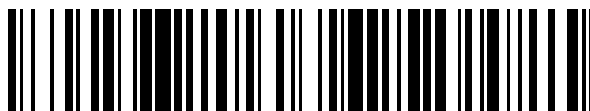


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 684**

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 14164168 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 2767580**

54 Título: **Composición para la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado de vajillas**

30 Prioridad:

28.05.2003 GB 0312143

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

03.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HAHN, KARLHEINZ ULRICH GERHARD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 674 684 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 proceso de lavado de vajillas

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

5 El problema de la corrosión de artículos de vidrio en los procesos de lavavajillas automático es bien reconocido. Se ha postulado 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 fuga de minerales de la red de vidrio, acompañado de la hidrólisis de la red de silicato. En segundo lugar, se sugiere que el material de silicato es liberado del vidrio.

10 Estos fenómenos pueden producir daño a los artículos de vidrio después de varios ciclos de lavado separados. El daño puede incluir enturbiamiento, arañazos, manchas y otra alteración del color / efectos perjudiciales.

Se han sugerido materiales de silicato por ser eficaces en prevenir que los materiales sean liberados por la composición de vidrio. Sin embargo, el uso de compuestos de silicato puede tener efectos secundarios perjudiciales, tales como la tendencia a aumentar la separación de material de silicato en la superficie del vidrio.

15 Una solución adicional ha sido usar cinc, ya sea en forma metálica (tal como se describe en la patente de EE.UU. N.º 3.677.820) o en forma de compuestos. El uso de compuestos de cinc solubles en la prevención de la corrosión de artículos de vidrio en un lavavajillas se describe en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º 3.255.117.

20 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 formado por la interacción con otras especies normalmente presentes en el agua de lavado del lavavajillas. Esto ha significado que frecuentemente se prefieren compuestos de cinc insolubles (o más bien moderadamente solubles) como la fuente de cinc en el agua 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 cinc, carbonato de cinc, carbonato de cinc básico ($\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), hidróxido de cinc, oxalato de cinc, monofosfato de cinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) y pirofosfato de cinc ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) para este fin.

25 Como estos compuestos de cinc tienen solo una baja solubilidad en agua, es usual que se requiera que los compuestos tengan un área superficial relativamente alta, alcanzada teniendo un tamaño de partícula pequeño, con el fin de intentar lograr una concentración suficiente en agua para obtener el efecto de prevención de la corrosión del vidrio requerido. A este respecto, los documentos EP-A-0 383 480 y EP-A-0 387 997 especifican que el compuesto de cinc debe tener un tamaño de partícula inferior a 250 μm , mientras que el documento EP-A-0 383 482 especifica un tamaño de partícula inferior a 1,7 μm . Sin embargo, no se ha encontrado que el uso de un tamaño de partícula pequeño venza el problema de la liberación y, así, con el uso de estos compuestos insolubles, sigue existiendo el problema de los efectos de la corrosión del vidrio.

35 Se ha encontrado que el uso de vidrios y cerámicas que contienen cinc conduce al 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 cinc para proteger los artículos de vidrio en un proceso de lavado en 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 cinc (presente en forma de iones) para proteger los artículos de vidrio en un proceso de lavado en lavavajillas automático. El uso de una composición cerámica / de vidrio que contiene cinc vence los problemas de poca solubilidad / precipitación descritos anteriormente, mientras que ofrece protección de artículos de vidrio eficaz. Los documentos EP 0070587 y EP0075986 desvelan composiciones de abrillantador que contienen sales de cinc para la protección de artículos de vidrio. Sin embargo, todavía existe un problema asociado a las composiciones cerámicas / de vidrio que contienen cinc (y también con compuestos de cinc solubles / insolubles en agua) en que estas composiciones no rinden satisfactoriamente en la prevención de la corrosión de artículos de vidrio decorado.

45 Los artículos de vidrio (y también otra loza tal como platos) pueden estar decorados con un esmaltado para aplicar un patrón o diseño a los artículos de vidrio / loza. El esmaltado normalmente comprende una mezcla de materiales, similares a la mezcla usada en la preparación del vidrio, que comprende normalmente además un óxido metálico (tal como óxido de plomo) / otro compuesto para dar al esmaltado un color.

50 El esmaltado se aplica normalmente al vidrio en un segundo proceso de recocido, normalmente a una temperatura más baja que el proceso de cocción del vidrio. Es reconocido que la temperatura de cocción más baja proporciona el esmaltado una resiliencia más baja / sensibilidad más alta a, por ejemplo, las condiciones de lavado de vajillas.

