



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 214 395**

51 Int. Cl.:

C11D 3/12 (2006.01)

C11D 7/20 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **01907975 .5**

96 Fecha de presentación : **02.03.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1259587**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.11.2002**

54 Título: **Composición cerámica para utilizar en lavavajillas.**

30 Prioridad: **02.03.2000 DE 100 10 209**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.09.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.12.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.12.2008**

73 Titular/es: **Reckitt Benckiser N.V.**
Siriusdreef 14
2132 WT Hoofddorp, NL

72 Inventor/es: **Hahn, Karlheinz, Ulrich, Gerhard**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 214 395 T5

DESCRIPCIÓN

Composición cerámica para utilizar en lavavajillas.

5 El invento se refiere a un nuevo tipo de utilización de una composición cerámica para proteger objetos de vidrio frente a la corrosión durante los ciclos de lavado y/o aclarado del lavavajillas, composiciones deseadas para su utilización en el lavavajillas con el fin mencionado y un método para inhibir la corrosión de los objetos de vidrio durante los ciclos de lavado y/o aclarado del lavavajillas.

10 El problema de la corrosión de los objetos de vidrio durante los ciclos de lavado y/o aclarado del lavavajillas se conoce bien. La opinión actual es que el problema de la corrosión de los objetos de vidrio es el resultado de dos fenómenos por separado. Por un lado, la corrosión se debe claramente a los minerales de la composición del vidrio acompañados de la hidrólisis de la red de silicato. Por otra parte, el material de silicato se separa del vidrio. Tras varios lavados en el lavavajillas, ambos fenómenos pueden dañar el objeto de vidrio haciendo que el vidrio pierda su
15 transparencia, aparezcan rayaduras, roturas o similares.

Se sabe que los compuestos de silicato son eficaces para evitar que la composición de vidrio pierda los minerales, pero por otra parte, puede existir tendencia a aumentar la separación del material de silicato en la superficie del vidrio.

20 Con el fin de tratar los problemas descritos anteriormente, se han presentado diferentes propuestas.

Uno de los enfoques es la utilización de cinc, bien en forma metálica (patente de EE.UU. N°. 3.677.820) o en forma de compuestos de cinc. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N°. 3.255.117 describe la utilización de sales de cinc solubles como medio para evitar la corrosión de objetos de vidrio por parte de los detergentes de los lavavajillas.

25 Debido a varias desventajas propias de la utilización de sales de cinc solubles (en particular la formación de un precipitado de sales de cinc insolubles con otros iones en el agua de lavado o de aclarado), las solicitudes de patente europea EP 0 383 480, EP 0 383 482 y EP 0 387 997 proponen la utilización de compuestos de cinc insolubles como medio para evitar la corrosión de los objetos de vidrio en los lavavajillas automáticos. Específicamente, las
30 sales de cinc insolubles propuestas son silicato de cinc, carbonato de cinc, óxido de cinc, carbonato básico de cinc (aproximadamente: $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), hidróxido de cinc, oxalato de cinc, monofosfato de cinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) y pirofosfato de cinc ($\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$). Si se utilizan sales de cinc de este tipo en los compuestos limpiadores granulares, se especifica que el compuesto de cinc insoluble tiene un tamaño máximo de partícula de menos de 1,7 mm (EP 0 383 482), mientras que para el compuesto de cinc insoluble empleado en un compuesto de lavavajillas líquido se especifica un tamaño
35 medio de partícula de menos de 250 μm - (EP 0 383 480 y EP 0 387 997).

