 describe el uso de una composición cerámica que comprende zinc para proteger la cristalería en un proceso automático de de lavavajillas. Los documentos GB-A-2 372 500 y WO-A-00/39259 describen el uso de una composición de cristal soluble que comprende zinc (presente en forma de iones) para proteger la cristalería en un proceso para lavavajillas automático. El uso de una composición que contiene zinc de material cerámico/cristal supera los problemas de baja solubilidad/precipitación que se han descrito anteriormente en tanto ofrece una protección de cristalería eficaz.

40 Sin embargo, sigue existiendo un problema asociado con las composiciones que contienen zinc de material cerámico/cristal (y también con compuestos de zinc solubles/insolubles en agua) ya que estas composiciones no funcionan satisfactoriamente en la prevención de la corrosión de cristalería decorada.

45 La cristalería (y también otra cubertería, tales como placas) se puede decorar con un barniz aplicando un patrón o diseño a la cristalería/cubertería. El barniz comprende típicamente una mezcla de materiales, similar a la mezcla usada en la preparación de cristal, por lo general comprende además un óxido de metal (tal como óxido de plomo)/otro compuesto para proporcionarle color al barniz.

El barniz se aplica generalmente al cristal en un segundo proceso de cocción por recocido, normalmente a una temperatura más baja que el proceso de cocción del cristal. Se reconoce que la temperatura de cocción inferior proporciona el barniz con una menor resistencia/mayor sensibilidad a, por ejemplo, las condiciones de lavados.

50 El barniz de la cristalería/cubertería decorada puede aún sufrir una corrosión, incluso en presencia de un compuesto de zinc. La corrosión del barniz tiene el efecto de eliminar una porción del barniz de la cristalería/cubertería en un número de ciclos del lavavajillas. La eliminación de barniz tiene el efecto de que los patrones aplicados pierden su brillo y que se desvanecen los colores del patrón. Puesto que los barnices se usan comúnmente en productos de cristalería de primera calidad, tales en artículos hechos a mano, los consumidores que lavan estos productos se resisten a lavar los artículos decorados en un lavavajillas. Los fabricantes de productos esmaltados también son

cautelosos de recomendar el uso de lavavajillas automáticos para la limpieza de estos productos. Esto puede significar que el consumidor no tiene otra alternativa sino que lavar a mano tales cristalerías/cuberterías esmaltadas.

Se ha utilizado bismuto como un aditivo para ayudar a la prevención de corrosión de la corrosión de cristalería esmaltada. Por ejemplo, el documento BE 860180 describe el uso de bismuto para evitar daños de artículos decorados, esmaltados. Sin embargo, el valor de bismuto en este propósito se ha disminuido por los efectos perjudiciales que el uso del compuesto de bismuto tiene sobre otros componentes del proceso de lavado. En este sentido, se ha descubierto que el bismuto mancha los materiales plásticos (tales como, Tupperware®). El bismuto causa también la formación de una mancha marrón en la cristalería y cubertería no decoradas. También, aunque la parte esmaltada de la cristalería puede recibir protección, se ha descubierto que el bismuto mancha las porciones no esmaltadas. Por estas razones, el uso de bismuto como un protector de barniz se ha evitado.

El documento EP-A-70587 desvela una composición adyuvante de enjuague que comprende iones metálicos polivalentes para proteger la cristalería.

Un objeto de la presente invención es obviar/mitigar los problemas expuestos anteriormente.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende zinc y bismuto para su uso en la protección de cristalería en un proceso para lavavajillas automático., en el que el zinc y el bismuto están presentes como una sal y en el que la sal es una sal de nitrato, óxido, sulfato, fosfato, haluro, carbonato o carboxilato.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición que comprende zinc y bismuto para la protección de cristalería en un proceso para lavavajillas automático.

En la presente invención se entiende que el término cristalería incluye artículos hechos de cristal (tales como vasos y platos) que se pueden decorar (tal como, con un barniz y/o al aguafuerte/adición de cristal). El término cristalería se entiende también como que incluye otros artículos para el hogar, que pueden comprender un material diferente al cristal (por ejemplo, un material cerámico), pero que tienen un revestimiento acristalado/esmaltado o de decoración (tal como, un plato de cerámica esmaltada).

