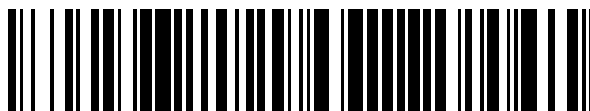


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 927**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2009 E 14154752 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2733195**

54 Título: **Polialquilenimina como inhibidor de corrosión en procedimientos de lavado o de aclarado de la vajilla**

30 Prioridad:

16.08.2008 GB 0815022

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

07.07.2017

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER FINISH B.V. (100.0%)
Siriusdreef 14
2132 WT Hoofddorp, NL**

72 Inventor/es:

**HAHN, KARLHEINZ ULRICH G y
WERNER, KARIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 622 927 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

Polialquilenimina como inhibidor de corrosión en procedimientos de lavado o de aclarado de la vajilla

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al uso de una composición para proteger materiales inorgánicos no metálicos como cristalería en un procedimiento de lavado automático de la vajilla.

Antecedentes

10 El problema de la corrosión de artículos inorgánicos no metálicos, tales como cristalería, cerámica y materiales esmaltados, cuando se exponen a procedimientos de lavado automático de la vajilla está bien reconocido en la técnica. Por ejemplo, se ha propuesto que el problema de la corrosión de cristalería es el resultado de dos fenómenos diferentes. En primer lugar, se sugiere que la corrosión se debe a la fuga de minerales de la red cristalina, acompañado de la hidrólisis de la red de silicato. En segundo lugar, se sugiere que el material de silicato se libera del cristal.

Este fenómeno puede causar daños a la cristalería tras varios ciclos de lavado diferentes. El daño puede incluir enturbiamiento, arañazos, bandas y otros efectos de decoloración/perjudiciales.

15 Se ha sugerido que los materiales de silicato son efectivos para evitar que los materiales se liberen de la composición de 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.

20 Otra solución ha sido usar cinc, ya sea en forma metálica (como se describe en la patente de EEUU n.º 3.677.820) o en forma de compuestos. El uso de compuestos de cinc solubles para prevenir la corrosión de la cristalería en un lavavajillas se describe, por ejemplo, en la patente de EEUU n.º 3.255.117.

25 Sin embargo, el uso de compuestos de cinc solubles puede dar lugar a efectos secundarios perjudiciales, tales como el desarrollo de un precipitado de compuestos de cinc insolubles formados por la interacción con otras especies normalmente presentes en el líquido de limpieza del lavavajillas. Esto ha significado que los compuestos de cinc a menudo insolubles (o más bien poco solubles) se prefieran como la fuente de cinc en el líquido de limpieza para 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 cinc, carbonato de cinc, carbonato básico de cinc ($Zn_2(OH)_2CO_3$), hidróxido de cinc, oxalato de cinc, monofosfato de cinc ($Zn_3(PO_4)_2$) y pirofosfato de cinc ($Zn_2P_2O_7$) para este propósito.

30 Puesto que estos compuestos de cinc tienen solo una solubilidad baja en agua, es habitual que se requiera que los compuestos tengan un área superficial relativamente grande, que se consigue teniendo un tamaño de partícula pequeño, con el objetivo de intentar conseguir 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 cinc debería tener un tamaño de partícula de menos de 250 μm , mientras que el documento EP-A-0 383 482 especifica un tamaño de partícula de menos de 1,7 mm. Sin embargo, no se ha demostrado que el uso de un tamaño de partícula pequeño resuelva la cuestión de la liberación y, por tanto, con el uso de estos compuestos insolubles, el problema de los efectos de la corrosión del cristal permanece.

35 Se ha descubierto que el uso de cristales y materiales cerámicos que contienen cinc aborda el problema de la corrosión de cristalería en un lavavajillas. El documento WO-A-01/64823 describe el uso de una composición cerámica que comprende cinc para proteger la cristalería en un procedimiento de lavado automático de la vajilla. Los documentos GB-A-2 372 500 y WO-A-00/39259 describen el uso de una composición para cristal soluble que comprende cinc (presente en forma de iones) para proteger la cristalería en un procedimiento de lavado automático de la vajilla. El uso de una composición que contenga cinc para cerámica/vidrio resuelve los problemas de mala solubilidad/precipitación descritos anteriormente en tanto que ofrece una protección eficaz para la cristalería.

40 Se ha usado bismuto como un aditivo para ayudar a prevenir la corrosión de cristalería de vidrio. Por ejemplo, el documento BE 860180 describe el uso de bismuto para evitar dañar artículos de vidrio decorados.

45 Sin embargo, el valor del bismuto con esta finalidad se ha reducido por los efectos perjudiciales que el uso de compuesto de bismuto tiene en otros componentes del procedimiento de lavado o de la composición del detergente. En compuestos de bismuto solubles puede causar la formación de manchas en utensilios de cocina, por ejemplo, en cristalería y cubertería que entren en contacto con estos compuestos. Por estas razones, se ha evitado el uso solo de bismuto como protector del esmalte, aunque se ha encontrado que una combinación de cinc y bismuto aborda esta cuestión (véase el documento WO-A-04/106476).

También se ha encontrado que el uso de compuestos de metal pesado en algunas circunstancias reduce la eficacia del blanqueado de una composición para el lavado de la vajilla sobre manchas blanqueables, tales como manchas de té.

