



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 302 030**

(51) Int. Cl.:
C11D 3/00 (2006.01)
C11D 3/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04768937 .7**
(86) Fecha de presentación : **18.10.2004**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1673426**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2006**

(54) Título: **Composición para proteger artículos de vidrio en un lavavajillas.**

(30) Prioridad: **17.10.2003 GB 0324295**
28.02.2004 GB 0404469

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

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

(72) Inventor/es: **Hahn, K.U.G. y**
Werner, K.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 proteger artículos de vidrio en un lavavajillas.

5 La presente invención se refiere al uso de composiciones que comprenden zinc y bismuto para la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado en lavavajillas automáticos frente a fenómenos perjudiciales causados por la presencia de aluminio.

10 El problema de la corrosión de artículos de vidrio en procesos de lavado automático en lavavajillas es bien conocido. Se ha expuesto que el problema de la corrosión de artículos de vidrio es el resultado de dos fenómenos separados. Primeramente, se sugiere que la corrosión es debida al escape de minerales de la red del vidrio, acompañado de la hidrólisis de la red de silicato. En segundo lugar, se ha sugerido que se libera del vidrio material de silicato.

15 Estos fenómenos pueden dañar el artículo de vidrio después de varios ciclos separados de lavado. El daño causado puede incluir enturbiamiento, fisuras, rayas y otros efectos de decoloración/perjudiciales.

Se ha sugerido que los materiales de silicato son eficaces en la prevención de que la composición de vidrio libere materiales. Sin embargo, el uso de compuestos silicato puede tener efectos secundarios perjudiciales, tales como la tendencia a aumentar la separación de material de silicato en la superficie del vidrio.

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

25 Se ha encontrado que el uso de vidrios y cerámicas que contienen zinc se dirige 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 zinc para proteger artículos de vidrio en un proceso automático de lavado en un lavavajillas. Los documentos GB-A-2 372 500 y WO-A-00/39259 describen el uso de una composición soluble de vidrio que comprende zinc (presente en forma de iones) para proteger artículos de vidrio en un proceso de lavado automático en lavavajillas. El uso de una composición cerámica/de vidrio que contiene zinc elude los problemas de poca solubilidad/precipitación descritos antes, a la vez que ofrece una protección eficaz a los artículos de vidrio.

30 Sin embargo, sigue habiendo un problema asociado con las composiciones cerámicas/de vidrio que contienen zinc (y también con compuestos de zinc solubles/insolubles en agua) en cuanto a que estas composiciones no se comportan satisfactoriamente en la prevención de la corrosión de artículos de vidrio decorados.

35 Se ha usado bismuto como aditivo para coadyuvar a la prevención de la corrosión de artículos de vidrio barnizados. Por ejemplo, el documento BE 860180 describe el uso de bismuto para evitar el daño de artículos de vidrio decorados, barnizados. Sin embargo, el valor del bismuto para este fin ha disminuido a causa de los efectos perjudiciales que el compuesto de bismuto tiene sobre otros componentes del proceso de lavado. Se ha encontrado a este respecto que el bismuto colorea materiales plásticos (tales como Tupperware®). El bismuto también causa la formación de una mancha marrón en artículos de vidrio decorados y en cuchillería. También, aunque la parte barnizada del artículo de vidrio puede estar protegida, se ha encontrado que el bismuto colorea las partes no esmaltadas. Por estas razones se ha evitado el uso de bismuto como protector del vidrio.

40 El documento WO-A-2004/106476 describe el uso de zinc y bismuto para inhibir la corrosión de artículos de vidrio en un lavavajillas. El documento RU-A-2 167 176 describe también una combinación de zinc y bismuto para la inhibición de la corrosión de acero.

50 Otro problema que se puede encontrar cuando se lavan artículos de vidrio en un lavavajillas automático y que hasta ahora no se ha atacado por los fabricantes de detergentes para lavavajillas automáticos es el causado por la presencia de iones aluminio en el lavavajillas.

55 En el pasado se ha propuesto el aluminio como agente inhibidor de la corrosión de artículos de vidrio en, por ejemplo, la Patente de EE.UU. nº 3.255.117 y en el documento WO-A-96/36687, para cristalería fina de mesa, como cristal de plomo.