55 El esmaltado de artículos de vidrio decorado / loza puede todavía experimentar corrosión, incluso en presencia de un compuesto de cinc. La corrosión del esmaltado tiene el efecto de eliminar una porción del esmaltado de los artículos de vidrio / loza durante varios ciclos de lavavajillas. La eliminación del esmaltado tiene el efecto de que los patrones aplicados pierden su brillo y se atenúan los colores del patrón. Como los esmaltados se usan comúnmente en productos de artículos de vidrio de calidad suprema, tales como artículos hechos a mano, los consumidores que lavan estos productos están celosos de lavar los artículos esmaltados en un lavavajillas. Los fabricantes de

productos esmaltados también están recelosos de recomendar el uso de lavar en lavavajillas automático para limpiar estos productos. Esto puede significar que el consumidor no tiene alternativa, sino lavar tales artículos de vidrio esmaltado / loza a mano.

Se ha usado bismuto como aditivo para ayudar en la prevención de la corrosión de artículos de vidrio esmaltado. Por ejemplo, el documento BE 860180 describe el uso de bismuto para evitar el daño de artículos esmaltados decorados. Sin embargo, el valor del bismuto en este uso se ha reducido por los efectos perjudiciales que el uso del compuesto de bismuto tiene sobre otros componentes del proceso de lavado. A este respecto, se ha encontrado que el bismuto tiñe materiales de plásticos (tales como Tupper-ware®). El bismuto también produce la formación de una mancha marrón en artículos de vidrio no decorado y cubertería. Aunque la porción esmaltada de los artículos de vidrio también pueda recibir protección, se ha encontrado que el bismuto tiñe las porciones no esmaltadas. Por estos motivos, se ha evitado el uso de bismuto como un protector del esmaltado. Otra disolución de lavado que contiene bismuto que contiene una sal de bismuto se desvela en el documento US 2425907.

El documento RU 2167176 describe una combinación de cinc y bismuto para la inhibición de la corrosión del acero. Es un objeto de la presente invención obviar / mitigar los problemas expuestos anteriormente.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende cinc y bismuto para su uso en la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado de vajillas automático.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición que comprende cinc y bismuto para la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado de vajillas automático.

En la presente invención se entiende que el término artículos de vidrio incluye artículos hechos de vidrio (tales como vasos y platos) que pueden estar decorados (tal como con un esmaltado y / o con grabado / adición de vidrio). También se entiende que el término artículos de vidrio incluye otros artículos del hogar, que pueden comprender un material distinto de vidrio (tal como una cerámica), pero que tienen un recubrimiento o decoración de vidrio / esmaltado (tal como un plato de cerámica esmaltado).

Se ha encontrado que una combinación de cinc y bismuto tiene propiedades especialmente beneficiosas en la prevención de la corrosión de artículos de vidrio en un proceso de lavado de vajillas automático. De hecho, no solo es la composición altamente eficaz en proteger los artículos de vidrio normales, sino que también se ha encontrado que la composición es altamente eficaz en proteger los artículos de vidrio esmaltado / loza. Así, ahora puede usarse una única composición para proporcionar la protección de la corrosión de artículos de vidrio para tanto artículos de vidrio decorado / loza como artículos de vidrio no decorado en un lavavajillas.

Además, los efectos de protección del vidrio y de protección del esmaltado se logran usando una cantidad más baja de cada metal componente de la que previamente ha sido considerada necesaria. Concretamente, ahora es posible la protección de vidrio normal usando una cantidad mucho más baja de cinc de la que previamente ha sido necesaria (normalmente la mitad de la cantidad), cuando el cinc se usa en combinación con bismuto. Por tanto, ahora se ha hecho posible la protección de vidrio esmaltado usando una cantidad mucho más baja de bismuto de que la ha sido previamente necesaria (normalmente la mitad de la cantidad), cuando el bismuto se usa en combinación con el cinc.

Debido a la reducción de la cantidad de materiales necesarios, se alcanzan varias ventajas adicionales. En primer lugar, se reduce el coste de uso de cada material. En segundo lugar, ahora pueden evitarse los problemas previamente observados producidos por el uso de bismuto en un proceso de lavado de vajillas automático. En tercer lugar, la cantidad más baja de cada material significa que el uso de la composición tiene impacto medioambiental más bajo y tiene menos regulaciones rigurosas de embalaje y conciencia del consumidor. En cuarto lugar, como se ha encontrado que los compuestos de cinc y bismuto solubles reducen el efecto de blanqueo, por ejemplo, el comportamiento para limpiar té, reduciendo la cantidad de cinc y bismuto se reduce drásticamente este efecto perjudicial.