Se ha encontrado que una combinación de zinc y bismuto tiene propiedades especialmente beneficiosas en la prevención de la corrosión de cristalería proceso para lavavajillas automático. En efecto, no sólo es la composición altamente eficaz en la protección de cristalería normal, sino que también se ha encontrado que la composición es altamente eficaz en la protección de cristalería/cubertería esmaltada. Por tanto, una sola composición se puede utilizar ahora para proporcionar protección contra la corrosión de cristalería tanto para cristalería/cubertería decorada como para cristalería no decorada en un lavavajillas.

Adicionalmente, los efectos de protección de cristal y de protección barnices se consiguen utilizando una menor cantidad de cada componente de metal que la que ha sido previamente considerada necesaria. En concreto, la protección de cristal normal es ahora posible utilizando una cantidad mucho menor de zinc que la que ha sido previamente necesaria (generalmente la mitad de la cantidad), cuando se utiliza zinc en combinación con bismuto. Además, la protección de cristal esmaltado ha sido posible ahora utilizando una cantidad mucho menor de bismuto que la que ha sido previamente necesaria (generalmente la mitad de la cantidad), cuando se utiliza bismuto en combinación con zinc.

Debido a la reducción de la cantidad necesaria de materiales se consiguen varias ventajas adicionales. En primer lugar, se reduce el coste de utilización de cada material. En segundo lugar, se pueden evitar ahora problemas observados anteriormente causados por el uso de bismuto en un proceso para lavavajillas automático. En tercer lugar, la menor cantidad de cada material significa que el uso de la composición tiene un menor impacto ambiental y tiene regulaciones menos estrictas para el envasado y sensibilización del consumidor. En cuarto lugar, como se ha encontrado que los compuestos de zinc y bismuto solubles reducen el efecto de la lejía en, por ejemplo, el proceso de limpieza de té, reduciendo la cantidad de zinc y de bismuto reduce drásticamente este efecto perjudicial.

La proporción de zinc a bismuto presente en la composición está preferiblemente en el intervalo de 1:100 a 100:1 (en base a la masa de los metales). Más preferiblemente, la proporción de zinc a bismuto presente en la composición (en masa) es de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:5 a 5:1 y más preferiblemente de aproximadamente 1:1.

Teniendo en mente las proporciones descritas anteriormente, la cantidad de zinc y bismuto proporcionada a un ciclo de lavavajillas es preferiblemente de 1 a 1000 mg, más preferiblemente de 1 a 500 mg, más preferiblemente de 1 a 200 mg y más preferiblemente de 5 a 100 mg. Preferiblemente, este peso se refiere al peso combinado de ambos metales.

Más preferiblemente, el zinc y el bismuto están disponibles como iones en la solución de lavado del lavavajillas.

El zinc y el bismuto pueden estar en cualquier forma adecuada para proporcionar iones en el líquido del lavavajillas.

