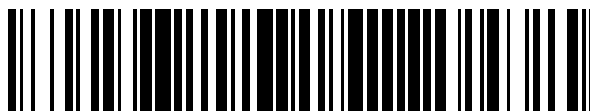


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 287**

51 Int. Cl.:

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2004 E 10158269 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2194115**

54 Título: **Composición para la protección de artículos de vidrio en un procedimiento de lavavajillas**

30 Prioridad:

28.05.2003 GB 0312143

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

16.07.2014

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER N.V. (100.0%)
SIRIUSDREEF 14
2132 WT HOOFDORP, NL**

72 Inventor/es:

HAHN, KARLHEINZ ULRICH GERHARD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 477 287 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 artículos de vidrio en un procedimiento de lavavajillas

- 5 La presente invención se refiere a una composición que comprende zinc y bismuto para su uso para la protección de artículos de vidrio en un procedimiento de lavavajillas automático.

10 El problema de la corrosión de artículos de vidrio en procedimientos de lavavajillas automáticos está bien establecido. Se ha sugerido que el problema de la corrosión de artículos de vidrio es el resultado de dos fenómenos separados. En primer lugar, se sugiere que la corrosión es debida a la pérdida de minerales del retículo de vidrio, acompañada de la hidrólisis del retículo de silicato. En segundo lugar, se sugiere que es liberado material de silicato desde el vidrio.

15 Estos fenómenos pueden provocar deterioro al artículo de vidrio después de un cierto número de ciclos de lavado separados. El deterioro puede incluir turbidez, rayados, vetas y otros efectos de decoloración/ perjudiciales.

20 Los materiales de silicato se ha sugerido que son eficaces para prevenir que se liberen materiales por parte de la composición de vidrio. Sin embargo, el uso de compuestos de silicatos puede tener efectos secundarios perjudiciales como la tendencia a aumentar la separación de material de silicato en la superficie de vidrio.

Una solución adicional ha sido utilizar zinc en forma metálica (como se describe en la patente de EE.UU nº 3.677.820) o en la forma de compuestos. El uso de compuestos de zinc solubles en la prevención de la corrosión de artículos de vidrio en un lavavajillas se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU nº 3.255.117.

25 Sin embargo, el uso de compuestos de zinc solubles puede dar lugar a efectos secundarios perjudiciales como el desarrollo de un precipitado de compuestos de zinc insolubles formados mediante interacción con otras especies normalmente presentes en el licor de lavado del lavavajillas. Esto ha supuesto a menudo que sean preferidos compuestos de zinc insolubles (o bien escasamente solubles) como la fuente de zinc en el licor de lavado del lavavajillas. Las patentes europeas EP-A-0.383.480, EP-A-0.383.482 y EP-A-0.387.997 describen el uso de compuestos insolubles en agua que incluyen silicato de zinc, carbonato de zinc, carbonato de zinc básico ($Zn_2(OH)_2CO_3$), hidróxido de zinc, oxalato de zinc, monofosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$) y pirofosfato de zinc ($Zn_2P_2O_7$) para estos fines.

35 Como estos compuestos de zinc tienen solo una baja solubilidad en agua, es habitual que se requiera que los compuestos tengan un área superficial relativamente elevada, que se consigue teniendo un tamaño de partículas pequeño con el fin de intentar conseguir una concentración suficiente en agua para obtener el efecto de prevención de la corrosión de vidrio necesario. A este respecto, los documentos EP-A-0.383.480 y EP-A-0.387.997 especifican que los compuestos de zinc deben tener un tamaño de partículas menor que 250 μm , mientras que el documento EP-A-0.383.482 especifica un tamaño de partículas menor que 1,7 μm . Sin embargo, el uso de un tamaño de partículas pequeño no se ha encontrado que resuelva las cuestiones de suministro y, por tanto, con el uso de estos compuestos insolubles permanece el problema de los efectos de corrosión del vidrio.

45 El uso de vidrios y productos cerámicos que contienen zinc se ha encontrado que aborda el problema de la corrosión de artículos de vidrio en un lavavajillas. El documento WO-A-01/64823 describe el uso de una composición cerámica que comprende zinc para proteger artículos de vidrio en un procedimiento de lavavajillas automático. Los documentos GB-A-2.372.500 y WO-A-00/39259 describen el uso de una composición de vidrio soluble que comprende zinc (en la forma de iones) para proteger el artículo de vidrio en un procedimiento de lavavajillas automático. El uso de una composición de cerámica/ vidrio que contiene zinc resuelve los problemas de la escasa solubilidad/ precipitación anteriormente descritos, mientras ofrece una protección efectiva de los artículos de vidrio.