60 Sin embargo, hay dudas en cuanto a que el aluminio sea totalmente eficaz para este fin: si bien se observa una reducción de la pérdida de masa y de líneas de cuerda cuando el vidrio se lava repetidamente en un lavavajillas, se exacerba la pérdida de transparencia del vidrio.

Además, un problema importante del uso del aluminio es que, con el uso, el artículo de vidrio se hace iridiscente. Esto tiene el efecto de que el vidrio pasa de ser transparente e incoloro a tener un tono coloreado. De hecho, se ha observado que la eficacia perjudicial del aluminio a este respecto es tan alta que se percibe este efecto incluso estando presente el aluminio de una cantidad muy baja en las aguas madre de lavado del lavavajillas. Por ejemplo, se evita el uso de colorantes basados en aluminio en los detergentes para lavavajillas, incluso en las minúsculas cantidades requeridas de tales colorantes, para evitar la iridiscencia del vidrio.

ES 2 302 030 T3

Claramente, este efecto perjudicial para los artículos de vidrio es indeseable. Como resultado de ello, se ha de evitar la presencia de aluminio en detergentes para lavavajillas automáticos. Sin embargo, aunque se puede controlar el contenido de aluminio de un detergente (y también el del lavavajillas automático) y que usualmente se mantiene tan bajo como sea posible, la acción de un consumidor puede conducir a que el artículo de vidrio se someta a la acción del aluminio. Esto puede ocurrir si, por ejemplo, un usuario lava un artículo de aluminio (como puede ser una prensa doméstica corriente para ajos) en un lavavajillas automático. En este caso, la liberación de aluminio a las aguas madre de lavado es suficiente para causar los efectos perjudiciales descritos. Este fenómeno se puede observar incluso después de un ciclo individual de lavado si el usuario lava en el lavavajillas otros artículos de aluminio tales como recipientes para alimentos preparados. La causa de este efecto perjudicial puede ser también que el lavavajillas contenga expuestos cualesquier componentes de aluminio, tales como tornillos o tamices.

El problema de la disolución de aluminio metálico que conduce a que los artículos sean iridiscentes es particularmente pronunciado en un lavavajillas cuyas aguas de lavado son normalmente alcalinas, ya que la disolución del aluminio se intensifica a pH alto.

Otro efecto perjudicial asociado con el uso del aluminio es que se sabe que el aluminio exagera la corrosión con enturbiamiento del vidrio. Esto contrasta con el efecto positivo del aluminio en cuanto a pérdida de masa y líneas de cuerda. Claramente, este efecto perjudicial prevalece sobre cualquier efecto positivo y se ha de evitar.

Es objetivo de la presente invención obviar/mitigar los problemas expuestos en lo que antecede.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende zinc y bismuto para la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado en un lavavajillas automático frente a los efectos perjudiciales causados por la exposición de los artículos de vidrio al aluminio.

Se apreciará que la composición es para uso en la resolución de problemas potenciales que puede causar la exposición de artículos de vidrio a una fuente de aluminio en las aguas madre de un lavavajillas.

En la presente invención se entiende que el término artículo de vidrio incluye objetos hechos de vidrio (tales como vasos para bebidas y platos) que se pueden decorar (por ejemplo con barniz y/o por ataque químico/adición de vidrio). El término artículo de vidrio se entiende que abarca también otros artículos domésticos que pueden comprender otros materiales que no son vidrio (como cerámica) pero que tienen un revestimiento o decoración de vidrio/barnizado (tal como un plato cerámico barnizado y vidriado).

Se ha encontrado que una combinación de zinc y bismuto tiene propiedades especialmente beneficiosas en la prevención de efectos perjudiciales (tales como iridiscencia) causados por la presencia de aluminio en las aguas madre del lavavajillas en un proceso de lavado en un lavavajillas automático. Se ha encontrado además que la composición es muy eficaz en la protección de artículos de vidrio normal y también que la composición es muy eficaz en la protección de artículo de vidrio barnizado/loza. Así, se puede usar ahora una sola composición para evitar la corrosión de artículos de vidrio decorados/loza y artículos de vidrio no decorados en una lavadora así como las manifestaciones de pegajosidad causadas por la presencia de aluminio.

Preferiblemente, la relación molar de zinc a bismuto en la composición está en el intervalo de 1:100 a 100:1, (en relación a la masa de los metales). Más preferiblemente la relación de zinc a bismuto en la composición (en masa) es de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:5 a 5:1 y, muy preferiblemente, de aproximadamente 1:1.