- Un ejemplo de una forma adecuada es el uso de una forma metálica de los metales. Esta forma puede estar como formas separadas de cada metal dispuesto dentro del lavavajillas. Se ha encontrado que tales formas se solubilizan en un número de ciclos de lavado, para proporcionar iones solubles de bismuto y zinc. La forma de metal puede comprender también una mezcla (tal como una aleación) de zinc y bismuto. La aleación puede contener otros elementos, tales como otros elementos de metal necesarios para garantizar la estabilidad/solubilidad de la aleación.
- Las formas físicas preferidas del metal/aleación incluyen láminas, láminas perforadas, fibras, gránulos, polvos, bloques (por ejemplo, cuboide) o una mezcla de las mismas.
- Otro ejemplo de una forma adecuada es el uso de una sal o compuesto de uno o ambos de bismuto y zinc. Más preferiblemente la sal/compuesto es uno que tenga una solubilidad apreciable en la solución de lavado de modo que el efecto del zinc y del bismuto se puede observar. Sin embargo, una sal de cualquier elemento que tenga sólo una baja solubilidad se puede utilizar también. En este último caso (como cuando una forma metálica de uno o más de los propios elementos se utiliza) la cantidad de sal/compuesto que se utiliza en el lavavajillas se puede incrementar en consecuencia para contrarrestar la baja solubilidad de las sales de baja solubilidad.
- Más preferiblemente la sal/compuesto no contiene un componente que sea agresivo/perjudicial para el lavavajillas/ contenidos del lavavajillas. En el caso en que la sal/compuesto es iónico, se prefiere que la sal/compuesto esté libre de aniones cloruro que se sabe que tienen un efecto perjudicial en los lavavajillas (más particularmente en los componentes de acero inoxidable del lavavajillas).
- Ejemplos preferidos de sales metálicas solubles incluyen compuestos con aniones tales como nitrato, sulfato, haluro (especialmente fluoruro), fosfato (cuando es soluble), carbonato y carboxilato (tales como, los aniones de C₁-C₁₀ mono o multi carboxi funcionales que contienen ácidos caboxílicos, especialmente acetato y citrato).
- Ejemplos preferidos de compuestos metálicos que tienen una baja solubilidad incluyen los óxidos de los metales.
- Una mezcla de más de un compuesto se puede utilizar. También un compuesto diferente de cada metal se puede utilizar.
- Más preferiblemente la sal/compuesto es parte de una formulación de detergente. La formulación de detergente puede comprender un adyuvante de enjuague.
- La formulación de detergente puede ser cualquier formulación de detergente común del tipo que se utiliza generalmente con lavavajillas. La formulación puede comprender una formulación líquida, en gel, polvo o pastilla. Cuando la formulación es un líquido/gel generalmente el zinc y bismuto estarán presentes en la solución dentro del líquido/gel. Sin embargo, también se contempla que el zinc y bismuto estén presentes en el líquido/gel en forma de una sal/compuesto insoluble de manera que el zinc/bismuto pueda comprender una partícula suspendida (por ejemplo, tal como una "mancha" encontrada típicamente en estas formulaciones).
- La formulación de detergente comprende normalmente otros componentes que se encuentran típicamente en formulaciones de detergentes para lavavajillas. A este respecto, la formulación de detergente comprende típicamente uno o más componentes seleccionados del grupo que comprenden tensioactivos (no iónicos, aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos), coadyuvantes, enzimas, supresores de espuma, blanqueadores, activadores de blanqueo, espesantes, perfumes y colorantes.
- Es más preferido que cuando el bismuto y zinc están presentes juntos en una formulación detergente para lavavajillas, los metales comprendan de 0,002 a 6% en peso (en base al peso de ambos metales) de la formulación detergente. Más preferiblemente, los metales comprenden de 0,01 a 3% en peso y más preferiblemente de 0,02 a 1,3% en peso de la formulación detergente para lavavajillas (por ejemplo 0,4% en peso para un pastilla de 20 g).
- En el caso de un adyuvante de enjuague, especialmente cuando el adyuvante de enjuague es la única fuente de bismuto y zinc para el lavavajillas, se prefiere que los metales comprendan de 0,03 a 30% en peso (en base al peso de ambos metales) de la formulación del adyuvante de enjuague. Más preferiblemente, los metales comprenden de 0,15 a 15% en peso y más preferiblemente de 0,3 a 7% en peso de la formulación del adyuvante de enjuague.
- El zinc y bismuto también pueden estar presentes en una formulación de material cerámico/cristal soluble. El material cerámico/cristal puede contener un material que forma el cristal tal como sílice (SiO₂), un óxido de metal alcali/alcalino (por ejemplo, Na₂O) y un óxido de fósforo (por ejemplo, P₂O₅).
- El cristal/material cerámico puede comprender un cuerpo homogéneo o como alternativa puede estar molido/triturado. Cuando el cristal/material cerámico se muele o tritura, tiene preferiblemente un tamaño de partícula medio inferior a 500 µm.
- También se apreciará que, para todas las formas del bismuto y zinc mencionadas anteriormente, se puede utilizar una mezcla de diferentes formas, en la que cada metal está presente en un formato físico diferente.
- A este respecto, también es posible que uno de los metales pueda estar presente en un aditivo, mientras que el otro metal pueda estar presente en una formulación de detergente/adyuvante de enjuague. Como un ejemplo, el zinc