Además, por razones medioambientales, cada vez es más deseable limitar (y especialmente evitar) el uso de metales pesados en las formulaciones de detergente.

5 Por otra parte, cuando se incorporan materiales insolubles en composiciones generalmente es necesario usar los mismos en su forma sólida. Tal como se sugiere con anterioridad, esto puede requerir un control minucioso del tamaño de partícula del material y también puede ser peligroso usar los mismos en el entorno de una fábrica, ya que podrían producirse problemas como la emisión de polvo que contenga el material. Por lo tanto, con frecuencia es deseable usar materias primas que sean solubles/estén en forma líquida.

10 Un problema adicional es que los agentes de prevención de la corrosión conocidos para superficies no metálicas, como los agentes de corrosión de cristalería, son solo efectivos en el ciclo de lavado de la vajilla en el que se usan. De este modo, si el consumidor no se asegura de usar una composición que comprenda estos agentes en cada ciclo, entonces no se obtiene en cada ciclo la protección contra la corrosión de artículos no metálicos.

Otro problema más de algunos tipos conocidos de agentes de prevención de la corrosión, por ejemplo agente que contenga cinc, es que experimentan una eficacia reducida en formulaciones de detergentes que comprenden adyuvantes de detergencia con una acción complejante fuerte como fosfatos y aminocarboxilatos.

15 Otro problema más es que algunos de los agentes de prevención de la corrosión conocidos, como los agentes que contienen bismuto, tienen un suministro relativamente escaso. En consecuencia, siempre hay una necesidad de encontrar materiales alternativos que estén más fácilmente disponibles y/o que sean menos costosos.

Un objeto de la presente invención es abordar uno o más de los problemas anteriores.

20 En particular, un objeto de la presente invención es proporcionar un agente/composición de prevención de la corrosión que reduzca, o evite, efectos perjudiciales en artículos tratados con el mismo, por ejemplo que no manche tales artículos.

25 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un agente/composición de prevención de la corrosión que reduzca, o evite, efectos perjudiciales en i) los demás ingredientes de la composición en la que se haya incorporado o ii) que sea compatible con adyuvantes de detergencia con una acción complejante fuerte como fosfatos y aminocarboxilatos.

Otro objeto más es, por razones medioambientales, proporcionar un agente/composición de prevención de la corrosión que no contenga metales pesados, agente que se va a usar en artículos inorgánicos no metálicos.

Otro objeto es proporcionar un agente/composición de prevención de la corrosión para artículos inorgánicos no metálicos que sea fácilmente soluble en agua y/o se pueda proporcionar en forma líquida o de gel.

30 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un agente/composición de prevención de la corrosión para artículos inorgánicos no metálicos, agente que proporciona el efecto de prevención, aunque no se use en cada ciclo del lavavajillas o cada vez que el lavavajillas esté funcionando.

35 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un agente/composición de prevención de la corrosión para artículos no inorgánicos no metálicos que esté fácilmente disponible y/o que sea relativamente económico comparado con estos agentes de protección contra la corrosión disponibles actualmente.

Declaración de la invención

Se ha encontrado ahora que, con el uso de ciertos materiales poliméricos que no contienen metales pesados, se aborda uno o más de los problemas anteriores.

40 Así, de acuerdo con la presente invención se proporciona el uso de una composición como se describe en la reivindicación 1.

Se conocen composiciones, como las composiciones detergentes, que comprenden polialquileniminas tales como polietileniminas.

45 Las composiciones detergentes que comprenden hasta un 5 % en peso de polietilenimina (PEI) se desvelan en el documento WO99/07815. En las composiciones detergentes desveladas en dicho documento, la PEI se usa como sustituto de los quelantes de fosfonato y se dice que proporciona propiedades de eliminación de manchas de tejido en ausencia de compuestos blanqueadores. El documento WO99/32272 desvela composiciones de lavado automático de la vajilla que comprenden poli(etilenimina) etoxilada como un agente dispersante de la suciedad para mejorar los beneficios del blanqueo/limpieza.

50 El documento WO2006/108857 desvela compuestos de PEI como un aditivo para detergentes para la colada y composiciones de limpieza para eliminar la suciedad grasa de materiales textiles y superficies duras.

El documento US2003/0171246 desvela composiciones que comprenden dispersiones poliméricas y una

polietilenimina para preparar composiciones con acción de liberación de la suciedad que se pueden usar, por ejemplo, en el ciclo de aclarado de una lavadora doméstica.

5 El documento WO01/96516 desvela un etoxilato de poli(etilenimina) en composiciones detergentes que se usan para limpiar superficies como la superficie exterior de un vehículo sin la posterior aparición de marcas de agua sobre la misma. El etoxilato de poli(etilenimina) se incluye en las composiciones detergentes como polímero de suspensión de la suciedad.

El documento US2005/0176599 desvela el uso de polialquileniminas como un aumentador de carga catiónica que se usa como parte de un sistema portador de fragancia en productos de cuidado de tejidos para mejorar la deposición de fragancia en el tejido lavado.

10 Sin embargo, ninguna de las técnicas anteriores mencionadas anteriormente desvela el uso de polialquileniminas y/o una sal o derivado de la misma para la prevención de la corrosión de artículos inorgánicos no metálicos durante un procedimiento de lavado o de aclarado.

El documento WO99/05248 desvela composiciones de lavado automático de la vajilla que contienen polímeros anfóteros o catiónicos solubles en agua.