La relación de cinc con respecto a bismuto en la composición está preferentemente en el intervalo de 1:100 a 100:1 (basado en la masa de los metales). Más preferentemente, la relación de cinc con respecto 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.

Teniendo las relaciones expuestas anteriormente en mente, la cantidad de cinc 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 más preferentemente 5 a 100 mg. Preferentemente, este peso se refiere al peso combinado de ambos metales.

Lo más preferentemente, el cinc y el bismuto están disponibles como iones en el líquido de lavado del lavavajillas.

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

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 dispuestas dentro del lavavajillas. Se ha encontrado que tales formas son

solubilizadas durante varios ciclos de lavado, para proporcionar iones solubles de bismuto y cinc. La forma de metal también puede comprender una mezcla (tal como una aleación) de cinc y bismuto. La aleación puede contener elementos adicionales, tales como otros elementos metálicos necesarios para garantizar la estabilidad / solubilidad de la aleación.

- 5 Formas físicas preferidas del metal / aleación incluyen hojas, hojas perforadas, fibras, gránulos, polvos, bloques (por ejemplo, cuboides) o una mezcla de los mismos.

Otro ejemplo de una forma adecuada es el uso de una sal o compuesto de uno o ambos de bismuto y cinc. Lo más preferentemente, la sal / compuesto es uno que tiene una solubilidad apreciable en el líquido de lavado de manera que puede observarse el efecto del cinc y el bismuto. Sin embargo, también puede usarse una sal de cualquier elemento que solo tiene una baja solubilidad. En el 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 puede aumentarse por consiguiente para contrarrestar la baja solubilidad de las sales de baja solubilidad.

- 10 Lo más preferentemente, la sal / compuesto no contiene un componente que sea agresivo / perjudicial para el lavavajillas / contenido del lavavajillas. En el caso en el que la sal / compuesto sea iónico, se prefiere que la sal / compuesto esté libre de aniones cloruro que son reconocidos por tener un efecto perjudicial sobre el lavavajillas (más particularmente sobre 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 (donde sea soluble), carbonato y carboxilato (tales como los aniones de ácidos carboxílicos C₁-C₁₀ que contienen función mono o multi-carboxi, especialmente acetato y citrato).

- 20 Ejemplos preferidos de compuestos metálicos que tienen una solubilidad más baja incluyen los óxidos de los metales.

Puede usarse una mezcla de más de un compuesto. También puede usarse un compuesto diferente de cada metal.

Lo más preferentemente, la sal / compuesto es parte de una formulación de detergente. La formulación de detergente puede comprender un abrillantador.

- 25 La formulación de detergente puede ser cualquier formulación de detergente común del tipo que es normalmente empleado con lavavajillas. La formulación puede comprender una formulación en líquido, gel, polvo o pastillas. Donde la formulación sea un líquido / gel, generalmente el cinc y el bismuto estarán presentes en disolución dentro del líquido / gel. Sin embargo, también se contempla que el cinc y el bismuto estén presentes en el líquido / gel en forma de una sal / compuesto insoluble de manera que el cinc / bismuto pueda comprender una partícula suspensa (por ejemplo, tal como una "veta" normalmente encontrada en estas formulaciones).

- 30 La formulación de detergente normalmente comprende otros componentes que normalmente se encuentran en formulaciones de detergente para lavavajillas. A este respecto, la formulación de detergente normalmente comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que comprende tensioactivos (no iónicos, aniónicos, catiónicos y de ión bipolar), coadyuvantes, enzimas, supresores de la espuma, blanqueantes, activadores del blanqueo, espesantes, perfumes y colorantes.

- 35 Es más preferido que cuando el bismuto y el cinc estén presentes juntos en una formulación de detergente para lavavajillas, los metales comprendan del 0,002 al 6 % en peso (basado en el peso de ambos metales) de la formulación de detergente. Más preferentemente, los metales comprenden del 0,01 al 3 % en peso y lo más preferentemente del 0,02 al 1,3 % en peso de la formulación de detergente para lavavajillas (por ejemplo, 0,4 % en peso para una pastilla de 20 g).