Teniendo en cuenta las proporciones indicadas antes, la cantidad de zinc y bismuto aportada a un ciclo de lavavajillas es, preferiblemente, de 1 a 1000 mg, más preferiblemente de 1 a 500 mg, más preferiblemente de 1 a 200 mg y, aún más preferiblemente, de 5 a 100 mg. Preferiblemente, este peso se refiere al peso combinado de ambos metales.

Muy preferiblemente, el zinc y el bismuto están disponibles como iones en las aguas madre del lavavajillas.

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

Un ejemplo de una forma adecuada es el uso de una forma metálica de los metales. Esta forma puede ser la de formas separadas de cada metal dispuestas dentro del lavavajillas. Se ha encontrado que tales formas se disuelven a lo largo de varios ciclos de lavado para proporcionar iones solubles de bismuto y zinc. La forma metálica puede estar comprendida en una mezcla (tal como una aleación) de zinc y bismuto. La aleación puede contener otros elementos más tales como otros elementos metálicos necesarios para asegurar la estabilidad y seguridad de la aleación.

Las formas físicas preferidas del metal/la aleación son las de hojas, hojas perforadas, fibras, gránulos, polvos, bloques (por ejemplo, cuboides) o mezclas de ellos.

Otro ejemplo de forma adecuada es el uso de una sal o compuesto de uno o ambos metales, bismuto y zinc. Muy preferiblemente, la sal/ el compuesto es uno que tiene una solubilidad apreciable en las aguas madre de lavado de manera que se pueda observar el efecto del zinc y el bismuto. Sin embargo, también se puede usar una sal de cualquier elemento que sólo tenga una solubilidad baja. En este último caso (como cuando se usa una forma metálica

ES 2 302 030 T3

de uno o más de los propios elementos), la cantidad de sal/compuesto que se usa en el lavavajillas puede aumentarse consecuentemente para contrarrestar la baja solubilidad de las sales poco solubles.

Muy preferiblemente, la sal/el compuesto no contiene un componente agresivo/perjudicial al lavavajillas/el contenido del lavavajillas. En el caso de que la sal/el compuesto sea iónico, se prefiere que esté exento de aniones cloruro, que se conoce que tienen un efecto perjudicial sobre los lavavajillas (más en particular, sobre los componentes/cuchillería de acero inoxidable).

Entre los ejemplos preferidos de sales metálicas solubles están incluidos compuestos con aniones tales como nitrato, sulfato, haluro (especialmente fluoruro), fosfato (cuando sea soluble), carbonato y carboxilato (tales como los aniones de ácidos carboxílicos C_{1-10} que contienen monofuncionalidad o multifuncionalidad carboxi, especialmente acetato y citrato).

Entre los ejemplos de compuestos metálicos preferidos que tienen baja solubilidad están incluidos los óxidos de los metales.

Se puede usar una mezcla de más de un compuesto. También se puede usar un compuesto diferente de cada metal.

Muy preferiblemente, la sal/el compuesto es parte de una formulación de detergente. La formulación de detergente puede comprender un coadyuvante de enjuagadura.

La formulación de detergente puede ser cualquier formulación común de detergente del tipo de las que se emplean con los lavavajillas. La formulación puede comprender una formulación de líquido, gel, polvo o comprimidos. Cuando la formulación es un líquido/gel, por lo general, el zinc y el bismuto estarán presentes en solución dentro del líquido/gel. Sin embargo, también es posible que el zinc y el bismuto estén presentes en el líquido/gel en forma de una sal/compuesto insoluble, por lo que el zinc/bismuto puede comprender una partícula en suspensión (por ejemplo, como "motas", que típicamente se encuentran en estas formulaciones).

La formulación detergente normalmente comprende otros componentes que se encuentran típicamente en formulaciones detergentes para lavavajillas. A este respecto, la formulación detergente típicamente comprende uno o más componentes seleccionados entre el grupo que comprende tensioactivos (no iónicos, aniónicos, catiónicos e híbridos iónicos), coadyuvantes de detergencia, enzimas, supresores de espuma, agentes de blanqueo, activantes de blanqueo, espesantes, perfumes y colorantes.