5 puede estar presente en el detergente/adyuvante de enjuague para lavavajillas junto con uno o más de otros componentes de detergentes, mientras que el bismuto se puede añadir como un aditivo separado, tal como una composición de cristal que está dispuesta dentro de la máquina de lavavajillas. Es evidente que otras combinaciones de formas físicas que cumplan el requisito de que tanto el bismuto como zinc se suministren al líquido de lavado de acuerdo con la presente invención.

A continuación, la invención se describe además con referencia a los siguientes Ejemplos no limitativos.

Ejemplos – Compuestos de zinc/bismuto solubles*

*Con 'S' como posdata

10 En los presentes ejemplos la siguiente composición detergente (como se muestra en la Tabla 1) se ha utilizado como una base de formulación de detergente.

Tabla 1

Componente	%
Tripolifosfato sódico	48,0
Carbonato sódico	38,8
Colorante	1,0
Percarbonato sódico	6,0
TAED	2,0
Proteasa	1,3
Amilasa	0,4
Tensioactivo no iónico	1,0
Benzotriazol	0,25
Perfume	0,15

Método de prueba

15 En los ejemplos, se lavaron cristales de prueba entre 50 y 100 veces en un lavavajillas de prueba de especial resistencia (Miele G 540 Special).

Dosis de limpieza: 20 g del detergente de base descrito anteriormente, incluyendo además bismuto y zinc en los Ejemplos de acuerdo con la invención (con la cantidad especificada en los Ejemplos) y con aditivos alternativos (componente y cantidad especificados) en los Ejemplos comparativos. Dosificación automática al comienzo del ciclo de limpieza.

20 La dureza del agua en la máquina: el ablandamiento 0,1dGH, suavizado central a través de intercambiadores de iones, intercambiadores de iones de internos que no estén en funcionamiento.

Programa de limpieza a 65 °C (tanto el ciclo de limpieza como el de enjuague se operaron a 65 °C).

Consumo de agua por ciclo: 23,5 litros.

No había suciedad en el cristal a prueba.

25 El informe de la prueba comprendió los siguientes tipos de cristal:

Cristales transparentes

Luigi Bormoli (Italia):

"linea Michelangelo David " C32 copa de vino blanco de 19 cl.

Royal Leerdam (Holanda):

30 "Fiori" copa de vino blanco de 19 cl.

Arc-Internacional (Francia):

"Luminarc Octime Transparent", copa de whisky de 30 cl.

"Longchamp", Stenglass, copa de cristal de plomo de 17cl.

"Arcoroc Elegance", Copa de Vino de 14,5 cl.

5

Ruhr Kristall Glas (Alemania):

"Kölner Stange", vaso de cerveza de 24cl.

"RKG Bier", Copas de cerveza de 38 cl.

Nachtmann Bleikristallwerke (Alemania):

10

"Longdrink-cristal", edición especial (sensible a lavavajillas), producido especialmente para Reckitt Benckiser.

Cristalería Decorada

Ruhr Kristall Glas (Alemania):

"Snoopy Look in", vaso largo Nordland de 28 cl.

"Teddy", Primusbecher de 16 cl.

15

Arc-Internacional (Francia):

"Kenia" plato para comidas de 19,5 cm.

20 La pérdida de peso se determinó gravimétricamente después de 50 a 100 lavados de prueba. Cambios visibles en la superficie del cristal se evaluaron bajo luz natural o en una caja de luz especial. Las dimensiones de la caja de luz eran 70cm x 40cm x 65cm (l x b x a) y el interior de la caja estaba pintada de negro mate. La caja se iluminó desde arriba con una lámpara Osram con L 20w/25S (60 cm de longitud), que estaba cubierta por delante con una pantalla. Habían estantes dispuestos en la caja en la que los cristales se colocaron para su evaluación. La caja estaba abierta en la parte delantera.

