



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PC7

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-44468

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO Método Para Limpieza de Recipientes
para Reactivos

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE Johnson Diversey, Inc

DOMICILIO Sturtevant WI. USA

74. APODERADO Rolita Rodriguez P'Alencá

22. BOGOTÁ, D. C., Mayo 4/07

EW 03-06-2007

Poder, Cesión

(FORMA P-10)

Complemento 9 folios 28-05-2007

" 12 " 15-06-2007



FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:

☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2) SOLICITANTE
(71)

Nombre: JOHNSON DIVERSEY, INC.

Dirección: 8310 16th Street – M/S
509, Sturtevant, WI 53177 USA

Nacionalidad o domicilio:
Sturtevant, WI, USA

Lugar de constitución: WI, USA

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT: ☒

C.E. ☐ OTRO ☐

Cual
NÚMERO

Teléfono: **Fax:**
E. Mail:

3) REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6
Bogotá D.C.

Teléfono: 6181088 **Fax:** 6350824
E. Mail: info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

NÚMERO: 41.654.882
TP: 20824 CSJ

4) INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: 1. CLIFTON, Mark V.; 2. MARLOW, Bert, R.; 3. MEHTA,
Anish; 4. SPERLING, Barry, D.

Dirección: 1. 11 Rowallan Close, Caversham, Reading
Berkshire RG 4 6QS, Gran Bretaña; 2. 6 Eisenhower Court,
Hopewell Junction, NY 12533, USA; 3. 12522 Waterside
Drive, Alpharetta, GA 30004 USA; 4. 1087 Rivermeade Drive,
Hebron, KY 41048 USA

Nacionalidad o Domicilio: 1. Gran Bretaña; 2,3,4,
Estadounidenses

5) PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2005/039598 Fecha: Nov 2, 2005

Publicación Internacional No. WO2006/052578 A2 Fecha: Mayo 18, 2006

6) Título (54) MÉTODO PARA LA LIMPIEZA DE RECIPIENTES PARA RECICLADO

7) Clasificación Internacional: C11D 11/00 C11D 7/36 C11D 7/26 C11D 7/32 C11D 7/16

8) PRIORIDAD

SI ☒ NO ☐

33) País de Origen

Estados Unidos

(32) Fecha

Nov. 3, 2004

(31) Número de Solicitud

60/624,616

9) Comprobante de pago N°.

P-926 2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-044468- -00000-0000

Fecha 2007-05-04 16:47:12 Dep 2020 NUECREACIONE
Tra 11 PATENTEIYII Ene 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios 75

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 27,286
FECHA : ABRIL 3 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MOBY	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-5	63066570	03/04/2007	23,540,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
	TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

10) ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros
 - 1 Reporte internacional de búsqueda
 - 2 Pettorio PCT
 - 3 Copia simple cesión

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
18 May 2006 (18.05.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/052578 A2

(51) International Patent Classification:

C11D 11/00 (2006 01) C11D 7/32 (2006 01)
C11D 7/36 (2006 01) C11D 7/16 (2006 01)
C11D 7/26 (2006 01)

(74) Common Representative: JOHNSON DIVERSEY,
INC., 8310 16th Street - M/S 509, Sturtevant, WI 53177
(US)

(21) International Application Number:

PCT/US2005/039598

(22) International Filing Date:

2 November 2005 (02 11 2005)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KH,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(30) Priority Data:

60/624,616 3 November 2004 (03 11 2004) US

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Applicant (for all designated States except US): JOHN-
SON DIVERSEY, INC. [US/US], 8310 16th Street - M/S
509, Sturtevant, WI 53177 (US)

(72) Inventors; and

(73) Inventors/Applicants (for US only): CLIFTON, Mark,
V. [GB/GB], 11 Rowallan Close, Caversham, Reading
Berkshire RG4 6QS (GB) MARLOW, Bert, R. [US/US];
6 Eisenhower Court, Hopewell Junction, NY 12533
(US) MEHTA, Anish [US/US], 12522 Waterside Drive,
Alpharetta, GA 30004 (US) SPERLING, Barry, D.
[US/US], 1087 Rivermeade Drive, Hebron, KY 41048
(US)