En el caso de un abrillantador, especialmente cuando el abrillantador es la única fuente de bismuto y cinc para el lavavajillas, se prefiere que los metales comprendan del 0,03 al 30 % en peso (basado en el peso de ambos metales) de la formulación de abrillantador. Más preferentemente, los metales comprenden del 0,15 al 15 % en peso y lo más preferentemente del 0,3 al 7 % en peso de la formulación de abrillantador.

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

- 50 El vidrio / cerámica puede comprender un cuerpo homogéneo o alternativamente puede estar molido / triturado. Donde el vidrio / cerámica está molido o triturado, preferentemente tiene un tamaño de partícula promedio inferior a 500 µm.

También se apreciará que para todas las formas de bismuto y cinc mencionadas anteriormente, puede usarse 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 puede estar presente en una formulación de detergente / abrillantador. Como un ejemplo, el cinc puede estar

presente en el detergente para lavavajillas / abrillantador junto con uno o varios de otros componentes de detergente, mientras que el bismuto puede añadirse como un aditivo separado tal como una composición de vidrio que se dispone dentro del lavavajillas. Claramente, otras combinaciones de formas físicas que cumplen el requisito de tanto el bismuto como el cinc se suministran al líquido de lavado según la presente invención.

- 5 La invención se describe ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos - Compuestos solubles de cinc / bismuto *

*usando 'S' como posdata

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

10

Tabla 1

Componente	%
Tripolifosfato de sodio	48,0
Carbonato sódico	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

Método de prueba

En los Ejemplos, se lavaron los vidrios de prueba 50 a 100 veces en un lavavajillas de prueba de resistencia especial (Miele G 540 Special).

- 15 Dosis de limpieza: 20 g del detergente de base descrito anteriormente, que incluye además bismuto y cinc en los ejemplos según la invención (con la cantidad especificada en los ejemplos) y con aditivos alternativos (componente y cantidad especificada) en los ejemplos comparativos. Dosis automática al principio del ciclo de limpieza.

Dureza del agua en la máquina: 0,1 dGH, ablandamiento central mediante intercambiadores iónicos, intercambiadores iónicos internos no en operación.

- 20 Programa de limpieza 65 °C (tanto el ciclo de limpieza como de aclarado fueron operados a 65 °C).

Consumo de agua por ciclo: 23,5 litros.

No hubo manchado de los artículos de vidrio probados.

El informe de la prueba comprendió los siguientes tipos de vidrio:

Vidrios claros

- 25 Luigi Bormoli (Italia):

Vaso de vino blanco "línea Michelangelo David" C32 de 19 cl.

Royal Leerdam (Holanda):

Vaso de vino blanco "Fiori" de 19 cl.

Arc-International (Francia):

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

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

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

Ruhr Kristall Glas (Alemania):

5 Vaso de cerveza "Kölner Stange", 24 cl.

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

Nachtmann Bleikristallwerke (Alemania):

"Longdrink-glass", edición especial (sensibles al lavavajillas), producido especialmente para Reckitt Benckiser.

10 Artículos de vidrio decorado

Ruhr Kristall Glas (Alemania):

"Snoopy Look In", Longdrink Nordland 28 cl.

"Teddy", Primusbecher 16 cl.

Arc-International (Francia):

15 "Kenia", plato de cena, 19,5 cm.

La pérdida de peso se determinó gravimétricamente después de 50 a 100 lavados de prueba. Se evaluaron cambios visibles en la superficie del vidrio en luz natural o en una caja de luz especial. Las dimensiones de la caja de luz fueron 70 cm x 40 cm x 65 cm (l x b x h) y el interior de la caja estaba pintado de negro mate. La caja fue iluminada desde arriba con una bombilla Osram L 20w/25S (60 cm de largo), que se cubrió por delante con una pantalla. Se dispusieron estanterías en la caja sobre la que se dispusieron los vidrios para evaluación. La caja estaba abierta por delante.

Se evaluó la corrosión del vidrio usando los siguientes criterios; enturbiamiento del vidrio (GC), corrosión de línea (CL) y daño de la decoración (DS). Se usaron los parámetros enturbiamiento del vidrio y corrosión de línea para los vidrios no decorados y el parámetro daño de la decoración para los vidrios decorados. Para cada parámetro se dio una puntuación según la siguiente tabla.