25 La corrosión de cristal se evaluó utilizando los siguientes criterios, opacidad del cristal (GC), corrosión lineal (CL) y daño de decoración (DS). Los parámetros de opacidad de cristal y corrosión lineal se utilizaron en los cristales no decorados y el parámetro del daño de decoración en los cristales decorados. A cada parámetro se le proporcionó una puntuación de acuerdo con siguiente tabla.

Evaluación	Impacto del Daño
0	Sin daños en los cristales
1	Primer daño menor / apenas visible
2	Daños leves, visible para expertos o en la caja de luz
3	Daños visibles
4	Daños importantes, claramente visibles

Ejemplo Comparativo 1(S)

30 En el presente Ejemplo comparativo sólo se añadió zinc a la formulación de detergente de base. El zinc estaba presente en 0,4% en peso (en base al zinc), como mono-hidrato de sulfato de zinc ZnSO₄.H₂O.

Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 2a (Corrosión del Cristal) y en la Tabla 2b (Pérdida de Masa).

Tabla 2a - Corrosión del Cristal

Cristales	50 ciclos		100 Ciclos	
	GC	CL	GC	CL
Michelangelo	0,5	2,0	2,0	3,0
Octime	2,5	2,0	2,5	2,5
Longchamp	1,0	2,0	2,0	2,5
RKG Kölsch	1,5	2,0	1,0	2,0
RKG Bier	2,5	2,0	2,5	2,0
Nachtmann Longdrink	1,5	0,0	2,5	0,0
Arcoroc Elegance	2,5	0,0	2,5	2,0
<i>Promedio</i>	1,71	1,43	2,14	2,00
Cristalería Decorado				
	DS		DS	
Snoopy	1,5		2,5	
Teddy	1,5		2,5	
Kenia Plates	2,0		3,0	
<i>Promedio</i>	1,67		2,67	

Tabla 2b - Pérdida de Masa

Cristales	Pérdida de masa en 50 ciclos (mg)	Pérdida de masa en 100 ciclos (mg)
Michelangelo	10	20
Octime	13	27
Longchamp	22	45
RKG Kölsch	10	21
RKG Bier	18	39
Nachtmann Longdrink	25	53
Arcoroc Elegance	10	20
<i>Suma</i>	108	225
Cristalería Decorada		
Snoopy	37	91
Teddy	12	35
Kenia placas	28	77
<i>Suma</i>	77	203

Ejemplo Comparativo 2(S)

En el presente Ejemplo Comparativo sólo se ha añadido bismuto a la formulación de detergente de base. El bismuto estaba presente en 0,4% en peso (en base a bismuto), como citrato de bismuto.

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 3a (Corrosión del Cristal) y en la Tabla 3b (Pérdida de Masa).

5

Tabla 3a - Corrosión del Cristal

Cristales	50 ciclos		100 Ciclos	
	GC	CL	GC	CL
Michelangelo	1,5	2,5	0,5	3,5
Octime	2,5	2,5	2,5	3,0
Longchamp	2,5	3,0	3,5	4,0
RKG Kölsch	2,0	2,5	2,0	4,0
RKG Bier	2,5	2,5	2,5	3,5
Nachtmann Longdrink	2,5	0,0	3,5	0,0
Arcoroc Elegance	2,5	2,5	3,0	4,0
<i>Promedio</i>	<i>2,29</i>	<i>2,21</i>	<i>2,5</i>	<i>3,14</i>
Cristalería Decorada				
	DS		DS	
Snoopy	0,5		1,0	
Teddy	0,5		0,5	
Kenia Plates	1,0		1,0	
<i>Promedio</i>	<i>0,67</i>		<i>0,83</i>	

Tabla 3b - Pérdida de masa

Cristales	Pérdida de masa en 50 ciclos (mg)	Pérdida de masa en 100 ciclos (mg)
Michelangelo	17	26
Octime	20	28
Longchamp	44	76
RKG Kölsch	20	33
RKG Bier	33	45
Nachtmann Longdrink	58	79
Arcoroc Elegance	17	23
<i>Suma</i>	<i>209</i>	<i>311</i>