50 Sin embargo, existe todavía un problema asociado a las composiciones de cerámica/ vidrio que contienen zinc (y también con compuestos de zinc solubles/ insolubles en agua) en cuanto que estas composiciones no rinden satisfactoriamente en la prevención de la corrosión de artículos de vidrio decorados.

55 Los artículos de vidrio (y también otra loza, como platos) pueden estar decorados con un esmalte para aplicar un modelo o diseño al artículo de vidrio/ loza. El esmalte comprende normalmente una mezcla de materiales, similar a la mezcla usada en la preparación del vidrio, que comprende habitualmente de forma adicional un óxido metálico (como óxido de plomo)/ otro compuesto para proporcionar color al esmalte.

60 El esmalte es aplicado habitualmente al vidrio en un segundo procedimiento de recocido por cocción, habitualmente a una temperatura inferior a la del procedimiento de recocido por cocción. Está establecido que la temperatura de cocción inferior proporciona al esmalte una flexibilidad inferior/ sensibilidad superior, por ejemplo, a las condiciones del lavavajillas.

65 El esmalte del artículo de vidrio/ loza decorado puede sufrir todavía corrosión, incluso en presencia de un compuesto de zinc. La corrosión del esmalte tiene el efecto de suprimir una parte del esmalte del artículo de vidrio/ loza a lo

largo de un cierto número de ciclos del lavavajillas.

La supresión del esmalte tiene el efecto de que los modelos aplicados pierden su brillo y los colores del modelo se desvanecen. Como los esmaltes son comúnmente usados en productos de vidrio de calidad, como artículos hechos a mano, los consumidores que lavan estos productos desconfían de lavar los artículos esmaltados en un lavavajillas. Los fabricantes de productos esmaltados desconfían también de recomendar el uso de lavavajillas automáticos para limpiar estos productos. Esto puede significar que el consumidor no tiene otra alternativa que lavar a mano estos artículos de vidrio/ loza esmaltados.

El bismuto ha sido usado como un aditivo para ayudar a la prevención de la corrosión de artículos de vidrio esmaltados. Por ejemplo, el documento BE 860.180 describe el uso de bismuto para evitar el deterioro de artículos esmaltados decorados. Sin embargo, el valor del bismuto para estos fines ha resultado disminuido por los efectos perjudiciales que tiene el uso de un compuesto de bismuto sobre otros componentes del procedimiento de lavado. A este respecto, se ha encontrado que el bismuto mancha materiales de plástico (como Tupperware®). El bismuto provoca también la formación de manchas marrones en artículos de vidrio y cubiertos no decorados. También, aunque la parte esmaltada del artículo de vidrio puede recibir protección, se ha encontrado que el bismuto mancha las partes no decoradas. Por estas razones, ha sido evitado el uso de bismuto como un protector de esmaltes.

El documento EP-A-70587 describe una composición adyuvante de aclarado que comprende iones de metales polivalentes para la protección de artículos de vidrio.

Es un objeto de la presente invención evitar/ paliar los problemas anteriormente indicados.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende zinc y bismuto para ser usada en la protección de artículos de vidrio en un procedimiento de lavavajillas automático en el que la composición comprende una formulación detergente, una formulación adyuvante del aclarado o una formulación de cerámica/ vidrio soluble.

En la presente invención, se entiende que la expresión "artículos de vidrio" incluye artículos hechos de vidrio (como vasos para beber y platos) que pueden estar decorados (como mediante un esmalte y/ o con adición de grabado/ vidrio). La expresión "artículo de vidrio" se entiende que incluye también otros artículos de menaje del hogar que pueden comprender un material distinto del vidrio (como un producto cerámico) pero que tienen un revestimiento o decoración de vidrio/ esmalte (como un plato de cerámica esmaltada).