Published:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette

(54) Title: METHOD OF CLEANING CONTAINERS FOR RECYCLING

(57) Abstract: A method of cleaning recycled glass containers comprising exposing a container to a caustic solution and rinsing the container with a rinse solution is taught herein. The rinse solution comprises a chelating agent and optionally an acid, or an acid that can function as a chelator. Glass containers cleaned by the method are also described

WO 2006/052578 A2

4

5 ~~AK~~

METHOD OF CLEANING CONTAINERS FOR RECYCLING

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to methods of cleaning containers for recycling. In particular, it relates to methods of cleaning glass containers which remove caustic solution residuals such as heavy metals. The invention further relates to rinse solutions for use in the present methods and containers which have been cleaned according to the methods.

10

BACKGROUND

 Glassware, such as jars and bottles used in the food and beverage industries, are frequently re-washed, recycled, and/or re-used. Such recycling/reuse is advantageous in that it reduces the amount of glassware that
15 pollutes local neighborhoods and fills local landfills with non-biodegradable debris. Recycling of glass containers also enables the food and beverage industries to save money on their investment by getting multiple uses out of each container.

 When recycling glassware, it is imperative that the glassware be washed
20 to the point of being commercially sterile. According to the US Food and Drug Administration, commercial sterility of equipment and containers used for aseptic processing and packaging of food means the condition achieved by application of heat, chemical sterilant(s), or other appropriate treatment that renders the equipment and containers free of viable microorganisms having public health
25 significance, as well as microorganisms of nonhealth significance, capable of reproducing in the food under normal nonrefrigerated conditions of storage and distribution. Obtaining commercially sterile bottles, for example, from bottles that have been previously used, is not easy since used bottles often contain dirt, mold, sugar, food residues, product labels, glue and the like. To remove such
30 materials from the containers being cleaned, harsh environments such as those that employ relatively long contact times, high temperatures and caustic (e.g.,

B

X
6

NaOH) are used. Such environments typically are successful in cleaning used glassware so that it is substantially free of such materials and is commercially sterile. The cleaning solutions are ordinarily rinsed from the containers with clean water. Typically, bottle washers are used to accomplish such washing and sterilization of bottles.

However, use of such harsh wash conditions can itself cause issues of a different sort. In many parts of the world, the glass used for recyclable jars and bottles contains lead and/or other heavy metals in the silica matrix. Often, a wash with, e.g., caustic soda solution at high temperature corrodes the glass surface, exposing lead and/or other heavy metals ions bonded to the surface. In addition, during use the caustic wash solution may come to contain lead and other heavy metals from the dissolved glass or decorations thereon and may redeposit caustic solution residuals such as metals onto the surface of the glass. The clean-water washes typically used to rinse the caustic solution from the jars and bottles may not remove all of these caustic solution residuals, such as lead or other metals bound to the glass surface. Hence, there is an immediate need for methods of cleaning recycled glass containers which lower the amount of caustic solution residuals, on and/or in such containers.

20

SUMMARY

In accordance with the present invention, there are provided concentrated aqueous rinse solutions comprising 0.1 – 50 wt % chelating agent, and water, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group. Optionally, the concentrated aqueous rinse solutions can include 0.1 – 25 wt % acid. Suitable chelating agents can include EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, gluconic acid, 2,2'-bipyridyl, phosphonic acid, complex phosphates, a mixture thereof, or salts thereof. Suitable acids include acetic, oxalic, malic, maleic, fumaric, tartaric, citric, aspartic, succinic, glutamic acid, a mixture of any two or more thereof, or salts thereof. Additionally, the concentrated rinse solution can

30

6

7

include 0.1-50 wt % buffer. In one embodiment, the concentrated aqueous rinse solution comprises 0.1-30 wt% chelating agent, 0.1-10 wt% acid, and water.