Se prefiere mucho que en una formulación de detergente para lavavajillas que contenga a la vez bismuto y zinc, los metales comprendan de 0,002 a 6% en peso (en peso de ambos metales) de la formulación detergente. Más preferiblemente, en tal formulación los metales comprenden de 0,01 a 3% en peso y, muy preferiblemente, de 0,02 a 1,3 en peso de la formulación de detergente para lavavajillas (por ejemplo, de 0,4% en peso para un comprimido de 20 g).

En el caso de un coadyuvante de enjuagadura, especialmente cuando el coadyuvante de enjuagadura es la única fuente de bismuto y zinc para el lavavajillas, se prefiere que los metales comprendan de 0,03 a 30% en peso (sobre la base del peso de ambos metales) de la formulación del coadyuvante de enjuagadura. Más preferiblemente, que los metales comprendan de 0,15 a 15 en peso y, muy preferiblemente, de 0,3 a 7% en peso de la formulación del coadyuvante de detergencia.

El zinc y/o bismuto pueden también estar presentes en una formulación cerámica/vítrea soluble. El vidrio/la cerámica pueden contener un material que forma vidrio, tal como sílice (SiO_2) o un óxido de boro (por ejemplo, B_2O_3), un óxido de un metal alcalino/alcalinotérreo (por ejemplo, Na_2O , K_2O , CaO) y/o un óxido de fósforo (por ejemplo, P_2O_3).

El vidrio/la cerámica puede comprender un cuerpo homogéneo o, como alternativa, puede ser molido/triturado. Cuando el vidrio/cerámica está molido/triturado, preferiblemente tiene un tamaño medio de partícula de menos de 500 μm .

Se apreciará también que para todas las formas de bismuto y zinc mencionadas antes se puede usar 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 esté presente en una formulación de detergente/coadyuvante de enjuagadura. Como ejemplo, el zinc puede estar presente en el detergente/coadyuvante de enjuagadura del lavavajillas junto con otro u otros componentes del detergente, mientras que el bismuto se puede añadir como un aditivo separado tal como una composición de vidrio que está situada dentro de la máquina lavavajillas. Claramente, se pueden hacer otras combinaciones de formas físicas que satisfagan el requerimiento de que se suministren ambos metales, bismuto y zinc, a las aguas madre de acuerdo con la presente invención.

Extrañamente se ha encontrado que, cuando se ha usado una combinación de bismuto y zinc para resolver el problema causado por la presencia de aluminio en las aguas madre del lavavajillas, no sólo se elimina el efecto perjudicial

ES 2 302 030 T3

causado por el aluminio, sino que se intensifican los efectos positivos del bismuto y el zinc sobre la prevención de la corrosión de artículos de vidrio decorado y no decorado.

Así, se puede usar una composición que comprende zinc, bismuto y aluminio para la protección de artículos de vidrio en un lavavajillas automático.

Sorprendentemente, cuando esta composición se usa en un lavavajillas automático a lo largo de ciclos de lavado repetidos, se reduce enormemente el efecto perjudicial observado previamente de la turbiedad del vidrio atribuida a la presencia de aluminio.

El aluminio puede estar presente en la composición de cualquier forma (por ejemplo, en forma de metal, sal de aluminio/compuesto orgánico total/parcialmente soluble). Preferiblemente, el aluminio está presente en la formulación de manera que en cada ciclo de lavado se liberen de 5 a 200 mg de aluminio.

Se ha encontrado además que, cuando se ha usado una combinación de bismuto y zinc para resolver el problema causado por la presencia de iones aluminio en el lavavajillas, esta composición, si se usa en combinación con una fuente de silicato, es capaz de conseguir los mismos efectos en cuanto a protección frente a la corrosión del vidrio, y que también mejora mucho la protección frente a la corrosión de objetos de aluminio situados en el lavavajillas (un problema ampliamente observado con anterioridad).

Así, se puede usar una composición que comprende zinc, bismuto y aluminio para la protección de objetos de aluminio en un lavavajillas automático.

Sorprendentemente, cuando esta composición se usa en un lavavajillas automático a lo largo de ciclos de lavado repetidos, se reduce enormemente el efecto perjudicial observado previamente de la corrosión del aluminio.