Se ha encontrado que una combinación de zinc y bismuto tiene propiedades especialmente ventajosas en la prevención de la corrosión de artículos de vidrio en un procedimiento de lavavajillas automático. De hecho, no solamente la composición es altamente eficaz en la protección de artículos de vidrio normales sino que la composición se ha encontrado que es altamente eficaz para proteger artículos de vidrio/ loza esmaltados. Por tanto, puede ser usada ahora una única composición para proporcionar protección de corrosión de artículos de vidrio/ vajillas decorados y artículos de vidrio no decorados en un lavavajillas.

Adicionalmente, los efectos de protección del vidrio y protección del esmalte se consiguen usando una cantidad inferior de cada metal componente de lo que previamente se consideraba necesario. A saber, la protección del vidrio normal es posible ahora usando una cantidad muy inferior de zinc a la que era previamente necesaria (normalmente la mitad de la cantidad), cuando se usa zinc en combinación con bismuto. También, la protección del vidrio esmaltado se ha hecho ahora posible usando una cantidad muy inferior de bismuto a la que era previamente necesaria (normalmente la mitad de la cantidad), cuando se usa bismuto en combinación con zinc.

Debido a la reducción de la cantidad de materiales necesarios, se realizaron diversas ventajas adicionales. En primer lugar, el coste de uso de cada material se disminuye. En segundo lugar, los problemas previamente observados provocados mediante el uso de bismuto en un procedimiento de lavavajillas automático pueden ser ahora evitados. En tercer lugar, la cantidad inferior de cada material significa que el uso de la composición tiene un menor impacto medioambiental y tiene menos regulaciones restrictivas para el envasado y la atención del usuario. En cuarto lugar, como los compuestos solubles de zinc y bismuto se ha encontrado que reducen el efecto de blanqueo, por ejemplo, sobre el rendimiento de limpieza de artículos de té, reduciendo la cantidad de zinc y bismuto se reduce enormemente este efecto perjudicial.

La relación de zinc a bismuto en la composición está preferentemente en el intervalo de 1:100 a 100:1 (basado en el peso de los metales). Más preferentemente, la relación de zinc a bismuto en la composición (en peso) es de 1:10 a 10:1, más preferentemente de 1:5 a 5:1 y lo más preferentemente de aproximadamente 1:1.

Teniendo en cuenta las relaciones indicadas, la cantidad de zinc y bismuto proporcionada a un ciclo de lavavajillas es preferentemente de 1 a 1000 mg, más preferentemente de 1 a 500 mg, más preferentemente de 1 a 200 mg y lo más preferentemente de 5 a 100 mg. Preferentemente, este peso se refiere al peso combinado de ambos metales.

Lo más preferentemente, el zinc y el bismuto están disponibles en forma de iones en el licor de lavado del

lavavajillas.

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

- 5 Un ejemplo de una forma adecuada es el uso de una forma metálica de los metales. Esta forma puede ser como formas separadas de cada metal suministrado en el lavavajillas. Estas formas se ha encontrado que están solubilizadas a lo largo de un cierto número de ciclos de lavado para proporcionar iones solubles de bismuto y zinc. La forma del metal puede comprender también una mezcla (como una aleación) de zinc y bismuto. La aleación puede contener elementos adicionales como otros elementos metálicos necesarios para asegurar la estabilidad/
- 10 solubilidad de la aleación.

Las formas físicas preferidas del metal/ aleación incluyen láminas, láminas perforadas, fibras, gránulos, polvos, bloques (por ejemplos, cuboides) o una mezcla de las mismas.

- 15 Otro ejemplo de forma adecuada es el uso de una sal o compuesto de uno o ambos de bismuto y zinc. Lo más preferentemente, la sal/ compuesto es una que tiene una solubilidad apreciable en el licor de lavado de forma que puede ser observado el efecto del zinc y el bismuto. Sin embargo, puede ser usada también una sal de cualquiera de los dos elementos que tenga solamente una baja solubilidad. En este último caso (como cuando se usa una forma metálica de uno o más de los propios elementos) la cantidad de sal/ compuesto que se usa en el lavavajillas
- 20 puede ser aumentada consecuentemente para contrarrestar la baja solubilidad de las sales de baja solubilidad.

- Lo más preferentemente, la sal/compuesto no contiene un elemento que sea agresivo/ perjudicial para el lavavajillas/contenido del lavavajillas. En el caso de que la sal/ compuesto sea iónico, se prefiere que la sal/ compuesto esté exenta de aniones cloruros que está establecido que tienen un efecto perjudicial sobre los
- 25 lavavajillas (más particularmente sobre los componentes del lavavajillas de acero inoxidable).