The present invention is also directed to dilute aqueous rinse solutions comprising an effective amount of a chelating agent and water, wherein the

5 chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group. Optionally, the rinse solution can include 0.001 – 1 wt % acid. Further, the rinse solution may include 0.01-1 wt % buffer. An effective amount of chelating agent is that amount which reduces the concentration of heavy metal residing on or subsequently leaching from the

10 surface of a glass container being cleaned with the rinse solution. In some embodiments, the effective amount of the chelating agent is an amount sufficient to provide free chelating agent in the solution. Still other embodiments include at least 1 ppm free chelating agent in the solution. In one embodiment, the effective amount of the chelating agent is an amount sufficient to provide at least 5 ppm

15 free chelating agent in the solution. In still other embodiments, the effective amount of the chelating agent is an amount sufficient to provide 0.5 – 100 ppm free chelating agent in the solution. Some embodiments of the inventive dilute aqueous rinse solution include 0.0001 – 1 wt % chelating agent.

The present invention also provides dilute aqueous rinse solutions

20 comprising a free chelating agent and water, wherein the free chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group. Optionally, the rinse solution can additionally include an acid. Further, the rinse solution may include a buffer. In one embodiment, the rinse solution includes at least 1 ppm free chelating agent.

25 Other suitable embodiments include at least 5 ppm free chelating agent. Further embodiments include 0.5 – 100 ppm free chelating agent. Acid levels can include 0.001 – 1 wt %.

The present invention also provides methods for cleaning glass containers for reuse including exposing a glass container to an aqueous caustic solution

30 comprising a metal hydroxide, and rinsing the glass container with a rinse solution comprising an effective amount of a heavy metal chelating agent. The

chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group and the rinse solution has a pH of at least 4 but not more than 11. Optionally, the rinse solution can further include an acid. The metal hydroxide can be an alkaline metal hydroxide such as sodium hydroxide (NaOH) or potassium hydroxide (KOH). The caustic solution can include at least 1% by wt. of metal hydroxide(s). The effective amount of chelating agent in the rinse solution is an amount which reduces the concentration of heavy metal residing on or subsequently leaching from the surface of a glass container being cleaned. In some embodiments this amount is an amount sufficient to provide free chelating agent in the rinse solution. In some embodiments the effective amount of chelating agent is an amount sufficient to provide at least 1 ppm free chelating agent in the rinse solution. Alternative embodiments include an amount of chelating agent sufficient to provide at least 5 ppm free chelating agent in the rinse solution. Still other embodiments of the rinse solution include an effective amount of chelating agent in an amount sufficient to provide 0.5 – 100 ppm free chelating agent in the rinse solution. Alternative embodiments include an amount of chelating agent sufficient to provide 5 – 10 ppm free chelating agent. The rinse solution can include at least 0.0001% by wt. of chelating agent(s).

In one embodiment, the caustic solution may include from 1-5 wt. % of a metal hydroxide such as sodium hydroxide, and/or the rinse solution may include from 0.0001-1 wt. % of the chelating agent. In one embodiment, the rinse solution may include an acid in an amount of at least 0.001% by wt. In one embodiment, the rinse solution may include from 0.001-1 wt. % of an acid. Both the aqueous caustic and the rinse solutions may be used repeatedly on numerous glass containers before losing efficacy. In one embodiment, the pH of the rinse solution ranges from 5 to 9. Alternative embodiments include a rinse solution having a pH that ranges from 6 – 8. In some embodiments, the chelating agent is EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA gluconic acid, 2,2'-bipyridyl, phosphonic acid, complex phosphates, a mixture thereof, or salts thereof. The acid can be a mono-, di-, or polycarboxylic acid. Suitable acids include acetic,

oxalic, malic, maleic, fumaric, tartaric, citric, aspartic, glutamic acid, a mixture of any two or more thereof, or salts thereof. In some embodiments, the acid is a chelator. In some embodiments, acid ranges include from 0.001 to 1.0 wt %.