(continuación)

Cristales	Pérdida de masa en 50 ciclos (mg)	Pérdida de masa en 100 ciclos (mg)
Cristalería Decorada		
Snoopy	21	28
Teddy	15	19
Kenia Plates	30	41
<i>Suma</i>	<i>66</i>	<i>88</i>

5 Ejemplos Comparativos 1(S) y 2(S) indican que aunque el zinc es capaz de proporcionar protección contra la corrosión para la cristalería no decorada ofrece protección deficiente para la cristalería decorada (cuando está presente en la formulación en 0,4% en peso).

De forma inversa, el bismuto es capaz de proporcionar protección contra la corrosión para la cristalería decorada, sin embargo, ofrece una protección deficiente para la cristalería no decorada (cuando está presente en la formulación en 0,4% en peso).

Ejemplo 1(S)

10 En el presente Ejemplo tanto el bismuto como el zinc se han añadido a la formulación de detergente de base. El bismuto estaba presente en 0,2% en peso (en base al bismuto), como citrato de bismuto. El zinc estaba presente en 0,2% en peso (en base al zinc), como citrato de zinc.

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 4a (Corrosión del Cristal) y en la Tabla 4b (Pérdida de Masa).

Tabla 4a - Corrosión del Cristal

Cristales	50 ciclos		100 Ciclos	
	GC	CL	GC	CL
Michelangelo	1,0	1,0	1,5	2,0
Octime	2,0	1,5	2,0	2,0
Longchamp	2,0	2,0	2,5	2,5
RKG Kölsch	0,0	1,5	1,0	2,0
RKG Bier	1,5	2,0	2,0	2,0
Nachtmann Longdrink	2,5	0,0	3,0	0,0
Arcoroc Elegance	2,0	2,0	2,5	2,5
<i>Promedio</i>	<i>1,57</i>	<i>1,43</i>	<i>2,07</i>	<i>1,86</i>
Cristalería Decorada	DS		DS	
Snoopy	0.0		0.5	
Teddy	0.5		1.0	
Kenia Plates	0.5		0.5	
<i>Promedio</i>	<i>0,33</i>		<i>0,67</i>	

Tabla 4b - Pérdida de masa

Cristales	Pérdida de masa en 50 ciclos (mg)	Pérdida de masa en 100 ciclos (mg)
Michelangelo	18	27
Octime	10	16
Longchamp	16	33
RKG Kölsch	10	23
RKG Bier	11	27
Nachtmann Longdrink	21	54
Arcoroc Elegance	13	18
<i>Suma</i>	<i>100</i>	<i>199</i>
Cristalería Decorada		
Snoopy	14	29
Teddy	7	17
Kenia Plates	24	41
<i>Suma</i>	<i>45</i>	<i>87</i>

5 En contraste a los Ejemplos Comparativos 1(S) y 2(S), el Ejemplo 1(S) muestra sorprendentemente que una formulación que contiene una combinación de zinc y bismuto (ambos presentes en 0.2% en peso) proporciona igual/mejor protección contra la corrosión en cristalería no decorada (en comparación con un 0,4% en peso de zinc). Además, la combinación de zinc y bismuto proporciona igual protección contra la corrosión en cristalería decorada (en comparación con un 0,4% en peso de bismuto).

Estos efectos son ambos inesperados.

10 Por lo tanto, se ha demostrado que, con la inclusión de 0,2% en peso de bismuto, la cantidad de zinc incluida en una formulación detergente se puede reducir a la mitad (de 0,4% en peso a 0,2% en peso), sin embargo, se sigue alcanzando la misma cantidad de protección contra la corrosión en cristalería no decorada. La misma situación se de reducción aplica para el bismuto y la cristalería decorada con la incorporación de zinc.

Además, la composición ofrece una protección tanto para cristalería decorada como no decorada.

Ejemplos - Zinc/bismuto metálico s*

15 * Con "M" como una posdata.