- Ejemplos preferidos de sales metálicas solubles incluyen compuestos con aniones como nitrato, sulfato, haluro (especialmente fluoruro), fosfato (cuando sea soluble), carbonato y carboxilato (como los aniones de una función mono- o multi-carboxi de C₁-C₁₀ que contienen ácidos carboxílicos, especialmente acetato y citrato).
- 30

Ejemplos preferidos de compuestos metálicos que tienen una solubilidad inferior incluyen los óxidos de los metales.

- Puede ser usada también una mezcla de más de un compuesto. También, se puede usar un compuesto diferente de cada metal.
- 35

- La formulación detergente puede ser cualquier formulación detergente común del tipo que se emplea habitualmente con lavavajillas. La formulación puede contener una formulación líquida, de gel, polvo o pastillas. Cuando la formulación es un líquido/ gel, generalmente el zinc y el bismuto estarán presentes en solución en el líquido/gel. Sin embargo, está contemplado también que tengan el zinc y el bismuto presentes en el líquido/ gel en la forma de una
- 40 sal/ compuesto insoluble de forma que el zinc/ bismuto puede comprender una partícula en suspensión (por ejemplo, como una "mota" normalmente encontrada en estas formulaciones).

- La formulación detergente comprende normalmente otros componentes que se encuentran normalmente en las formulaciones detergentes de lavavajillas. A este respecto, la formulación detergente comprende normalmente uno o más componentes seleccionados entre el grupo que comprende tensioactivos (no iónicos, aniónicos, catiónicos y de iones híbridos), mejoradores de la detergencia, enzimas, supresores de la formación de espuma, blanqueadores, activadores de blanqueo, espesantes, perfumes y colorantes.
- 45

- Lo más preferido es que cuando el bismuto y el zinc están presentes conjuntamente en una formulación detergente de lavavajillas, los metales comprenden de 0,002 a 6% p (basado en el peso de ambos metales) de la formulación detergente. Más preferentemente, los metales comprenden de 0,01 a 3% p y lo más preferentemente de 0,02 a 1,3% p de la formulación detergente de lavavajillas (por ejemplo, 0,4% p para una pastilla de 20 g).
- 50

- En el caso de un adyuvante del aclarado, especialmente cuando el adyuvante del aclarado es la única fuente de bismuto y zinc para el lavavajillas, es preferido que los metales comprendan de 0,03 a 30% p (basados en el peso de ambos metales) de la formulación adyuvante del aclarado. Más preferentemente, los metales comprenden de 0,15 a 15% p y, lo más preferentemente, de 0,3 a 7% p de la formulación adyuvante del aclarado.
- 55

- El zinc y el bismuto pueden estar presentes también en una formulación soluble de cerámica/ vidrio. El vidrio/ cerámica puede contener un material formador de vidrio como sílice (SiO₂), un álcali/ óxido de metal alcalino (por ejemplo, Na₂O) y un óxido de fósforo (por ejemplo, P₂O₅).
- 60

- El vidrio/ cerámica puede comprender una estructura homogénea o, en una alternativa puede estar triturado/ troceado. Cuando el vidrio/ cerámica está triturado o troceado, tiene preferentemente un tamaño medio de partículas de menos de 500 µm.
- 65

Se apreciará también que para todas las formas de bismuto y zinc anteriormente mencionadas puede ser usada una mezcla de formas diferentes, en las que cada metal esté presente en un formato físico diferente.

La invención se describe seguidamente haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

5 Ejemplos – Compuestos de Zinc/ Bismuto solubles*

* usando "S" como añadido posterior.

10 En estos ejemplos se usó la siguiente composición detergente (como se muestra en la Tabla 1) como una base de formulación detergente.

Tabla 1

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

15 Método de ensayo

En los ejemplos los vidrios de ensayos se lavaron de 50 a 100 veces en un lavavajillas de ensayo de resistencia especial (Miele G 540 Special).

20 Dosificación de limpieza: 20 g del detergente de base anteriormente descrito que incluye adicionalmente bismuto y zinc en los ejemplos según 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.