Glass containers cleaned according to these methods show a marked
5 reduction in the heavy metal content found on and/or in the cleaned containers. Hence, in accord with another aspect of the present invention, there are provided glass containers which have been cleaned according to the present methods. In one embodiment, the glass container which has been cleaned by the inventive method exhibits less than 100 parts per billion (ppb) of a heavy metal in a 500
10 parts per million (ppm) phosphoric acid test solution that has been stored in the cleaned container for at least 10 minutes, wherein the glass container would exhibit 100 or more ppb of the heavy metal if rinsed with water alone. In another embodiment, the glass container which has been cleaned by the inventive method exhibits less than 20 ppb of the heavy metal in the phosphoric acid test solution,
15 wherein the glass container would exhibit 20 or more ppb of the heavy metal if rinsed with water alone. In some embodiments, the heavy metal is lead, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, molybdenum, cadmium, chromium, mercury, or a mixture thereof.

20 DETAILED DESCRIPTION

In one aspect, there are provided methods of cleaning containers, such as glass jars or glass bottles, for the purpose of reusing and/or recycling them. The methods include a first step of exposing the glass container to an aqueous caustic solution including a metal hydroxide. Typically, alkali metal hydroxides are used
25 such as sodium hydroxide or potassium hydroxide. The aqueous caustic solution must be concentrated enough to remove dirt, mold, sugar, food residue and the like from the container being washed. In one embodiment, the aqueous caustic solution comprises from 1-5 wt. % metal hydroxide and in another embodiment contains 2-3 wt. % metal hydroxide. The aqueous caustic solution may be used
30 at room temperature, but advantageously is heated, in one embodiment to a temperature ranging from 30°C to 80°C. The temperature used will vary

10

according to the needs of the application and is readily selected by those of skill in the art. Exemplary temperature ranges include from 30°C to 70°C, from 40°C or 50°C to 80°C, and from 60°C to 70° or 80°C.

The present methods further include the step of rinsing the glass container
5 with a rinse solution including an effective amount of a heavy metal chelating agent and an acid, or an acid which may act as a chelator. The rinse solution is effective at a pH of at least 4 but not more than 11. At pHs below 4 the rinse is still effective at removing heavy metals from the glass but is too corrosive for use over time with standard equipment used in the cleaning of glass containers. At
10 pHs above 11, the rinse solution becomes ineffective at removing the heavy metals from the glass surface. Advantageously, the pH of the rinse solution ranges from 5-9 and particularly from 6-8. Typically, the pH of the rinse solution will be centered about 7-8.

Chelating agents of the invention include at least an amine, a carboxylic
15 acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group. Such chelating agents bind a heavy metal as a bi-, tri-, tetra-, penta-, or hexacoordinate ligand. Exemplary heavy metal chelating agents that may be used in the present methods include, but are not limited to, EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), EGTA (ethyleneglycol-bis-(β -aminoethyl ether)-N, N-tetraacetic acid), NTA
20 (nitrilotriacetic acid), DTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid), HEIDA (N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetic acid), gluconic acid, 2,2'-bipyridyl, IDS (succinic acid), MGDA (methyl glycine diacetic acid), phosphonic acid, complex phosphates, and mixtures thereof. Salts of the heavy metal chelating agents may also be used so long as the chelating agent has less affinity for the salt being used
25 compared to the heavy metal which is to be removed from the surface of the glass container. As employed herein, "heavy metal" refers to any metal having an atomic weight greater than that of calcium or less than or equal to that of uranium. In addition, arsenic and selenium are also included in the definition of heavy metals herein. Heavy metals of particular interest include lead, nickel,
30 copper, zinc, arsenic, selenium, molybdenum, cadmium, chromium, and mercury.

x5

As employed herein, an effective amount of chelating agent is that amount which reduces the concentration of heavy metal residing on or subsequently leaching from the surface of the glass container being cleaned. In some embodiments an effective amount of chelating agent is an amount sufficient to provide free chelating agent in the rinse solution. Some embodiments include an amount of chelating agent sufficient to provide between 0.5 ppm and 100 ppm free chelating agent in the rinse solution. Additional embodiments include an amount of chelating agent sufficient to provide 3-15 ppm free chelating agent in the rinse solution. Still other embodiments include an amount of chelating agent sufficient to provide 5-10 ppm free chelating agent in the rinse solution. Further embodiments include a rinse solution having at least 1 ppm free chelating agent in the rinse solution. Still other embodiments include a rinse solution having at least 5 ppm free chelating agent. In alternative embodiments, the effective amount of total chelating agent ranges from 0.0001 wt. % to 1 wt. %. In other embodiments, the effective amount of chelating agent ranges from 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 or 0.1 wt. % to 0.4, 0.5, 0.6, or 0.7 wt. %.