Básicamente, la desventaja de la técnica anterior reside en el hecho de que, dado que los compuestos de cinc no son fácilmente solubles o insolubles, resulta difícil garantizar una cantidad suficiente de agente activo en el líquido de lavado o de aclarado, con el fin de proteger los objetos de vidrio frente a la corrosión. Además, a la vista de
40 la elevada densidad específica de los compuestos de cinc insolubles mencionados, surgen problemas de separación con mezclas en forma de polvo o de precipitación en el caso de mezclas líquidas. Finalmente, se pretende que todas las composiciones conocidas sean activas únicamente durante una etapa específica del ciclo de lavado, es decir, si se mezclan con la composición detergente granular durante el ciclo de lavado o si se mezclan con la composición de aclarado líquida durante el ciclo de aclarado. Ninguna de las composiciones conocidas presenta la capacidad de
45 convertirse en activa y permanecer como tal, desde el comienzo del ciclo del lavado y/o uno de los ciclos de aclarado intermedios en adelante.

El objetivo subyacente del presente invento es resolver uno, pero preferiblemente todos los problemas existentes destacados anteriormente.

50 El invento logra este objetivo debido a la utilización de una composición cerámica en forma de pastilla para proteger objetos de vidrio frente a la corrosión, estando fabricada dicha composición cerámica utilizando al menos un compuesto que libera un agente activo anti-corrosión durante los ciclos de lavado y/o de aclarado del lavavajillas, caracterizada porque uno de dichos al menos un compuesto es óxido de silicio y/o precursores del mismo.

55 El invento también se refiere a una composición para su utilización en lavavajillas, en forma de pastilla, que contiene una cantidad activa de una composición cerámica para proteger objetos de vidrio frente a la corrosión, estando dicha composición cerámica fabricada utilizando al menos un compuesto que libera un agente activo durante los ciclos de lavado y/o de aclarado del lavavajillas, para proteger los objetos de vidrio frente a la corrosión, caracterizada porque
60 uno de dichos al menos un compuesto es óxido de silicio.

De manera alternativa, se propone un método para inhibir la corrosión de los objetos de vidrio durante los ciclos de lavado y/o de aclarado del lavavajillas, en el que la composición descrita anteriormente que contiene la composición cerámica se proporciona en forma de pastilla, que se coloca en el interior del lavavajillas en un punto que resulte
65 accesible al agua de lavado y/o de aclarado.

Antes de dar una explicación detallada de las características y ventajas del presente invento, debe apuntarse que para el propósito del presente invento, el concepto "composición cerámica" debe interpretarse en su sentido más

ES 2 214 395 T5

amplio, concretamente todos los materiales fabricados a partir de compuestos inorgánicos y predominantemente no metálicos o elementos que son cristalinos tomando como referencia a más de 30% en volumen, en particular - pero no limitado a - por ejemplo sustancias cerámicas de arcilla pero también sustancias cerámicas de vidrio.

- 5 El presente invento resuelve al menos uno, y en realizaciones preferidas todos los problemas inherentes a la técnica descrita anteriormente.

Mediante la utilización de una sustancia cerámica como “base” para uno o más reactivos, con el fin de proteger los objetos de vidrio frente a la corrosión en el lavavajillas, se evita el problema provocado por la amplia formación de precipitado de sales insolubles que da lugar a un depósito no deseado, tal como ocurre en la técnica anterior cuando se utilizan sales de cinc insolubles para este fin. En su lugar, los agentes activos, tal como iones de cinc, se liberan del compuesto cerámico propuesto por el invento y se incorporan al agua de lavado o de aclarado, siguiendo un patrón de liberación retardada, pero no se encuentran presentes en una concentración suficientemente elevada como para dar lugar a una amplia formación de sales insolubles no deseadas. Las desventajas de utilizar los compuestos de cinc insolubles descritos anteriormente se evitan mediante la utilización de las composiciones cerámicas propuestas por el invento.