25 Dureza del agua en la máquina: 0,1 dGH, ablandamiento central a través de intercambiadores de iones, intercambiadores de iones internos fuera de funcionamiento.

Programa de limpieza 65 °C (el ciclo tanto de limpieza como de aclarado se hicieron funcionar a 65 °C).

30 Consumo de agua por ciclo: 23,5 l.

No hubo ensuciamiento de los artículos de vidrio ensayados.

El informe del ensayo comprendía los siguientes tipos de vidrio.

35 Vidrios transparentes

Luigi Bormoli (Italia):

40 Vaso de vino blanco C32 de 19 cl "linea Michelangelo David"

Royal Leerdam (Holanda):

Vaso de vino blanco de 19 cl "Fiori"

45 Arc-International (Francia):

Vaso de whisky de 30 cl "Luminarc Octime Transparent"

Vaso de cristal de plomo, Stemglass, de 17 cl, "Longchamp",

5 Vaso de vino de 14,5 cl "Arcoroc Elegance",

Ruhr Kristall Glas (Alemania):

Vaso de cerveza de 24 cl, "Kölner Stange"

10

Vasos y copas de cerveza de 38 cl, "RKG Bier"

Nachtmann Bleikristallwerke (Alemania):

15 Edición especial "Longdrink-glass" (sensible a lavavajillas), producida especialmente para la entidad Reckitt Benckiser.

Artículos de vidrio decorado

20 Ruhr Kristall Glas (Alemania):

"Snoopy Look In", Longdrink Nordland de 28 cl.

"Teddy", Primusbecher de 16 cl.

25

Arc-International (Francia):

Plato de cena "Kenia" de 19,5 cm.

30 La pérdida de peso se determinó gravimétricamente después de 50 a 100 lavados de ensayo. Los cambios visibles para la superficie de vidrio fueron evaluados en luz natural o en una caja de luz especial. Las dimensiones de la caja de luz eran 70 cm x 40 cm x 65 cm (l x b x h) y el interior de la caja estaba pintado en negro mate. La caja estaba iluminada desde la parte superior con una lámpara Osram L 20w/25S (60 cm de largo) que estaba cubierta en la parte frontal con una pantalla. Se dispusieron estanterías en la caja en las que se colocaron los vasos para la evaluación. La caja estaba abierta en la parte frontal.

35

La corrosión del vidrio se evaluó usando los siguientes criterios; turbidez del vidrio (GC), corrosión lineal (CL) y deterioro de la decoración (DS). Los parámetros de turbidez del vidrio y corrosión lineal fueron usados para los vidrios no decorados y el parámetro de deterioro de la decoración para los vidrios decorados. Para cada parámetro se proporcionó una puntuación de acuerdo con la tabla siguiente.

40

Evaluación	Impacto del Deterioro
0	Sin deterioro del vidrio
1	Primer deterioro menor/ difícilmente visible
2	Deterioro ligero, visible para un experto o en la caja iluminada
3	Deterioro visible
4	Deterioro fuerte, claramente visible

Ejemplo comparativo 1(S)

45 En este ejemplo comparativo solamente se añadió zinc a la formulación detergente de base. El zinc estaba presente a 0,4% en peso (basado en zinc) en forma de monohidrato de sulfato de zinc ZnSO₄.H₂O.

Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 2a (Corrosión del vidrio) y Tabla 2b (Pérdida de masa).

50

Tabla 2a – Corrosión del vidrio

Vidrios	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>	<i>1,71</i>	<i>1,43</i>	<i>2,14</i>	<i>2,00</i>
Artículos de Vidrio Decorado				
	DS		DS	
Snoopy	1,5		2,5	
Teddy	1,5		2,5	
Platos Kenia	2,0		3,0	
<i>Promedio</i>	<i>1,67</i>		<i>2,67</i>	

Tabla 2b – Pérdida de masa

Vidrios	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>	<i>108</i>	<i>225</i>
Artículos de Vidrio Decorado		
Snoopy	37	91
Teddy	12	35
Platos Kenia	28	77
<i>Suma</i>	<i>77</i>	<i>203</i>

Ejemplo Comparativo 2(S)

5 En este ejemplo comparativo sólo se añadió bismuto a la formulación detergente de base. El bismuto estaba presente a 0,4% en peso (basado en bismuto) en forma de citrato de bismuto. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 3a (Corrosión del vidrio) y Tabla 3b (Pérdida de masa).