A number of factors affect the specific amount of chelating agent necessary to be added to a rinse solution to provide for reduction of the concentration of heavy metal residing on or subsequently leaching from the surface of the glass container being cleaned. In general, chelating agent will complex or coordinate metal ions present. Chelating agents coordinate with metal ions at a fixed ratio (stoichiometric) under specified conditions. When all available metal ions have been chelated under the specified conditions, the excess is measured as free chelating agent. When using the rinse solution on glass containers to remove heavy metals it has been found beneficial in some embodiments to provide an amount of chelating agent sufficient to provide for free chelating agent in the rinse solution. Several factors affect the presence of free chelating agent in the rinse solution. In particular, total hardness of the water used in the rinse solution and scale deposits on the washing/rinsing equipment can affect the presence of free chelating agent. Total hardness is the measure of metal compounds, in particular calcium and magnesium compounds, dissolved in

X

12

water. Total hardness does not differentiate the ratios or form in which the aforementioned metals are present and can be expressed as mg / l calcium carbonate.

The reduction of total hardness and/or scale deposits will reduce the concentration of competing metal ions (e.g. magnesium, calcium, etc.) from the solution itself, thereby allowing the chelating agent to chelate heavy metal residing on or subsequently leaching from the surface of the glass container being cleaned. Utilization of "softened" water and removal of scale deposits on equipment readily allow for the presence of free chelating agent in the rinse solution. Softened water is water where hard water components such as calcium and magnesium have been removed or reduced to about 50 ppm of total hardness components or less. Alternatively, additional chelating agent can be added to the rinse solution to complex the water hardness components in the rinse solution and provide for the presence of free chelating agent in the rinse solution. It is not necessary that all the water hardness and/or scale components competing for the chelating agent be removed. An amount of chelating agent which reduces the number of such components in the rinse solution can provide for an effective amount of chelating agent which reduces the concentration of heavy metal residing on or subsequently leaching from the surface of the glass container being cleaned.

Optionally, the rinse solution can also include an acid. Surprisingly, it has been discovered that the acid present in the rinse solution works in conjunction with the chelating agent in the removal of heavy metals from the glass surface. The acid may also be employed to control the pH and can itself be a chelator of heavy metals. Thus, the acid is typically a mono-, di-, or polycarboxylic acid. Exemplary carboxylic acids include acetic, oxalic, malic, maleic, fumaric, tartaric, citric, aspartic, succinic, glutamic acid, a mixture of any two or more thereof, or salts thereof. In some embodiments, the amount of acid used in the rinse solution for the step ranges from 0.001 to 0.5 or 1 wt. % or from or 0.01 to 0.5 or 1 wt. %. In some embodiments, the amount of acid is equal to or less than the amount of heavy metal chelating agent.

XZ

13

The rinse solution can further comprise a buffer for improved control of the pH of the rinse solution. In normal use, the rinse water utilized in the rinse solution is intended to be repeatedly used on numerous glass containers. With each use, the rinse solution is being diluted with small amounts of the aqueous caustic solution remaining on the glass containers that can raise the pH of the rinse solution and lower the efficacy of heavy metal removal. The addition of buffer(s) at, e.g., from 0.01 wt % to 1 wt % slows this rise in pH and extends the life of the rinse solution. In some embodiments, the amount of buffer runs from 0.01 wt % to 0.1, 0.2, or 0.5 wt %; from 0.05 wt % to 0.2, 0.5 or 1 wt %; or from 0.1 to 0.2, 0.5 or 1 wt %. Buffers suitable for use in the present invention include any typically buffer used in the art to attain a pH of at least 4 but less than 11. Exemplary agents include di-potassium phosphate, (K_2HPO_4), di-sodium phosphate (Na_2PO_4), mixtures thereof, and the like. In addition to buffers or as an alternative therefore, during formulation of the rinse solution, small amounts of metal hydroxides and/or mineral acids may be used to adjust the pH of the rinse solution to the desired value.