15 Se prefiere que el procedimiento de limpieza y/o aclarado de la presente invención se lleve a cabo en artículos inorgánicos no metálicos, como artículos de vidrio, cerámica, cerámica de vidrio y esmalte para prevenir su corrosión.

El uso de acuerdo con la presente invención se produce en un procedimiento de lavado automático de la vajilla.

La polialquilenimina preferentemente comprende una polietilenimina y más preferentemente es una polietilenimina.

20 Se prefiere especialmente que el peso molecular medio numérico de la polialquilenimina y/o sal o derivado de la misma esté en el intervalo de 100 a 5.000.000.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición usada es una composición de lavado automático de la vajilla que comprende la polialquilenimina y/o sal o derivado de la misma en una cantidad del 0,0001 % en peso al 50 % en peso de la composición.

25 De acuerdo con otra realización, la composición usada es un adyuvante de aclarado de lavado automático de la vajilla que comprende la polialquilenimina y/o sal o derivado de la misma en una cantidad del 0,0005 % en peso al 70 % en peso de la composición.

30 De acuerdo con otra realización más, la composición usada es una composición de sal ablandadora de agua que comprende la polialquilenimina y/o sal o derivado de la misma en una cantidad del 0,0001 % en peso al 90 % en peso de la composición.

35 En la presente invención se entiende que la expresión artículo inorgánico no metálico incluye artículos fabricados con vidrio (como vasos para beber y platos) que pueden estar decorados (como con un esmalte y o con adición de grabado/vidrio). El término artículo inorgánico no metálico se entiende que también incluye otros artículos de vajilla, que pueden comprender un material distinto del vidrio (como un material cerámico). Un grupo de materiales llamados cerámicas de vidrio (que tienen un estado intermedio entre vidrio y cerámica) también están incluidos en la expresión "artículos inorgánicos no metálicos". Además, los artículos que puedan tener un revestimiento y/o decoración de cristal/vidrio (como un plato de cerámica de vidrio o que tenga una capa esmaltada, por ejemplo una sartén de aluminio esmaltada) también se incluyen en la expresión artículo inorgánico no metálico.

40 El término polialquilenimina tal como se usa en el presente documento abarca cualquier alquilenimina que comprenda 2 o más unidades de repetición de alquilenimina, y por lo tanto se incluyen oligómeros de alquilenimina, tales como oligómeros de etilenimina, dentro del término. Normalmente, la polialquilenimina comprenderá de 2 a 50.000 unidades de repetición de alquilenimina, preferentemente de 10 a 25.000, tal como de 50 a 10.000.

45 A menos que se indique otra cosa o que lo requiera el contexto, todos los porcentajes del presente documento se dan como porcentajes en peso basados en el peso total de la composición. La referencia en el presente documento a "polialquilenimina(s)" incluye la referencia a las sales y/o derivados de la misma.

50 Se ha encontrado que las polialquileniminas y/o sales o derivados de las mismas tienen propiedades especialmente beneficiosas en la prevención de la corrosión de artículos inorgánicos no metálicos como cristalería, cerámicas de vidrio, materiales cerámicos y esmaltados. Esto se ha encontrado particularmente en procedimientos de lavado automático de la vajilla. De hecho, no solo la composición es altamente eficaz para proteger la cristalería normal, sino que también se ha encontrado que la composición es altamente eficaz para proteger cristalerías/loza de vidrio. Por lo tanto, ahora se puede usar un solo compuesto para proporcionar protección contra la corrosión tanto para cristalería/loza decorada como para cristalería no decorada en un lavavajillas automático.

Adicionalmente, se ha encontrado que los efectos de protección en artículos inorgánicos no metálicos son

substanciales. Concretamente, se ha encontrado que los efectos beneficiosos por ejemplo de la protección del vidrio y de la protección del vidriado se consiguen en los ciclos de limpieza y/o aclarado posteriores (incluso en ausencia de la composición de la presente invención en estos ciclos de limpieza y/o aclarado posteriores).

5 La polialquilenimina y/o sales o derivados de la misma se usa en una cantidad eficaz para proporcionar los efectos de protección contra la corrosión mencionados anteriormente durante un ciclo de lavado o aclarado. La polialquilenimina y/o sal o derivado de la misma se usa en un ciclo de lavado o aclarado en un procedimiento de lavado automático de la vajilla en el que el peso de la polialquilenimina y/o sal o derivado de la misma está en el intervalo de 0,5 mg a 10 mg por ciclo de lavado o aclarado.

10 También es posible usar la polialquilenimina tanto en el ciclo de lavado como en el de aclarado de una máquina lavavajillas automática.

15 Lo más preferente es que la polialquilenimina sea parte de una formulación de detergente o de aclarado. La formulación de detergente puede ser cualquier formulación de detergente común del tipo que se emplea generalmente con lavavajillas automáticos. La formulación puede comprender una formulación líquida, en gel, en polvo o de pastilla que puede estar al menos parcialmente envasada o cargada en una bolsa soluble en agua. De forma similar, se puede usar un revestimiento para revestir al menos una porción de la formulación.