En los presentes ejemplos la siguiente composición detergente (como se muestra en la Tabla 5) se ha utilizado como una base de formulación de detergente.

Tabla 5

Componente	%
Tripolifosfato sódico	45,0
Carbonato sódico	18,5
Bicarbonato sódico	2,0
Colorante	0,15
Perborato sódico	10,0

(continuación)

Componente	%
TAED	2,0
Proteasa	1,5
Amilasa	0,5
Tensioactivo no iónico	3,5
Polietilenglicol	7,5
Benzotriazol	0,25
Perfume	0,15

Método de prueba, cristales, evaluación de daños

Como para los compuestos de zinc/bismuto solubles.

5 Ejemplo Comparativo 1(M)

En el presente ejemplo sólo se añadió zinc a la formulación de detergente de base. El zinc estaba presente en 0,06 g por ciclo, en la forma de una lámina de zinc metálico (13 mm x 6 mm x 1 mm, masa de 60g, 6g de pérdida de masa durante 100 ciclos).

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 6a (Corrosión del Cristal) y en la Tabla 6b (Pérdida de Masa).

10

Tabla 6a - Corrosión del Cristal

Cristales	100 Ciclos	
	GC	CL
Octime	0,5	2,5
Longchamp	2,0	3,5
RKG Kölsch	1,0	3,0
Fiori	1,0	3,5
Nachtmann Longdrink	3,5	0,0
Arcoroc Elegance	3,0	3,5
<i>Promedio</i>	<i>1,83</i>	<i>2,67</i>
Cristalería Decorada		
	DS	
Snoopy	3,0	
Teddy	3,0	
Kenia Plates	4,0	
<i>Promedio</i>	<i>3,33</i>	

Tabla 6b - Pérdida de masa

Cristales	Pérdida de masa en 100 ciclos (mg)
Octime	37,5
Longchamp	73
RKG Kölsch	47
Fiori	31
Nachtmann Longdrink	103
Arcoroc Elegance	29
<i>Suma</i>	<i>320,5</i>
Cristalería Decorada	
Snoopy	276
Teddy	85
Kenia Plates	160
<i>Suma</i>	<i>521</i>

Ejemplo Comparativo 2(M)

5 En el presente Ejemplo sólo se añadió bismuto a la formulación de detergente de base. El bismuto estaba presente en 0,2 g por ciclo, como polvo de bismuto metálico fino.

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 7a (Corrosión del Cristal) y en la Tabla 7b (Pérdida de Masa).

Tabla 7a - Corrosión del Cristal

Cristales	100 Ciclos	
	GC	CL
Octime	1,5	4,0
Longchamp	3,5	3,5
RKG Kölsch	2,0	4,0
Fiori	1,5	4,0
Nachtmann Longdrink	3,0	0,0
Arcoroc Elegance	3,5	4,0
<i>Promedio</i>	<i>2,5</i>	<i>3,25</i>
<i>(Continúa)</i>		
Cristalería Decorada	DS	
Snoopy	3,5	
Teddy	3,0	
Kenia Plates	4,0	
<i>Promedio</i>	<i>3,5</i>	

Tabla 7b - Pérdida de Masa

Cristales	Pérdida de masa en 100 ciclos (mg)
Octime	75,5
Longchamp	204
RKG Kölsch	90
Fiori	59
Nachtmann Longdrink	288
Arcoroc Elegance	64
<i>Suma</i>	<i>780,5</i>
Cristalería Decorada	
Snoopy	413
Teddy	195
Kenia Plates	271
<i>Suma</i>	<i>879</i>

Ejemplo Comparativo 3 (M)

En el presente Ejemplo no añadió ni bismuto ni zinc a la formulación de detergente de base.

- 5 Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 8a (Corrosión del Cristal) y en la Tabla 8b (Pérdida de Masa).