In alternative embodiments, rather than repeatedly reusing the water in the rinse solution, fresh water can be utilized to provide the inventive rinse solution. Such fresh water addition reduces or altogether eliminates the need for use of a buffer in the rinse solution, as caustic solution carryover which raises the pH of the rinse solution and reduces the efficacy of heavy metal removal, is minimized or eliminated.

In accordance with another aspect of the invention, there are provided rinse solutions for use with inventive methods. The rinse solutions may be formulated as concentrates that may be diluted with water before use or as working solutions. In concentrated form the aqueous rinse solution includes 0.1-50 wt % chelating agent and 0.1-25 wt % acid, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group. The concentrated rinse solution may further include 0.1-50 wt % buffer. In some embodiments the concentrates yield working solutions upon dilution with water that include 0.0001-1 wt % chelating

13

agent and 0.001-1.0 wt % acid. In alternative embodiments, water hardness levels may be used to determine content of concentrates and resulting diluted working solutions. In some embodiments the diluted rinse solutions have at least some level or amount of free chelating agent. In alternative embodiments, between 0.5 and 100 ppm, 3-15 ppm or 5-10 ppm free chelating agent are present. Still other embodiments include at least 1 ppm free chelating agent, at least 3 ppm free chelating agent, and at least 5 ppm free chelating agent. The dilute rinse solution can further include 0.01-1 wt% buffer. The chelating agent, buffer and acid are as described herein.

10 In some embodiments, the rinse solution consists essentially of a heavy metal chelating agent, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorus-oxygen functional group and the pH is at least 4 but not more than 11. In others, the rinse solution consists essentially of a heavy metal chelating agent and an acid, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group and the pH is at least 4 but not more than 11. In still others, the rinse solution consists essentially of a heavy metal chelating agent, an acid and a buffer, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group and the pH is at least 4 but not more than 11. In some 20 embodiments, the wt % amount of acid is equal to or less than the wt % amount of the chelating agent. The chelating agent, buffer and acid are as described herein.

In some applications the buffering capacity of the rinsing formula is either too costly or simply not powerful enough to bring the pH of the rinse solution to a lower pH than 11. A solution of simple mineral or organic acid may be used to reduce the alkalinity into an effective range. In the applications tested, a 50% phosphoric acid solution was used to provide reduction of a rinse solution of pH 9-11 down to a range of 7.5 - 8.5. The application incurred the additional alkalinity through the inefficiency of caustic solution dripping from glass 30 containers or crossing tank contamination in the wash/rinse apparatus.

15

The present invention further provides glass containers which have been cleaned by the methods disclosed herein. Such containers, when filled with a food or beverage product, show measurably lower amounts of heavy metal after storage than the same glass container which has not been cleaned according to the inventive methods. A convenient test for determining the efficacy of cleaning methods for glass containers includes storing an aqueous solution containing 500 ppm phosphoric acid in the cleaned container for at least 10 minutes and subsequently analyzing the heavy metal content of the solution. Heavy metals that may be analyzed this way include lead, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, molybdenum, cadmium, chromium, mercury, or a mixture thereof. In particular, inventive methods are effective at lowering the amount of lead, hexavalent chromium, or cadmium which may otherwise be found on and/or in the cleaned glass container. Typically, glass containers which have been cleaned by the present methods exhibit less than 100 ppb of any heavy metal in a 500 ppm phosphoric acid test solution that has been stored in the clean container for 45 days. In contrast, the same glass container would exhibit 100 or more ppb of the heavy metal if rinsed only with water alone. In some embodiments, the phosphoric acid test solution exhibits less than 20 ppb or even less than 10 ppb of a heavy metal, whereas the same glass container if rinsed only with water would exhibit 20 ppb or more, or 10 ppb or more, respectively.