20 Cuando la formulación es un líquido/gel, generalmente la polialquilenimina está presente en solución dentro del líquido/gel. Sin embargo, también se contempla que la polialquilenimina esté presente en el líquido/gel en la forma de sal/compuesto sólido insoluble de manera que la polialquilenimina pueda comprender una partícula suspendida (por ejemplo como una "mota" que se encuentra normalmente en estas formulaciones). Para composiciones que tienen un revestimiento o bolsa soluble en agua se contempla tener la polialquilenimina como parte de la composición de revestimiento/bolsa.

25 La formulación de detergente normalmente comprende otros componentes que se encuentran por lo general en formulaciones de detergente para lavavajillas. A este respecto, la formulación de detergente por lo general comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que comprende tensioactivos (no iónicos, aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos), adyuvantes de detergencia, enzimas, inhibidores de espuma, blanqueadores, activadores de blanqueo, espesantes, perfumes, colorantes, inhibidores de corrosión.

30 Cuando la polialquilenimina está presente en una composición detergente para lavavajillas automático, la polialquilenimina comprende preferentemente el 0,0001 % en peso - 50 % en peso de la composición detergente, más preferentemente el 0,0005 % en peso - 5 % en peso y lo más preferentemente el 0,001 % en peso - 1 % en peso de la composición detergente para lavavajillas (por ejemplo 10 mg para una pastilla de 20 g).

La polialquilenimina puede también estar incluida en una composición de adyuvante de aclarado. En este caso, la composición de adyuvante de aclarado preferentemente comprende el 0,0005 % en peso - 70 % en peso de la polialquilenimina, más preferentemente el 0,001 % en peso - 50 % en peso y lo más preferentemente el 0,005 % en peso - 25 % en peso, como el 0,01 % en peso - 5 % en peso de la composición de adyuvante de aclarado.

35 La polialquilenimina puede también estar incluida en una composición de sal ablandadora de agua. Esta se usa comúnmente para la regeneración del intercambiador de iones presente en un lavavajillas automático. En este caso, la composición de sal ablandadora de agua preferentemente comprende el 0,0001 % en peso - 90 % en peso de la composición de sal ablandadora de agua, más preferentemente el 0,001 % en peso - 50 % en peso y lo más preferentemente el 0,005 % en peso - 25 % en peso, como el 0,01 % al 10 % en peso de la composición de sal ablandadora de agua.

40 La polialquilenimina puede estar incluida en una composición de limpiador de máquina/aditivo de máquina. En cualquiera de estos casos, la composición comprende el 0,0001 % en peso - 90 % en peso de la composición, más preferentemente el 0,0005 % en peso - 50 % en peso y lo más preferentemente el 0,001 % en peso - 10 % en peso de la composición.

45 Las polialquileniminas están disponibles en el mercado en diferentes proveedores bajo diversos nombres comerciales, por ejemplo Lugalvan™ P (de BASF). Se sabe que las polialquileniminas tienen un intervalo muy amplio de pesos moleculares medios, de aproximadamente 100 hasta varios millones, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000.000, más preferentemente de aproximadamente 250 a 1.000.000, como de aproximadamente 400 a aproximadamente 100.000. El grupo alquileo, que es preferentemente una cadena lineal o ramificada, también puede ser, por ejemplo, cíclico. El grupo alquileo tiene preferentemente de 1 a 50 átomos de C, más preferentemente de 2 a 20, como de 2 a 5, como etileno. Estos polímeros pueden ser lineales, estar ramificados o protegidos terminalmente. Las protecciones terminales adecuadas incluyen alquilendiaminas, como alquilendiaminas C2-C5, por ejemplo etilendiaminas. Los polímeros pueden estar derivatizados, por ejemplo por medio de alcoxilación, etoxilación, propoxilación protonada, y se pueden proporcionar con o sin un contraión. Si está presente un contraión, se puede usar cualquier contraión adecuado. Si se usa un contraión que se sabe que tiene efectos negativos en el procedimiento de lavado de la vajilla, por ejemplo cloruro, el contraión de cloruro está preferentemente presente en el procedimiento de lavado de la vajilla en una concentración de menos de 200 mg/litro de líquido de limpieza para vajillas, más preferentemente menos de 100 mg/litro y lo más

preferentemente menos de 50 mg/litro para evitar la oxidación, las picaduras y otros tipos de corrosión en acero inoxidable, por ejemplo cubertería. Las polialquileniminas habituales disponibles en el mercado están generalmente disponibles como una mezcla por añadidura de una o más de las especies anteriores. Un disolvente como el agua puede estar presente. Cualquiera de estas especies sería adecuada para su uso en la presente invención.

- 5 Las polialquileniminas se pueden incorporar en las composiciones en las que se han de incluir de cualquier manera adecuada.

La invención se describe ahora adicionalmente con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes. Otros ejemplos serán evidentes para la persona experta en la materia.

Ejemplos

- 10 En estos Ejemplos, la composición detergente de la Tabla 1 se usó como una base de formulación de detergente. Todos los porcentajes son en peso basados en el peso total de la composición.

Tabla 1

Componente	% en peso
Tripolifosfato de sodio	45,0
Carbonato de sodio	24,0
Bicarbonato de sodio	3,0
Ácido cítrico	1,0
Celulosa	1,0
Lactosa	1,0
Disilicato de sodio	3,0
Polietilenglicol (PEG)	7,0
Percarbonato de sodio	10,0
TAED	2,0
Proteasa	0,9
Amilasa	0,4
Tensioactivo no iónico*1	1,0
Benzotriazol	0,2
Perfume + colorante	0,5
*1 Plurafac ^{RTM} LF500 (de BASF, Alemania)	

Procedimiento de ensayo

- 15 En los ejemplos, los vasos de ensayo se lavaron 50 veces en un lavavajillas de ensayo de resistencia especial (Bosch^{RTM} SGS3322).