10

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de Vidrio Decorado	DS		DS	
Snoopy	0,5		1,0	
Teddy	0,5		0,5	
Platos Kenia	1,0		1,0	
<i>Promedio</i>	<i>0,67</i>		<i>0,83</i>	

Tabla 3b – Pérdida de Masa

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de Vidrio Decorado		
Snoopy	21	28
Teddy	15	19
Kenia Plates	30	41
<i>Suma</i>	<i>66</i>	<i>88</i>

5 Los ejemplos comparativos 1(S) y 2(S) muestran que aunque el zinc es capaz de proporcionar protección contra la corrosión para artículos de vidrio no decorados, ofrece una escasa protección para artículos de vidrio decorados (cuando está presente en la formulación a 0,4% p).

10 Inversamente, el bismuto es capaz de proporcionar protección contra la corrosión para artículos de vidrio decorados pero sin embargo ofrece una escasa protección para artículos de vidrio no decorados (cuando está presente en la formulación a 0,4% p).

Ejemplo 1(S)

15 En este ejemplo se añadió bismuto y zinc a la formulación detergente de base. El bismuto estaba presente a 0,2% en peso (basado en bismuto) en forma de citrato de bismuto. El zinc estaba presente a 0,2% en peso (basado en zinc) en forma de citrato de zinc.

Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 4a (Corrosión del vidrio) y Tabla 4b (Pérdida de masa)

Tabla 4a – Corrosión del Vidrio

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de Vidrio Decorado	DS		DS	
Snoopy	0,0		0,5	
Teddy	0,5		1,0	
Platos Kenia	0,5		0,5	
<i>Promedio</i>	<i>0,33</i>		<i>0,67</i>	

5

Tabla 4b – Pérdida de Masa

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de Vidrio Decorado		
Snoopy	14	29
Teddy	7	17
Platos Kenia	24	41
<i>Suma</i>	<i>45</i>	<i>87</i>

10

En contraste con 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 a 0,2% p) proporciona una protección contra la corrosión de artículos de vidrio no decorados igual/ mejor (en comparación con 0,4% p de zinc). Adicionalmente, la combinación de zinc y bismuto proporciona igual protección contra la corrosión de artículos de

vidrio decorados (en comparación con bismuto al 0,4% p).

Estos efectos son ambos inesperados.

5 Por tanto, se ha mostrado que con la inclusión de 0,2% p de bismuto puede ser reducida la cantidad de zinc incorporado en una formulación detergente en la mitad (0,4% p a 0,2% p), y sin embargo se consigue todavía la misma cantidad de protección contra la corrosión de artículos de vidrio no decorados. La misma situación de reducción es aplicable para bismuto para artículos de vidrio decorados con la incorporación de zinc.

10 Adicionalmente, la composición ofrece protección para artículos de vidrio tanto no decorados como decorados.

Ejemplos – Zinc/ Bismuto metálicos*

* usando “M” como un añadido posterior.

15 En estos ejemplos se usó la siguiente composición detergente (como se muestra en la Tabla 5) como una base de formulación detergente.

Tabla 5

Componente	%
Tripolifosfato de sodio	45,0
Carbonato de sodio	18,5
Bicarbonato de sodio	2,0
Colorante	0,15
Perborato de sodio	10,0
TAED	2,0
Proteasa	1,5
Amilasa	0,5
Tensioactivo no iónico	3,5
Polietilenglicol	7,5
Benzotriazol	0,25
Perfume	0,15

20 Método de ensayo, vidrios, evaluación del deterioro

Como para los compuestos de zinc/ bismuto solubles.

25 Ejemplo Comparativo 1(M)

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

30 Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 6a (Corrosión del vidrio) y Tabla 6b (Pérdida de masa).

Tabla 6a – Corrosión del vidrio

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de Vidrio Decorados		
Snoopy	3,0	
Teddy	3,0	
Platos Kenia	4,0	
<i>Promedio</i>	<i>3,33</i>	

Tabla 6b – Pérdida de Masa

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de vidrio decorado	
Snoopy	276
Teddy	85
Platos Kenia	160
<i>Suma</i>	<i>521</i>

Ejemplo Comparativo 2(M)

5 En este ejemplo sólo se añadió bismuto a la formulación detergente de base. El bismuto estaba presente a 0,2g por ciclo en forma de un polvo fino de bismuto metálico. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 7a (Corrosión de vidrio) y Tabla 7b (Pérdida de masa).