La composición cerámica propuesta por el invento se proporciona en forma de pastilla y se coloca en el interior del lavavajillas en un punto que sea accesible al agua de lavado y/o de aclarado, por ejemplo en la cesta de los cubiertos, así también proporcionará, desde la primera vez para siempre, protección activa frente a la corrosión durante todos los ciclos de lavado y aclarado, es decir desde el ciclo de pre-aclarado, pasando por el ciclo de limpieza y a continuación los ciclos intermedios de aclarado hasta el ciclo final de aclarado y, lo que es más, durará varios ciclos. Como resultado de esto, no sólo se protege plenamente el objeto de vidrio frente a la corrosión en el lavavajillas, sino que también la manipulación se hace considerablemente más fácil y más cómoda para el consumidor.

Las características del invento expuestas en la descripción anterior y en las reivindicaciones pueden utilizarse individualmente o en cualquier combinación para aplicar el invento en sus diferentes realizaciones.

A continuación, se describirá el invento con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó un material cerámico con la composición de la Tabla I utilizando el proceso descrito a continuación:

TABLA I

Componente	% en moles
P ₂ O ₅	24
Na ₂ O	27
SiO ₂	25
ZnO	24

Proceso de preparación

Se mezclaron homogéneamente 45 g de Na₃PO₄ anhidro, 63 g de NaH₂PO₄, 21 g de SiO₂ y 77 g de Zr₃PO₄ todos anhidros, y se humectaron con una pequeña cantidad de agua al tiempo que se amasaba la mezcla a un ritmo constante hasta que se obtuvo una masa plástica similar a una pasta. Se dejó la masa en reposo durante 2 horas a 30°C, tiempo durante el cual la masa se hincha debido a la formación de gas en el interior. El cuerpo se amasa de nuevo para eliminar el gas y cerrar los poros. La mezcla resultante se alimenta en el molde de una máquina de prensa que tiene una sección transversal rectangular de 8 x 8 cm². La mezcla de comprimió para obtener un bloque. El bloque se seca durante el transcurso de un período de 12 h a 35°C hasta obtener un bloque sólido.

A continuación, se colocó el bloque en un horno eléctrico, que se calentó hasta 150°C a una velocidad de 50°C/hora. Una vez que la temperatura ha alcanzado 150°C, la velocidad de calentamiento se aumenta a 180°C/hora hasta que se alcanza la temperatura de 780°C, que se mantiene durante 24 horas. Transcurrido este período, el horno se pone de nuevo a temperatura ambiente a una velocidad de 180°C/hora.

ES 2 214 395 T5

Ejemplo 2

TABLA 2

Componente	% en moles
P ₂ O ₅	25
Na ₂ O	30
SiO ₂	15
ZrO ₂	10
CaO	20

La preparación, el procesado, la formación y la sinterización de esta composición se realizaron siguiendo el mismo proceso explicado en el Ejemplo I.

Ejemplo 3

Se llevaron a cabo ensayos comparativos del comportamiento protector de vidrio de la composición del Ejemplo I como se explica a continuación.

Las piezas de los objetos de vidrio se lavaron 50 y 100 veces en un lavavajillas (Miele G540), utilizando 20 g de un detergente comercial para lavavajillas "Calgonit Ultra 2-Phases Powder" en cada ciclo de lavado, y fijando en la máquina un programa de funcionamiento a 65°C para el ciclo de lavado y a 65°C para el ciclo de aclarado. Se estableció que la dureza del agua en el lavavajillas era de 0,1° dGH y el consumo medio de agua por cada lavado fue de 23,5 l. En el ciclo de aclarado, la máquina se programó para que utilizara 3 ml de coadyuvante comercial de aclarado "Calgonit Klarspüller".