Dosificación de limpieza: 20 g del detergente de base descrito anteriormente en la Tabla 1 que incluye además opcionalmente polialquilenimina (con la cantidad especificada en los Ejemplos), con dosificación automática al comienzo del ciclo de limpieza.

- 20 Dureza del agua en la máquina: <1 dGH, ablandamiento central por medio 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 a 65 °C).

Consumo de agua por ciclo: 20 litros.

No hubo ensuciamiento de la cristalería usada en el ensayo, es decir, eran vasos nuevos y limpios.

El informe del ensayo comprendía los siguientes tipos de vaso, por cada modelo de vaso se examinaron 2 muestras:

Vasos transparentes

Arc-International (Francia).

- 5 "Longchamp", N.º 3 vaso con pie de 17 cl, vaso de cristal de plomo.
- "Arcoroc^{RTM} Elegance", vaso de vino, 14,5 cl.

Nachtmann Bleikristallwerke (Alemania):

"Julia Paola", Weißweinkelch N.º 2

Royal Leerdam (Holanda)

"Fiori", 14 cl

- 10 Stölze Lausitz GmbH (Alemania):

"Wasserkelch Professional 205 00 11", 450 ml

Cristalería decorada

Ritzenhoff & Breker, (Alemania):

"Kinderbecher Flirt",

- 15 Leonardo (Alemania)

"Latte Macchiato"

Könitz Porzellan GmbH (Alemania)

"Longdrink - Saft Escapada Streifen"

- 20 La pérdida de peso se determinó gravimétricamente después de 25 a 50 lavados de ensayo. Los cambios visibles en la superficie del vaso se evaluaron a la luz natural (iridiscencia, corrosión de línea y daños en la decoración) y/o en una caja de luz especial (turbidez del vaso, corrosión de línea y daños en la decoración). El tamaño de la caja de luz era 70 cm x 40 cm x 65 cm (largo x ancho x alto) y el interior de la caja estaba pintado de negro mate. La caja estaba iluminada desde la parte superior con una lámpara Osram L 20w/25S (60 cm de largo), que estaba cubierta por delante con una pantalla. Se dispusieron estantes en la caja para colocar los vasos para la evaluación. La caja estaba abierta por delante.
- 25

La corrosión del vidrio se evaluó usando los siguientes criterios; turbidez del vidrio (TV), corrosión de línea (CL), daños en la decoración (DD) e iridiscencia (IR). Para cada parámetro se dio una puntuación de acuerdo con la siguiente Tabla.

Evaluación	Impacto del daño
0	Sin daños
1	Primer daño menor / apenas visible
2	Daño ligero, visible para un experto o a la luz de la caja
3	Daño visible
4	Daño fuerte, claramente visible

- 30 **Ejemplo comparativo 1**

La composición detergente de la Tabla 1 se usó como una base de formulación de detergente. La formulación se usó en forma de pastilla. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 2a (corrosión de vidrio) y en la Tabla 2b (pérdida de masa).

Tabla 2a - Corrosión del vidrio

Vasos	25 ciclos			50 ciclos		
	TV	CL	IR	TV	CL	IR
Longchamp	2,0	2,0	1,0	3,0	3,0	1,0
Julia Paola	2,5	0,5	0,5	3,0	0,5	0,5
Stoelzle 205 00 11	2,0	1,0	2,0	3,0	2,5	2,0
Arcoroc ^{RTM} Elegance	3,0	2,0	1,0	3,5	3,5	1,5
Fiori	2,5	2,5	1,0	3,0	3,5	1,0
<i>Promedio</i>	<i>2,4</i>	<i>1,6</i>	<i>1,1</i>	<i>3,1</i>	<i>2,6</i>	<i>1,2</i>
Cristalería decorada						
	DD			DD		
Sweet Animals	2,5			3,0		
Latte Macchiato	3,0			3,5		
Escapada	3,0			3,5		
<i>Promedio</i>	<i>2,8</i>			<i>3,3</i>		

Tabla 2b - Pérdida de masa

Vasos	25 ciclos Pérdida de masa (mg)	50 ciclos Pérdida de masa (mg)
Longchamp	34	59
Julia Paola	26	56
Stoelzle 205 00 11	10	34
Arcoroc ^{RTM} Elegance	11	14
Fiori	3	13
<i>Suma</i>	<i>84</i>	<i>177</i>
Cristalería decorada		
<i>Sweet Animals</i>	<i>138</i>	<i>289</i>
<i>Latte Macchiato</i>	<i>27</i>	<i>53</i>
<i>Escapada</i>	<i>235</i>	<i>468</i>
<i>Suma</i>	<i>400</i>	<i>810</i>

5 Ejemplo comparativo 2

En este ejemplo se añadieron 100 mg de polietilenimina, etilendiaminas con protección terminal (Mw medio ~800 por LS, Mn medio ~600 por GPC, de Sigma Aldrich Co) además de la composición detergente de la Tabla 1. El resultado de los ensayos se muestra en la Tabla 3a (Corrosión del vidrio) y en la Tabla 3B (Pérdida de masa).