10 Tabla 7a – Corrosión de vidrio

Vidrios Transparentes	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>

Artículos de Vidrio Decorado	DS
Snoopy	3,5
Teddy	3,0
Platos Kenia	4,0
<i>Promedio</i>	<i>3,5</i>

Tabla 7b – Pérdida de masa

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de Vidrio Decorado	
Snoopy	413
Teddy	195
Platos Kenia	271
<i>Suma</i>	<i>879</i>

Ejemplo Comparativo 3(M)

- 5 En este ejemplo no se añadió bismuto ni zinc a la formulación detergente base. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 8a (Corrosión del vidrio) y Tabla 8b (Pérdida de masa).

Tabla 8a – Corrosión del vidrio

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de Vidrio Decorado	DS	
Snoopy	3,5	

Teddy	3,5
Platos Kenia	4,0
<i>Promedio</i>	3,67

Tabla 8b – Pérdida de masa

Vidrios Transparentes	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>	775
Artículos de vidrio decorado	
Snoopy	549
Teddy	151
Platos Kenia	276
<i>Suma</i>	976

5 Los ejemplos 1(M), 2(M) y 3(M) muestran que aunque el zinc metálico es capaz de proporcionar protección contra la corrosión para artículos de vidrios no decorados, ofrece una escasa protección para artículos de vidrio decorados.

El bismuto metálico ofrece una escasa protección para artículos de vidrio decorados y no decorados.

10 Ejemplo 1(M)

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

15 Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 9a (Corrosión del vidrio) y Tabla 9b (Pérdida de masa).

Tabla 9a – Corrosión del vidrio

Vidrios Transparentes	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>	1,58	2,33

Artículos de Vidrio Decorado	DS
Snoopy	2,5
Teddy	2,5
Platos Kenia	3,0
<i>Promedio</i>	<i>2,67</i>

Tabla 9b – Pérdida de Peso

Vidrios Transparentes	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>
Artículos de Vidrio Decorado	
Snoopy	181
Teddy	76
Platos Kenia	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 protección mejorada contra la corrosión de artículos de vidrio no decorados (en comparación con solamente uno de los metales). Adicionalmente, la combinación de zinc y bismuto proporciona una protección mejorada contra la corrosión de artículos de vidrio decorados (en comparación con solamente uno de los metales).

10 Estos efectos son ambos inesperados.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que comprende zinc y bismuto, para ser usada en la protección de artículos de vidrio en un procedimiento de lavavajillas automático, en que la composición comprende una formulación detergente, una formulación adyuvante del aclarado o una formulación de cerámica/vidrio soluble.
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que la relación de zinc a bismuto en la composición es de 1:100 a 100:1 (basada en la masa de los metales).
- 10 3. Una composición según la reivindicación 2, en la que la relación de zinc a bismuto en la composición (en masa) es de 1:10 a 10:1, más preferentemente de 1:5 a 5:1 y, lo más preferentemente, aproximadamente 1:1.
4. Una composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el zinc y/ el bismuto están en forma metálica.
- 15 5. Una composición según la reivindicación 4, en la que la forma metálica es una aleación de zinc y bismuto.
6. Una composición según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el zinc y/o el bismuto están presentes en forma de una sal o compuesto.
- 20 7. Una composición según la reivindicación 6, en la que la sal/compuesto es una sal de nitrato, óxido, sulfato, fosfato, haluro, carbonato o carboxilato.
8. Una composición según la reivindicación 1, en la que el bismuto y el zinc comprenden de 0,002% p a 6% p (basado en el peso de ambos metales) de la formulación detergente.
- 25 9. Una composición según la reivindicación 8, en la que el bismuto y el zinc comprenden de 0,01 a 3% p y, lo más preferentemente, de 0,02 a 1,3% p (por ejemplo, 0,4% p) de la formulación detergente.
- 30 10. Una composición según la reivindicación 1, en la que el bismuto y el zinc comprenden de 0,03% p a 30% p, más preferentemente de 0,15 a 15% y, lo más preferentemente, de 0,3 a 7% (basado en el peso de ambos metales) de la formulación adyuvante del aclarado.