Las piezas de los objetos de vidrio utilizadas para el ensayo fueron:

Luigi Bormioli (Italia):

"línea Michelangelo David" C180, Pie de vidrio, vidrio de cristal

Verrerie Cristallerie D'Arques (Francia):

"Luminarc Octime Transparent", vaso de vidrio de güisqui de 30 cl

"Longchamp" 17 cl; Pie de vidrio, vidrio de cristal que contiene plomo

"Luminarc Islande Dauphine", 33 cl, vaso de vidrio decorado para bebida larga

Ruhr Kristall Glass (Alemania):

"Kölner Stange", 24 cl, vaso de cerveza

Se utilizaron piezas de vidrio nuevas para el ensayo y cada una de ellas se pesó antes de comenzar el ensayo. Tras completar 50 ó 100 ciclos enteros de lavado, las piezas de los objetos de vidrio se sacaron del lavavajillas y se determinó gravimétricamente su pérdida de peso.

De manera adicional, un grupo de personas expertas examinó visualmente las piezas de los objetos de vidrio en dos entornos diferentes: en condiciones de luz solar y en una cámara de luz de 70 cm x 40 cm x 65 cm, cuyo interior estaba recubierto con un revestimiento negro mate y que se iluminó con una bombilla Osram L20W25S.

ES 2 214 395 T5

Los resultados del examen visual se registraron utilizando la siguiente escala:

Valor	Evaluación a la luz solar	Evaluación en cámara de luz
0	Sin cambios	Sin cambios
1	Pérdida de transparencia no apreciable	Leve pérdida de transparencia
2	Pérdida de transparencia poco apreciable	Pérdida de transparencia considerable
3	Pérdida de transparencia considerablemente apreciable	Pérdida de transparencia grande
4	Pérdida de transparencia grande	*****

Cuando no se utilizó ninguna composición especial protectora del vidrio, los resultados de corrosión del vidrio de los objetos de vidrio se registran bajo el apartado "Referencia". Los resultados obtenidos cuando la composición cerámica preparada en el Ejemplo 1 se colocó en el interior del lavavajillas al comienzo del ensayo se registran bajo el apartado "Cerámica".

Determinación gravimétrica de la corrosión del vidrio

	50 ciclos		100 ciclos	
	Referencia	Cerámica	Referencia	Cerámica
Tipo de objetos de vidrio				
Michelangelo	41	13	80	28
Octime	20	8	38	20
Longchamp	62	20	125	44
RKL Kölsch	25	5	44	14
Islande-Dekor	378	205	625	398

Determinación visual de los daños del vidrio

	50 ciclos		100 ciclos	
	Referencia	Cerámica	Referencia	Cerámica
Michelangelo	2,5	1	3,5	1,5
Octime	2	0,5	3	1,5
Longchamp	3	1	3,5	1,5
RKL Kölsch	2	1	3	1,5
Islande-Dekor	2,5	1	3,5	2

Los resultados de las tablas anteriores muestran claramente que la utilización de las composiciones cerámicas del invento reduce considerablemente la corrosión de los objetos de vidrio cuando éstos se lavan repetidamente en el lavavajillas.

REIVINDICACIONES

5 1. La utilización de una composición cerámica en forma de pastilla para proteger objetos de vidrio frente a la corrosión, estando dicha composición cerámica preparada utilizando al menos un compuesto que libera un agente activo para proteger objetos de vidrio frente a la corrosión durante los ciclos de lavado y/o de aclarado de un lavavajillas, **caracterizada** porque uno de dichos al menos un compuesto es óxido de silicio y/o precursores del mismo.

10 2. Una composición para utilización en lavavajillas, **caracterizada** porque contiene una cantidad activa de una composición cerámica en forma de pastilla para evitar la corrosión de objetos de vidrio, estando dicha composición cerámica preparada utilizando al menos un compuesto que libera un agente activo durante los ciclos de lavado y/o de aclarado del lavavajillas para proteger los objetos de vidrio frente a la corrosión, **caracterizada** porque uno de dichos al menos un compuesto es óxido de silicio.

15 3. Un método para inhibir la corrosión de objetos de vidrio durante los ciclos de lavado y/o de aclarado del lavavajillas, **caracterizado** porque la composición según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, se coloca en el interior del lavavajillas en un punto accesible al agua de lavado y/o de aclarado.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65