Tabla 3a - Corrosión del vidrio

Vasos	25 ciclos			50 ciclos		
	TV	CL	IR	TV	CL	IR
Longchamp	1,5	1,0	1,5	2,0	1,0	1,0

(continuación)

Vasos	25 ciclos			50 ciclos		
	TV	CL	IR	TV	CL	IR
Julia Paola	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5
Stoelzle 205 00 11	2,0	1,5	1,5	2,0	1,5	1,5
Arcoroc ^{RTM} Elegance	2,0	1,5	1,5	2,5	2,0	1,0
Fiori	0,5	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0
<i>Promedio</i>	<i>1,3</i>	<i>1,1</i>	<i>1,2</i>	<i>1,7</i>	<i>1,3</i>	<i>1,0</i>
Cristalería decorada						
	DD			DD		
Sweet Animals	2,5			3,0		
Latte Macchiato	2,0			2,0		
Escapada	2,0			2,5		
<i>Promedio</i>	<i>2,2</i>			<i>2,5</i>		

Tabla 3b - Pérdida de masa

Vasos	25 ciclos Pérdida de masa (mg)	50 ciclos Pérdida de masa (mg)
Longchamp	8	14
Julia Paola	6	14
Stoelzle 205 00 11	5	10
Arcoroc ^{RTM} Elegance	1	3
Fiori	4	5
<i>Suma</i>	<i>24</i>	<i>47</i>
Cristalería decorada		
Sweet Animals	56	111
Latte Macchiato	12	28
Escapada	88	184
<i>Suma</i>	<i>156</i>	<i>323</i>

- 5 A diferencia del Ejemplo comparativo 1, la adición de 100 mg (0,5 % en peso) de polietilenimina, etilendiamina con protección terminal proporciona tanto protección contra la corrosión para la cristalería decorada como protección para la cristalería decorada. El daño superficial visual y la pérdida de masa en los vasos de ensayo disminuyeron con la composición del Ejemplo comparativo 2, en comparación con el lavado con la composición detergente comparativa de la Tabla 1.
- 10 Adicionalmente, se observó un beneficio de protección contra la corrosión a largo plazo con el Ejemplo comparativo 2. Después del ensayo con la polietilenimina, etilendiamina con protección terminal, el ensayo del Ejemplo comparativo 1 (usando el detergente de la Tabla 1 y un nuevo conjunto de vajilla) se repitió en el lavavajillas automático usado para el ensayo del Ejemplo comparativo 2. Sorprendentemente, a pesar de que no se había añadido polialquilenimina a la formulación del Ejemplo comparativo 1, se produjeron menos daños en la cristalería transparente y decorada de los que se habían esperado por los resultados obtenidos mostrados anteriormente para el Ejemplo comparativo 1.
- 15

Sin pretender quedar ligado a ninguna teoría, se postula que la polialquilenimina puede ser absorbida/adsorbida sobre partes del lavavajillas (por ejemplo tubos, brazos de pulverización, cestas, filtros) y se libera a lo largo de varios ciclos, proporcionando así un beneficio de protección contra la corrosión en ciclos posteriores.

En consecuencia, para cualquier ensayo nuevo hubo que "limpiar" el lavavajillas durante 50 ciclos con el detergente de la Tabla 1 sin añadir ninguna polialquilenimina, de otra manera los "residuos" de polialquilenimina dentro del lavavajillas podrían haber influido en los resultados de cualquier ensayo posterior.

Ejemplo comparativo 3

- 5 En este ejemplo se añadieron 100 mg de etilenimina, mezcla de oligómeros; una mezcla de cadenas lineales y ramificadas y con el 5-25 % en peso de tetraetilenpentamina (Mn medio ~423, de Sigma Aldrich Co) además de la composición detergente de la Tabla 1. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 4a (Corrosión del vidrio) y en la Tabla 4b (Pérdida de masa).

Tabla 4a - Corrosión del vidrio

Vasos	25 ciclos			50 ciclos		
	TV	CL	IR	TV	CL	IR
Longchamp	0,5	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0
Julia Paola	0,0	0,0	0,5	1,0	0,5	0,5
Stoelzle 205 00 11	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Arcoroc ^{RTM} Elegance	2,0	1,5	1,0	2,5	2,0	1,0
Fiori	0,0	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0
<i>Promedio</i>	<i>0,7</i>	<i>0,6</i>	<i>0,8</i>	<i>1,3</i>	<i>1,0</i>	<i>0,9</i>
Cristalería decorada			DD			DD
Sweet Animals			3,0			3,5
Latte Macchiato			3,0			3,5
Escapada			2,5			3,5
<i>Promedio</i>			<i>2,8</i>			<i>3,5</i>

10

Tabla 4b - Pérdida de masa

Vasos	25 ciclos Pérdida de masa (mg)	50 ciclos Pérdida de masa (mg)
Longchamp	9	13
Julia Paola	3	12
Stoelzle 205 00 11	1	10
Arcoroc ^{RTM} elegance	5	11
Fiori	6	9
<i>Suma</i>	<i>23</i>	<i>53</i>
Cristalería decorada		
Sweet Animals	102	213
Latte Macchiato	7	26
Escapada	160	300
<i>Suma</i>	<i>269</i>	<i>539</i>

A diferencia del Ejemplo comparativo 1, la adición de 100 mg (0,5 % en peso) de la etilenimina, la mezcla de oligómeros anterior proporciona protección contra la corrosión para cristalería no decorada. Las modificaciones

superficiales visuales y la pérdida de masa en los vasos de ensayo disminuyeron en comparación con el Ejemplo comparativo 1.