25

Evaluación	Impacto del daño
0	Sin daño del vidrio
1	Primer daño menor / apenas visible
2	Ligero daño, visible para el experto o en la caja de luz
3	Daño visible
4	Fuerte daño, claramente visible

Ejemplo comparativo 1(S)

En este Ejemplo comparativo solo se añadió cinc a la formulación de detergente base. El cinc estaba presente al 0,4 % en peso (basado en cinc), como sulfato de cinc monohidratado $ZnSO_4 \cdot H_2O$.

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

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)

En este Ejemplo comparativo solo se añadió bismuto a la formulación de detergente base. El bismuto estaba presente al 0,4 % en peso (basado en bismuto), como citrato de bismuto.

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

5

Tabla 3a - Corrosión del vidrio

Vidrios	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	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

Artículos de vidrio decorado		
Platos Kenia	30	41
<i>Suma</i>	<i>66</i>	<i>88</i>

Los Ejemplos comparativos 1(S) y 2(S) muestran que mientras que el cinc es capaz de proporcionar protección de la corrosión para artículos de vidrio no decorado, ofrece mala protección para artículos de vidrio decorado (cuando está presente en la formulación al 0,4 % en peso).

- 5 En cambio, el bismuto es capaz de proporcionar protección de la corrosión para artículos de vidrio decorado, incluso ofrece mala protección para artículos de vidrio no decorado (cuando está presente en la formulación al 0,4 % en peso).

Ejemplo 1(S)

- 10 En este ejemplo se añadieron tanto bismuto como cinc a la formulación de detergente base. El bismuto estaba presente al 0,2 % en peso (basado en bismuto), como citrato de bismuto. El cinc estaba presente al 0,2 % en peso (basado en cinc), como citrato de cinc.

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

Tabla 4a - Corrosión del vidrio

Vidrios	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>	

Tabla 4b - Pérdida de masa

Vidrios	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>

A diferencia de los Ejemplos comparativos 1(S) y 2(S), el Ejemplo 1(S) muestra sorprendentemente que una formulación que contiene una combinación de cinc y bismuto (ambos presentes al 0,2 % en peso) proporciona igual / mejor protección de la corrosión de artículos de vidrio no decorado (cuando se compara con el 0,4 % en peso de cinc). Además, la combinación de cinc y bismuto proporciona igual protección de la corrosión de artículos de vidrio decorado (cuando se compara con el 0,4 % en peso de bismuto).

Estos efectos son ambos inesperados.

Así, se ha mostrado que, con la inclusión del 0,2 % en peso de bismuto, la cantidad de cinc incorporada en una formulación de detergente puede reducirse la mitad (0,4 % en peso al 0,2 % en peso), incluso todavía se logra la misma cantidad de protección de la corrosión de artículos de vidrio no decorado. La misma situación de reducción se aplica para bismuto y artículos de vidrio decorado con la incorporación de cinc.

Además, la composición ofrece protección para tanto artículos de vidrio no decorado como decorado.

Ejemplos - Cinc / Bismuto metálicos*

*usando 'M' como posdata

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

Tabla 5

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

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, vidrios, evaluación del daño

Como para los compuestos solubles de cinc/bismuto.

Ejemplo comparativo 1(M)

- 5 En este ejemplo se añadió solo cinc a la formulación de detergente base. El cinc estaba presente a 0,06 g por ciclo, en forma de una hoja de cinc metálico (13 mm x 6 mm x 1 mm, masa 60 g, pérdida de masa 6 g durante 100 ciclos).

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

Tabla 6a - Corrosión del vidrio

Vidrios	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 decorado	DS	
Snoopy	3,0	
Teddy	3,0	
Platos Kenia	4,0	
<i>Promedio</i>	<i>3,33</i>	

Tabla 6b - Pérdida de masa

Vidrios	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 solo se añadió bismuto a la formulación de detergente base. El bismuto estaba presente a 0,2 g por ciclo, como polvo de bismuto metálico fino.

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

Tabla 7a - Corrosión del vidrio

Vidrios	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	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)

En este ejemplo no se añadió ni bismuto ni cinc a la formulación de detergente base.

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

Tabla 8a - Corrosión del vidrio

Vidrios	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>	<i>3,67</i>	

Tabla 8b - Pérdida de masa

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

Los Ejemplos comparativos 1(M), 2(M) y 3(M) muestran que mientras que el cinc metálico es capaz de proporcionar protección de la corrosión para artículos de vidrio no decorado, ofrece mala protección para artículos de vidrio decorado.

El bismuto metálico ofrece mala protección para artículos de vidrio decorado y no decorado.