Tabla 8a - Corrosión del Cristal

Cristales	100 Ciclos	
	GC	CL
Octime	1,5	3,5
Longchamp	3,0	3,5
RKG Kölsch	2,0	4,0
Fiori	1,5	4,0
Nachtmann Longdrink	3,0	0,0
Arcoroc Elegance	4,0	4,0
<i>Promedio</i>	<i>2,5</i>	<i>3,17</i>
Cristalería Decorada		
	DS	
Snoopy	3,5	
Teddy	3,5	
Kenia Plates	4,0	
<i>Promedio</i>	<i>3,67</i>	

Tabla 8b - Pérdida de masa

Cristales	Pérdida de masa en 100 ciclos (mg)
Octime	78
Longchamp	210
RKG Kölsch	88
Fiori	86
Nachtmann Longdrink	242
Arcoroc Elegance	71
<i>Suma</i>	<i>775</i>
Cristalería Decorada	
Snoopy	549
Teddy	151
Kenia Plates	276
<i>Suma</i>	<i>976</i>

Los Ejemplos Comparativos 1(M), 2(M) y 3(M) muestran que, aunque el zinc metálico es capaz de proporcionar protección contra la corrosión para cristalería no decorada, ofrece una protección deficiente para la cristalería decorada.

- 5 El bismuto metálico ofrece protección deficiente para la cristalería decorada y no decorada.

Ejemplo 1(M) (no de acuerdo con la invención)

En el presente ejemplo tanto el bismuto como el zinc se añadieron a la formulación de detergente de base. El bismuto estaba presente en 0,2 g por ciclo, como polvo de bismuto metálico fino. El zinc estaba presente en 0,06 g por ciclo, en forma de una lámina de zinc metálico (13 mm x 6 mm x 1 mm, masa de 60g, 6g de pérdida de masa en 100 ciclos).

10

Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 9a (Corrosión del Cristal) y en la Tabla 9b (Pérdida de Masa).

Tabla 9a - Corrosión del Cristal

Cristales	100 Ciclos	
	GC	CL
Octime	0,5	2,5
Longchamp	2,5	3,0
RKG Kölsch	1,0	2,5
Fiori	0,5	3,0
Nachtmann Longdrink	2,5	0,0
Arcoroc Elegance	2,5	3,0
<i>Promedio</i>	<i>1,58</i>	<i>2,33</i>

(continuación)

Cristalería Decorada	DS
Snoopy	2,5
Teddy	2,5
Kenia Plates	3,0
<i>Promedio</i>	<i>2,67</i>

Tabla 9b - Pérdida de masa

Cristales	Pérdida de masa en 100 ciclos (mg)
Octime	25
Longchamp	69
RKG Kölsch	41
Fiori	29
Nachtmann Longdrink	92
Arcoroc Elegance	27
<i>Suma</i>	<i>283</i>
Cristalería Decorada	
Snoopy	181
Teddy	76
Kenia Plates	118
<i>Suma</i>	<i>375</i>

5 En contraste con los Ejemplos Comparativos 1(M), 2(M) y 3(M), el Ejemplo 1(M) muestra sorprendentemente que una formulación que contiene una combinación de zinc y bismuto metálicos proporciona una mayor protección contra la corrosión en cristalería no decorada (en comparación con sólo uno de los metales). Además, la combinación de zinc y bismuto proporciona mayor protección contra la corrosión en cristalería decorada (en comparación con sólo uno de los metales).

10 Ambos efectos son inesperados.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de detergente para lavavajillas que comprende zinc y bismuto para su uso en la protección de cristalería en un proceso para lavavajillas automático, en la que el zinc y el bismuto están presentes como una sal, en la que la sal es una sal de nitrato, sulfato óxido, fosfato, haluro, carbonato o carboxilato.
- 5 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la proporción de zinc a bismuto en la composición es de 1:100 a 100:1 (en base a la masa de los metales).
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la proporción de zinc a bismuto presente en la composición (en masa) es de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:5 a 5:1 y más preferiblemente de aproximadamente 1:1.
- 10 4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el bismuto y el zinc comprenden de 0,002% en peso a 6% en peso (en base al peso de ambos metales) de la formulación de detergente.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el bismuto y zinc comprenden de 0,01 a 3% en peso y más preferiblemente de 0,02 a 1,3 % en peso (por ejemplo, 0,4% en peso) de la formulación de detergente.