Preferiblemente, el silicato está presente en una proporción hasta de 1000:1 basada en el peso de los componentes de zinc y bismuto (refiriéndose el término peso al peso de los elementos como tales en cualquier mezcla/compuesto que los contiene). Más preferiblemente, la cantidad de silicato está presente en una relación de cantidad de silicato a cantidad de zinc y bismuto de hasta 500:1 y, muy preferiblemente, de hasta 100:1.

El silicato puede estar presente en la composición en la composición de cualquier forma (por ejemplo, sal soluble parcial/totalmente, compuesto orgánico (por ejemplo, silicona), vidrio soluble en agua o cerámica).

Preferiblemente, el silicato comprende una mezcla de un óxido metálico (por ejemplo un óxido de un metal alcalino o alcalinotérreo tal como óxido sódico, Na_2O , o potásico, K_2O) y sílice (SiO_2). La relación preferida de sílice a óxido metálico es de entre 1,0 y 4,0. Un ejemplo de un silicato preferido es un disilicato de un metal (por ejemplo, un metal alcalino), tal como $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ (relación de óxido metálico a sílice de 2,0).

Esta invención se describe ahora más haciendo referencia a los siguientes Ejemplos no limitativos.

Ejemplos

En los Ejemplos se usó la siguiente composición de detergente (dada en la Tabla GL 1a) como formulación detergente de base. La formulación se usó en forma de comprimido.

TABLA GL 1a

Componente	%
Tripolifosfato sódico	45,0
Bicarbonato sódico	2,0
Carbonato sódico	18,5
Perborato sódico	10,0
TAED	2,5
Proteasa	1,5
Amilasa	0,5
Tensioactivo no iónico	3,5
Polietilenglicol	7,5
Perfume + colorante	0,2
Coadyuvantes	resto

ES 2 302 030 T3

En los Ejemplos se usó la siguiente composición de vidrio como fuente de zinc y bismuto (presentada en la Tabla GL 1b). La formulación de vidrio usada estaba en forma de un cuerpo sólido (de 4 cm x 1 cm x 1 cm).

TABLA GL 1b

Componente	%
P ₂ O ₅	60,0
K ₂ O	20,3
Bi ₂ O ₃	3,2 (2,86% de Bi)
B ₂ O ₃	1,3
CaO	1,0
ZnO	14,2 (11,4% de Zn)

Cuando se usó de acuerdo con el procedimiento descrito seguidamente, la pérdida de masa del bloque de vidrio era de media 0,35 g/ciclo, lo que equivale a 10 mg de Bi³⁺ por ciclo y 40 mg de Zn²⁺ por ciclo.

Procedimiento de ensayo

En los Ejemplos se lavaron de 50 a 100 veces vidrios de ensayo en un lavavajillas especial para ensayos de resistencia (Miele G 541 Special).

Dosificación de lavado: Se usó un comprimido de 20 g del detergente de base descrito antes con aditivos alternativos (según se especifica en los Ejemplos). La dosificación automática del comprimido se producía al principio del ciclo de lavado.

Dureza del agua de la máquina: inferior a 0,5 dGH, ablandamiento central mediante intercambiadores iónicos, no estando operativos los intercambiadores iónicos internos.

Programa de lavado a 65°C (tanto el ciclo de lavado como el de enjuagadura se realizaron a 65°C).

Consumo de agua por ciclo: 23,5 litros

No había suciedad en los artículos de vidrio ensayados.

El informe sobre los ensayos comprendía los siguientes tipos de vidrio:

Vidrios transparentes

Luigi Bormoli (Italia):

- "linea Michelangelo Davis", copa C32 para vino blanco, de 19 cl

Arc-International (Francia)

- "Luminarc Octime Transparent", vaso para whisky, de 30 cl.
- "Longchamp", 17 cl, copa con pedúnculo, vidrio de cristal de plomo.
- "Arcorec Elegance", copa para vino, 14,5 cl

ES 2 302 030 T3

Ruhr Kristall Glas (Alemania):

- “Kölner Stange”, 24 cl, vaso para cerveza.
- “RKG Bier”, copa con pedúnculo para cerveza, 38 cl.

Nachtmann Bleikristallwerke (Alemania):

- “Longdrink-glass”, edición especial (sensible a lavavajillas), producida especialmente para Reckitt Benckiser.

Artículos de vidrio decorados

Ruhr Kristall Glas, (Alemania):

- “Snoopy Look In”, trago largo Nordland, 28 cl.
- “Teddy”, copas Primus, 16 cl.