EXAMPLES

Example 1

The present example illustrates the effect of the present methods on the amount of lead leached from bottles washed on a bottling line. The bottles are washed for 13 minutes with a caustic solution containing 3 wt % NaOH at a temperature of 70 ° C. The bottles are subsequently washed with the rinse solution and conditions indicated in Table 1. The amount of acid added to the rinse solution is sufficient to give the stated pH. Each pH adjustment was titrated with 0.1% HCL solution to the stated pH using a standardized pH meter, unless the solution pH was below the desired level as with Tartaric acid solution pH=7.

15

- These solutions were then adjusted with 0.1 % NaOH to the stated pH. The test bottles are filled with a 500 ppm solution of phosphoric acid and are stored at ambient temperature for not less than 12 hours. The resulting solutions are tested for Pb. The variable "n" indicates the number of bottles to be tested. The columns denoted "Ave" and "Stdv" report the average concentration and standard deviations for lead in ppb found in or which will be found in the test solutions.

Table 1.

Rinse Solution	pH	n	Ave	Stdv
Water		60	5.7	3.1
Tartaric acid, (0.01-0.1 %)	4.8	20	4.0	2.8
	5.0	24	2.6	2.3
	7.0	3	4.2	1.3
Citric acid, (0.01-0.1 %)	5.0	3	2.2	1.6
Tartaric/citric blends, (0.01-0.1 %)	5.0	27	1.6	1.6
EDTA, (0.01-0.1 %)	5.0	12	2.3	0.9
	7.0	12	5.5	8.1
EDTA/tartaric blends, (0.01-0.1 %)	4.5	3	1.1	0.2
	5.0	18	2.6	2.5
	5.3	3	2.3	2.1
	5.5	3	2.6	2.5
	6.4	3	0.7	0.3
	7.0	9	3.0	1.1
	7.2	3	1.4	1.1
EDTA/citric blends, (0.01-0.1 %)	5.0	6	2.8	2.7
TSP*/tartaric blends, (0.01-0.1 %)	5.0	6	2.9	1.8
TSP/citric blends, (0.01-0.1 %)	4.5	3	4.8	5.5
	5.0	9	2.0	1.2
	5.3	3	2.2	1.6
	5.5	3	2.6	1.8
	8.1	3	3.7	1.8
Gluconic acid, 0.1%	5.0	3	7.3	2.2
Gluconic/tartaric, (0.01-0.1 %)	5.0	3	3.2	2.0
Gluconic/EDTA, (0.01-0.1 %)	5.0	3	11.1	5.7
Nonionic/tartaric, (0.01-0.1 %)	5.0	3	3.6	1.0
Nonionic/EDTA, (0.01-0.1 %)	5.0	3	2.3	1.2

*Trisodium phosphate

17

Example 2

This example illustrates a laboratory test procedure for assessing lead removal from the surface of glass containers by the use of various rinse solutions. The amount of lead on the glass containers is standardized by preparing a lead wash solution as follows: 1) add 12 applied ceramic label (ACL) sections from new glass bottles to 2 liters of 3% aqueous sodium hydroxide solution; 2) heat the caustic solution in a covered stainless steel container for 6 hours at 80°C; 3) cool the solution and filter through Whatman 2 paper; and 4) analyze for lead content (ppm). The resulting solutions are adjusted to contain 250 ppm of lead and 3% caustic for use in the next step.

The rinse solutions are tested as follows: 1) new glass containers are filled with the ACL lead/caustic solution (250 ppm lead, 3% caustic) at a temperature of 70°C; 2) after 7 minutes, the containers are emptied and refilled with lead-free soft water; 3) after 120 seconds, the containers are emptied again and filled with the rinse solution to be tested; 4) after 120 seconds, the containers are emptied and filled with a 500 ppm phosphoric acid solution; and 5) the containers are closed and sent for lead testing. Glass containers which may be tested by this method include, for example, cayenne pepper sauce bottles, 12 ounce tomato sauce jars, carbonated beverage bottles, and pickle jars. Upon testing, methods and rinse solutions of the present invention show or will be shown to have reduced the level of adhered lead in such containers.