Para la cristalería decorada, la adición de la etilenimina, la mezcla de oligómeros anterior disminuyó la pérdida de masa de esta cristalería decorada.

5 **Ejemplo 1**

En este ejemplo, se añadió 1 mg (0,005 % en peso) de polietilenimina ramificada (Mw medio ~25.000 por LS, Mn medio ~10.000 por GPC, de Sigma Aldrich Co) a la composición detergente de la Tabla 1. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 5a (Corrosión del vidrio) y en la Tabla 5b (Pérdida de masa).

Tabla 5a - Corrosión del vidrio

Vasos	25 ciclos			50 ciclos		
	TV	CL	IR	TV	CL	IR
Longchamp	1,5	1,5	1,0	2,5	1,5	1,0
Julia Paola	1,0	0,5	1,5	1,5	0,5	1,5
Stoelzle 205 00 11	2,0	1,0	2,0	2,5	1,5	1,5
Arcoroc ^{RTM} Elegance	2,5	2,0	1,5	2,5	2,0	1,5
Fiori	1,5	1,5	1,0	2,0	1,5	1,0
<i>Promedio</i>	1,7	1,3	1,4	2,2	1,4	1,3
Cristalería decorada						
	DD			DD		
Sweet Animals	2,5			3,0		
Latte Macchiato	2,5			3,0		
Escapada	2,0			2,5		
<i>Promedio</i>	2,3			2,8		

10

Tabla 5b - Pérdida de masa

Vasos	25 ciclos Pérdida de masa (mg)	50 ciclos Pérdida de masa (mg)
Longchamp	11	15
Julia Paola	10	19
Stoelzle 205 00 11	8	19
Arcoroc ^{RTM} elegance	5	9
Fiori	2	5
<i>Suma</i>	38	67
Cristalería decorada		
Sweet Animals	88	192
Latte Macchiato	22	28
Escapada	132	299
<i>Suma</i>	242	518

La adición de solo 1 mg (0,005 % en peso) de polietilenimina ramificada proporciona protección contra la corrosión para cristalería no decorada y protección para cristalería decorada. La turbidez del vidrio, la corrosión de línea, los

daños en la decoración y la pérdida de masa disminuyeron todos.

Ejemplo comparativo 4

5 En este ejemplo se usó una base de composición detergente sin blanqueador ni fósforo como se muestra en la Tabla 6 como una formulación de base. La formulación se usó en forma de pastilla (con una masa de 20 g) con 1 pastilla por lavado dispensada al comienzo del lavado principal.

La eficacia de la protección en vasos y decoración con 100 mg de Lugalvan P™ (de BASF, Alemania) usado además de la pastilla se muestra en la Tabla 7a (Corrosión del vidrio) y en la Tabla 7b (Pérdida de masa).

Tabla 6

Componente	%
Diacetato de metilglicina (MGDA)	62,0
Carbonato de sodio	9,0
Tensioactivos*2	6,0
Copolímero acrílico/sulfónico*3	5,0
Ácido poliacrílico*4	5,0
Copolímero de PVP*5	2,0
Disilicato de sodio	3,0
Polietilenglicol (PEG)	5,0
Proteasa	1,5
Amilasa	0,5
Antiespumante	0,5
Perfume + colorante	0,5

*2 mezcla de; 2 % en peso alcohol graso C16-C18 25 OE, 1 % en peso Dehypon® 3697 GRA M (poliglicoléter de alcohol graso modificado, de Cognis) y 3 % en peso de Plurafac® LF305 (alcoxilato de alcohol graso, de BASF).
 *3 Norasol™ LMW 45 (de la empresa NorsoHaas)
 *4 Acusol™ 445 NG (homopolímero de ácido poliacrílico, de Rohm & Haas)
 *5 Luvitec™ VA 64 (de BASF)

10

Tabla 7a - Corrosión del vidrio

Vasos	50 ciclos de detergente de la Tabla 6			50 ciclos de detergente de la Tabla 6 + 100 mg de Lugalvan P™		
	TV	CL	IR	TV	CL	IR
Longchamp	3,5	3,5	0,5	2,0	1,5	1,0
Julia Paola	2,0	0,5	1,5	1,0	0,5	1,5
Stoelzle 205 00 11	2,5	3,5	0,5	1,0	1,5	0,5
Arcoroc ^{RTM} Elegance	3,5	4,0	1,5	2,0	2,5	1,5
Fiori	3,5	4,0	2,0	1,5	2,0	1,5
<i>Promedio</i>	<i>3,0</i>	<i>3,1</i>	<i>1,2</i>	<i>1,5</i>	<i>1,6</i>	<i>1,2</i>

(continuación)

Cristalería decorada	DD	DD
Sweet Animals	4,0	2,5
Latte Macchiato	3,5	2,0
<i>Promedio</i>	3,8	2,3

Tabla 7b - Pérdida de masa

Vasos	50 ciclos de detergente de la Tabla 6 Pérdida de masa (mg)	50 ciclos de detergente de la Tabla 6 + 100 mg de Lugalvan P™ Pérdida de masa (mg)
Longchamp	115	15
Julia Paola	132	18
Stoelzle 205 00 11	94	17
Arcoroc ^{RTM} Elegance	50	10
Fiori	46	8
<i>Suma</i>	<i>437</i>	<i>68</i>
Cristalería decorada		
Sweet Animals	420	110
Latte Macchiato	95	36
<i>Suma</i>	<i>515</i>	<i>146</i>

- 5 El uso de 100 mg (0,5 % en peso) de Lugalvan P™ además de la pastilla de detergente proporciona protección contra la corrosión para cristalería no decorada y protección para cristalería decorada. Disminuyeron espectacularmente la turbidez del vidrio, la corrosión de línea, los daños en la decoración y la pérdida de masa después de 50 ciclos de lavado de la vajilla.