Arc International (Francia):

- “Kenia”, plato de mesa, 19,5 cm.

La pérdida de peso se determinó gravimétricamente después de 50 a 100 lavados de ensayo. Se evaluaron cambios visibles de la superficie del vidrio a la luz natural (iridiscencia) o en una cámara de luz especial (enturbiamiento del vidrio, corrosión en líneas y daño de motivos decorativos). Las dimensiones de la cámara de luz eran de 70 cm x 40 cm x 65 cm (l x b x h) y el interior de la cámara estaba pintado en blanco mate. La cámara se iluminó desde arriba con una lámpara Osram L 20w x 25S (longitud, 60 cm), que se cubrió frontalmente con una pantalla. Se pusieron en la cámara estantes sobre los que se colocaron los vidrios a evaluar. La cámara se abría frontalmente.

La corrosión del vidrio se evaluó usando el criterio siguiente: enturbiamiento de vidrio (GC), corrosión de líneas (CL), daño del motivo decorativo (DS) e iridiscencia (IR). Para cada parámetro se dio una puntuación de acuerdo con la Tabla siguiente:

Evaluación	Impacto del daño
0	No se dañó el vidrio
1	Primer daño menor/difícilmente visible
2	Daño ligero, visible para los expertos o en la cámara de luz
3	Daño visible
4	Daño fuerte, claramente visible

ES 2 302 030 T3

Ejemplo Comparativo 1

En este Ejemplo Comparativo sólo se usó la formulación base de detergente.

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

TABLA GL 2a
Corrosión del vidrio

Vidrios	50 ciclos			100 ciclos		
	GC	CL	IR	GC	CL	IR
Michelangelo	2,5	3,0	0,0	2,5	4,0	0,0
Octime	1,0	3,0	0,0	2,0	4,0	0,0
Longchamp	3,5	3,0	0,0	4,0	4,0	0,0
RKG Kölsch	0,5	3,0	0,0	1,0	4,0	0,0
RKG Bier	2,5	3,5	0,0	3,0	4,0	0,0
Nachtmann Longdrink	3,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,0
Arcorec Elegance	3,0	3,5	0,0	4,0	4,0	0,0
<i>Media</i>	<i>2,29</i>	<i>2,71</i>	<i>0,0</i>	<i>2,93</i>	<i>3,43</i>	<i>0,0</i>
Artículos de vidrio decorado	DS	IR	DS	IR		
Snoopy	3,0	-	3,5	-		
Teddy	3,5	-	4,0	-		
Platos Kenia	3,5	0,0	4,0	0,0		
<i>Media</i>	<i>3,33</i>	<i>-</i>	<i>3,83</i>	<i>-</i>		

ES 2 302 030 T3

TABLA GL 2b

Pérdida de masa

Vidrios	50 ciclos Pérdida de masa (mg)	100 ciclos Pérdida de masa (mg)
Michelangelo	35	59
Octime	25	48
Longchamp	58	94
RKG Kölsch	24,5	45,5
RKG Bier	40	72
Nachtmann Longdrink	70	124
Arcorec Elegance	17	30
<i>Suma</i>	<i>269,5</i>	<i>472,5</i>
Artículos de vidrio decorado		
Snoopy	223	502
Teddy	67	145
Platos Kenia	110	230
<i>Suma</i>	<i>400</i>	<i>877</i>

ES 2 302 030 T3

Ejemplo Comparativo 2

En este Ejemplo Comparativo se usó sólo la formulación detergente de base. Además, en las aguas madre del lavavajillas estaba presente una prensa para perejil. Los resultados se presentan en la Tabla GL 3a. (Corrosión del vidrio) y Tabla GL 3b (Pérdida de masa).