Ejemplo 1(M)

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

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

Tabla 9a - Corrosión del vidrio

Vidrios	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>

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 masa

Vidrios	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 A diferencia de los Ejemplos comparativos 1(M), 2(M) y 3(M), el Ejemplo 1(M) muestra sorprendentemente que una formulación que contiene una combinación de cinc metálico y bismuto proporciona protección de la corrosión de artículos de vidrio no decorado potenciada (cuando se compara con solo uno de los metales). Además, la combinación de cinc y bismuto proporciona protección de la corrosión de artículos de vidrio decorado potenciada (cuando se compara con solo uno de los metales).

Estos efectos son ambos inesperados.

- 10 Aspectos y realizaciones adicionales de la invención incluyen los siguientes:

1. Una composición que comprende cinc y bismuto para su uso en la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado de vajillas automático.
2. Una composición según la realización 1, en la que la relación de cinc con respecto a bismuto en la composición es de 1 : 100 a 100 : 1 (basado en la masa de los metales).
- 15 3. Una composición según la realización 2, en la que la relación de cinc con respecto 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 realización 1, 2 o 3, en la que el cinc y / o bismuto están en forma metálica.
5. Una composición según la realización 4, en la que la forma metálica es una aleación de cinc y bismuto.
- 20 6. Una composición según la realización 1, 2 o 3, en la que el cinc y / o bismuto están presentes como una sal o compuesto.

7. Una composición según la realización 6, en la que la sal / compuesto es una sal de nitrato, óxido, sulfato, fosfato, haluro, carbonato o carboxilato.
8. Una composición según una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en la que la composición comprende una formulación de detergente.
- 5 9. Una composición según la realización 8, en la que el bismuto y cinc comprenden del 0,002 % en peso al 6 % en peso (basado en el peso de ambos metales) de la formulación de detergente.
- 10 10. Una composición según la realización 9, en la que el bismuto y el cinc comprenden del 0,01 al 3 % en peso y lo más preferentemente del 0,02 al 1,3 % en peso (por ejemplo 0,4 % en peso) de la formulación de detergente.
11. Una composición según una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en la que la composición comprende una formulación de abrillantador.
12. Una composición según la realización 11, en la que el bismuto y el cinc comprenden del 0,03 % en peso al 30 % en peso, más preferible 0,15 al 15 % y lo más preferible 0,3 al 7 % (basado en el peso de ambos metales) de la formulación de abrillantador.
- 15 13. Una composición según una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en la que la composición comprende una formulación soluble cerámica / de vidrio.
14. El uso de una composición que comprende cinc y bismuto para la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado de vajillas automático.
- 20 15. El uso según la realización 14, en la que la cantidad de cinc y bismuto proporcionada a un ciclo de lavavajillas es de 1 a 1000 mg.
16. El uso según la realización 15, en la que la cantidad de cinc y bismuto proporcionada a un ciclo de lavavajillas es de 5 a 500 mg.
17. El uso según la realización 16, en la que se proporcionan 5 a 100 mg de cinc y 5 a 100 mg de bismuto a un ciclo de lavavajillas.

25

REIVINDICACIONES

1. Una composición de detergente de lavado de vajillas automático que comprende cinc y bismuto.
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que la relación de cinc con respecto a bismuto está dentro del intervalo de 1 : 100 a 5 : 1, preferentemente de 1 : 100 a 1 : 1 (basado en la masa de los metales).
- 5 3. Una composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el bismuto y el cinc comprenden 0,002 % en peso al 1,3 % en peso de la composición, basado en el peso de ambos metales.
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición es capaz de suministrar 1 a 100 mg de cinc y bismuto a un ciclo de lavavajillas.
- 10 5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el bismuto está en forma de una sal de bismuto soluble, preferentemente citrato de bismuto.
6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un blanqueante.
7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un coadyuvante y/o enzima.
8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está en forma de una pastilla.
- 15 9. Un método de lavado de vajillas automático, usando una composición de detergente que comprende cinc y bismuto.
10. Un método según la reivindicación 9, en el que se proporcionan 1 a 100 mg de cinc y bismuto a un ciclo de lavavajillas.
- 20 11. Un método según la reivindicación 9 o 10, en el que los artículos de vidrio se lavan en el lavavajillas y se protegen por la composición.
12. Una composición que comprende cinc y bismuto para su uso en la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado de vajillas automático.
13. El uso de una composición que comprende cinc y bismuto para la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado de vajillas automático.