Ejemplo comparativo 5:

- 10 En este ejemplo se añadió la mezcla de oligómeros de etilenimina usada en el Ejemplo comparativo 3 a la composición de adyuvante de aclarado que se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8

Componente de adyuvante de aclarado	%
Tensioactivo no iónico ⁶	13,0
Cumeno sulfonato de sodio	3,0
Ácido cítrico	0,7
Sorbato potásico	0,099
Biocida	0,001
Agua	79,9
Mezcla de oligómeros de polialquilenimina (Mn promedio ~423)	3,3
⁶ Plurafac ^{RTM} LF 221 (de BASF)	

Se añadieron 3 ml de la composición de adyuvante de aclarado al comienzo del ciclo de aclarado del lavavajillas automático. Se usó el detergente del Ejemplo comparativo 1 en el ciclo principal de lavado.

La eficacia de la protección para vasos y decoración se muestra en la Tabla 9a (Corrosión del vidrio) y en la Tabla 9b (Pérdida de Masa).

5

Tabla 9a - Corrosión del vidrio

Vasos	25 ciclos			50 ciclos		
	TV	CL	IR	TV	CL	IR
Longchamp	2,0	1,5	1,0	2,5	1,5	1,0
Julia Paola	2,5	0,5	2,0	2,5	0,5	1,5
Stoelzle 205 00 11	2,0	1,0	1,0	2,5	1,5	1,0
Arcoroc ^{RTM} Elegance	2,5	1,5	2,0	2,5	2,0	2,0
Fiori	2,0	2,0	1,0	2,5	1,5	1,5
<i>Promedio</i>	2,2	1,3	1,4	2,5	1,4	1,4
Cristalería decorada						
	DD			DD		
Sweet Animals	2,5			2,5		
Latte Macchiato	3,0			3,0		
Escapada	2,5			3,0		
<i>Promedio</i>	2,7			2,8		

Tabla 9b - Pérdida de masa

Vasos	25 ciclos Pérdida de masa (mg)	50 ciclos Pérdida de masa (mg)
Longchamp	5	10
Julia Paola	14	34
Stoelzle 205 00 11	10	11
Arcoroc ^{RTM} Elegance	9	14
Fiori	8	12
<i>Suma</i>	46	80
Cristalería decorada		
Sweet Animals	72	155
Latte Macchiato	13	34
Escapada	154	333
<i>Suma</i>	239	522

10 El adyuvante de aclarado proporciona protección contra la corrosión para cristalería no decorada y protección para cristalería decorada. La turbidez del vidrio, la corrosión de línea, los daños en la decoración y la pérdida de masa disminuyeron.

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de una composición que comprende una polialquilenimina y/o una sal o un derivado de la misma para la prevención de la corrosión de artículos inorgánicos no metálicos durante un procedimiento de lavado o de aclarado, en el que la composición se usa en un procedimiento de lavado automático de la vajilla en el que el peso de la polialquilenimina, sal o derivado de la misma está en el intervalo de 0,5 mg a 10 mg por ciclo de lavado o de aclarado.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el uso es para la prevención de la corrosión de cristalería, cerámicas de vidrio, materiales cerámicos o esmaltados.
- 10 3. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición es un detergente para lavado automático de la vajilla.
4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polialquilenimina es una polietilenimina y/o una sal de la misma.
5. El uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la polialquilenimina es una polietilenimina ramificada.
- 15 6. El uso de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que la polialquilenimina tiene un peso molecular promedio de 400 a 100.000.
7. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende un adyuvante de detergencia aminocarboxilato.
- 20 8. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corrosión de los artículos inorgánicos no metálicos sigue inhibiéndose incluso en ciclos de lavado o de aclarado posteriores del lavado de la vajilla en los que no se usa una polialquilenimina, sal o derivado de la misma.
9. Una composición detergente o adyuvante de aclarado para el lavado automático de la vajilla que comprende una polialquilenimina y/o una sal o derivado de la misma, en la que la composición está en forma de pastilla o la composición se carga en una bolsa soluble en agua y en la que la cantidad de polialquilenimina y/o sal de la misma está entre 0,5 y 10 mg por pastilla o bolsa.
- 25 10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la composición es una composición detergente para el lavado automático de la vajilla.
11. La composición de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 en la que la polialquilenimina es una polietilenimina y/o una sal de la misma.
- 30 12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la que la polialquilenimina es una polietilenimina ramificada.
13. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que la polialquilenimina tiene un peso molecular medio de 400 a 100.000.
14. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que la composición comprende un adyuvante de detergencia aminocarboxilato.