TABLA GL 3a
Corrosión del vidrio

Vidrios	50 ciclos			100 ciclos		
	GC	CL	IR	GC	CL	IR
Michelangelo	2,5	1,5	2,5	4,0	4,0	3,0
Octime	2,5	2,0	2,0	3,0	3,5	2,5
Longchamp	1,5	2,0	3,0	4,0	4,0	3,0
RKG Kölsch	1,5	1,0	2,0	3,5	3,0	2,5
RKG Bier	3,0	2,0	2,5	4,0	4,0	3,0
Nachtmann Longdrink	3,5	0,0	3,0	4,0	0,0	3,5
Arcorec Elegance	2,0	0,5	2,0	4,0	3,0	2,0
<i>Media</i>	<i>2,36</i>	<i>1,29</i>	<i>2,3</i>	<i>3,79</i>	<i>3,07</i>	<i>2,81</i>
Artículos de vidrio decorado	DS	IR	DS	IR		
Snoopy	2,5	–	3,5	–		
Teddy	2,5	–	3,5	–		
Platos Kenia	3,0	3,0	3,5	3,0		
<i>Media</i>	<i>2,67</i>	–	<i>3,5</i>	–		

ES 2 302 030 T3

TABLA GL 3b

Pérdida de masa

Vidrios	50 ciclos Pérdida de masa (mg)	100 ciclos Pérdida de masa (mg)
Michelangelo	8	25
Octime	5,5	12,5
Longchamp	21	49
RKG Kölsch	6	13
RKG Bier	23	53
Nachtmann Longdrink	24	55
Arcorec Elegance	7	14
<i>Suma</i>	<i>94,5</i>	<i>221</i>
Artículos de vidrio decorado		
Snoopy	77	181
Teddy	16	48
Platos Kenia	35	93
<i>Suma</i>	<i>128</i>	<i>320</i>

Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 revelan que, si bien el aluminio es capaz de proporcionar protección a la pérdida de masa/corrosión de líneas en artículos de vidrio tanto decorado como no decorado, causa un efecto iridiscente tanto a artículos de vidrio decorado como no decorado (cuando está presente en las aguas madre del lavavajillas en forma metálica, como una prensa para perejil). El aluminio también exagera la corrosión con enturbamiento del vidrio, que es particularmente perceptible después de 100 ciclos de lavado.

ES 2 302 030 T3

Ejemplo 1

En este Ejemplo se usó el vidrio que contenía zinc y bismuto además del comprimido de detergente de base.

También estaba presente en el lavavajillas la prensa de perejil.

Los resultados se presentan en la Tabla GL 4 (Iridiscencia).

TABLA GL 4

Iridiscencia

Vidrios	50 ciclos	100 ciclos
	IR	IR
Michelangelo	0,0	0,0
Octime	0,0	0,0
Longchamp	0,0	0,0
RKG Kölsch	0,0	0,0
RKG Bier	0,0	0,0
Nachtmann Longdrink	0,0	0,0
Arcorec Elegance	0,0	0,0
<i>Media</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>
Artículos de vidrio decorado	IR	IR
Snoopy	–	–
Teddy	–	–
Platos Kenia	0,0	0,0
<i>Media</i>	–	–

Los resultados del Ejemplo 1 demuestran que la presencia de ambos, bismuto y zinc, elimina completamente el efecto perjudicial de iridiscencia causado por la presencia del aluminio.

ES 2 302 030 T3

Ejemplo 2

En este Ejemplo se usó el vidrio que contenía bismuto y zinc además del comprimido de detergente de base.

5 También estaba presente en las aguas madre del lavavajillas la prensa de perejil (sin embargo, véase el párrafo siguiente).

Los resultados de los ensayos se presentan en la Tabla GL 5a (Corrosión del vidrio) y la Tabla GL 5b (Pérdida de masa). En estas Tablas, las cifras entre paréntesis se obtuvieron en ausencia de aluminio, a saber, con sólo la
10 formulación detergente y el bloque de vidrio soluble en agua con bismuto y zinc. El resto de las cifras corresponde a los resultados obtenidos en presencia de la prensa de aluminio para perejil.

TABLA GL 5a

Corrosión del vidrio

Vidrios	50 ciclos		100 ciclos	
	GC	CL	GC	CL
Michelangelo	0,5 (1,5)	1,0 (1,5)	2,5 (2,0)	1,5 (3,0)
Octime	2,0 (2,5)	1,0 (1,0)	2,5 (2,5)	1,5 (2,5)
Longchamp	0,0 (1,0)	0,5 (1,0)	0,5 (2,5)	1,0 (3,0)
RKG Kölsch	0,0 (0,0)	1,0 (1,0)	0,0 (1,0)	2,0 (2,0)
RKG Bier	1,5 (1,5)	1,0 (0,5)	2,0 (2,0)	1,0 (2,0)
Nachtmann Longdrink	2,0 (2,5)	0,0 (0,0)	4,0 (4,0)	0,0 (0,0)
Arcorec Elegance	1,5 (2,0)	1,5 (1,5)	2,5 (3,5)	2,0 (2,5)
<i>Media</i>	<i>1,07 (1,57)</i>	<i>0,79 (0,93)</i>	<i>2,0 (2,50)</i>	<i>1,29 (2,14)</i>
Artículos de vidrio decorado	DS		DS	
Snoopy	1,0 (1,5)		2,0 (2,5)	
Teddy	1,5 (2,0)		2,5 (2,5)	
Platos Kenia	1,0 (2,0)		2,0 (3,0)	
<i>Media</i>	<i>1,17 (1,83)</i>		<i>2,17 (2,67)</i>	

ES 2 302 030 T3

TABLA GL 5b

Pérdida de masa

Vidrios	50 ciclos Pérdida de masa (mg)	100 ciclos Pérdida de masa (mg)
Michelangelo	3,0 (11)	(25)
Octime	0,0 (14,5)	(20,5)
Longchamp	3,0 (19)	(30)
RKG Kölsch	2,0 (9,5)	(18,5)
RKG Bier	5,0 (13)	(26)
Nachtmann Longdrink	0,0 (26)	(34)
Arcorec Elegance	2,0 (9)	(14)
<i>Suma</i>	<i>15,0 (102)</i>	<i>(168)</i>
Artículos de vidrio decorado		
Snoopy	7,0 (62)	21,0 (121)
Teddy	6,0 (24)	13,0 (46)
Platos Kenia	20,0 (33)	31,0 (61)
<i>Suma</i>	<i>33,0 (119)</i>	<i>65,0 (228)</i>

El Ejemplo 2 demuestra sorprendentemente que una formulación que contiene una combinación de zinc y bismuto, cuando se combina con una fuente de aluminio (la prensa para perejil), proporciona una protección intensificada del artículo de vidrio frente a la corrosión (en comparación con una formulación de zinc y bismuto).

Además, la protección intensificada frente a la corrosión del artículo de vidrio se logra sin observarse cualquiera de los efectos perjudiciales que normalmente serían causados por la presencia de aluminio. Esto es, no se observa ni la iridiscencia causada por la presencia de aluminio ni un enturbiamiento excesivo del vidrio.

Ambos efectos son inesperados.

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

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición que comprende zinc y bismuto para la protección de artículos de vidrio en un proceso de lavado automático en lavavajillas frente a los efectos perjudiciales causados por la exposición de los artículos de vidrio al aluminio.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de zinc a bismuto en la composición preferiblemente es de 1:100 a 100:1 (basada en la masa de los metales).

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la relación de zinc a bismuto en la composición (en masa) es de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:5 a 5:1 y, muy preferiblemente, de aproximadamente 1:1.

4. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el zinc y/o bismuto están en forma metálica.

5. El uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la forma metálica es una aleación de zinc y bismuto.

6. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el zinc y/o bismuto están presentes como una sal o compuesto.

7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la sal/compuesto es una sal nitrato, óxido, sulfato, fosfato, haluro, carbonato o carboxilato.

8. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición comprende una formulación detergente.

9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el bismuto y el zinc comprenden de 0,002% en peso a 6% en peso (sobre la base del peso de ambos metales) de la formulación detergente.

10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el bismuto y el zinc comprenden de 0,01 a 3% en peso y, muy preferiblemente, de 0,02 a 1,3% en peso (por ejemplo, 0,4% en peso) de la formulación detergente.

11. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición comprende una formulación coadyuvante de enjuagadura.

12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el bismuto y el zinc comprenden de 0,03% en peso a 30% en peso, más preferiblemente de 0,15 a 15% en peso y, muy preferiblemente, de 0,3 a 7% en peso (sobre la base del peso de ambos metales) de la formulación coadyuvante de la enjuagadura.

13. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición comprende una formulación cerámica/de vidrio soluble.

14. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la cantidad de zinc y bismuto proporcionada a un ciclo del lavavajillas es de 1 a 1000 mg.

15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la cantidad de zinc y bismuto proporcionada a un ciclo del lavavajillas es de 5 a 500 mg.

16. El uso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que se proporcionan a un ciclo del lavavajillas de 5 a 100 mg de zinc y de 5 a 100 mg de bismuto.