Table 2 presents results of the rinse procedure using a rinse agent of the invention versus clean water rinse for cayenne pepper sauce bottles, 12 ounce tomato sauce jars, and carbonated beverage bottles. The results clearly show that inventive methods and rinse agents reduce the level of lead that may be leached from such containers.

X

Table 2

Sample #	Description	Condition	Pb Level (ppb)
1	Tomato Sauce Bottles	Blank	100
2	Tomato Sauce Bottles	Blank	96
3	Tomato Sauce Bottles	Rinse Agent Used, (EDTA/Tartaric, 0.1%)	66
4	Tomato Sauce Bottles	Rinse Agent Used, (EDTA/Tartaric, 0.1%)	15
5	Hot Sauce Bottles	Blank	120
6	Hot Sauce Bottles	Blank	120
7	Hot Sauce Bottles	Rinse Agent Used, (EDTA/Tartaric, 0.1%)	10
8	Hot Sauce Bottles	Rinse Agent Used, (EDTA/Tartaric, 0.1%)	25
9	Beverage Bottles	Blank	220
10	Beverage Bottles	Blank	240
11	Beverage Bottles	Rinse Agent Used, (EDTA/Tartaric, 0.1%)	3.7
12	Beverage Bottles	Rinse Agent Used, (EDTA/Tartaric, 0.1%)	3.8

Example 3

5 This example illustrates the effect of the present methods on the amount of lead leached from bottles washed on a bottling line at various levels of total water hardness with various levels of free chelating agents.

Table 3A

Total Chelating Agent (%w/v)	Free Chelating Agent (%w/v)	pH	Total Hardness mg / l calcium carbonate	Lead (ppb)
Nil	Nil	10.4	70	24
0.0129	Nil	7.4	70	7
0.0126	Nil	7.4	35	< 2
0.0140	0.0001 – 0.0003	7.6	15	< 2

Table 3B illustrates the effectiveness of the inventive method if the total hardness is held constant and the total chelating agent is lowered resulting in lower levels of free chelating agent.

Table 3B

Total Chelating Agent (%w/v)	Free Chelating Agent (%w/v)	pH	Total Hardness mg / l calcium carbonate	Lead (ppb)
0.0140	0.0001 – 0.0003	7.6	15	< 2
0.0059	Nil	7.3	15	3

Table 3C illustrates removal of heavy metals in the presence of total hardness by maintaining free chelating agent. The amount of total chelating agent required is increased with increased levels of total water hardness.

20

Table 3C

Total Chelating Agent (%w/v)	Free Chelating Agent (%w/v)	pH	Total Hardness mg / l calcium carbonate	Lead (ppb)
0.0068	0.0006 – 0.0009	7.8	13	< 2
0.0210	0.0003 – 0.0006	7.1	42	< 2

Example 4

The present example illustrates the effect of various inventive rinse
5 solutions on the amount of lead leached from bottles washed on a bottling line.
The bottles were washed for 10 minutes with a caustic solution containing 3 wt %
NaOH at a temperature of 70 ° C. The bottles were subsequently rinsed with the
rinse solution and conditions indicated in Table 4. The rinse solutions #1, #2, and
#3, as well as a control with no rinse solution were compared. The rinse solution
10 was continuously dosed to maintain the stated concentration in a continuously
flowing (refilling) washing/rinsing apparatus for returnable reusable glass
containers.

After rinsing, the test bottles were filled with a 500 ppm solution of
phosphoric acid and are stored at ambient temperature for not less than 1 hour.
15 The resulting solutions were then tested for lead (Pb) content.

20

12

Table 4

Recirculated Rinse Solution Composition		Wt%	Pb In-Bottle Content Before Rinse	Pb In-Bottle Content after Rinse	pH
Rinse Solution #1					
	NTA Total	0.01	90 ppb (average)	<2 ppb	7.8
	Tartaric Acid	0.0005			
	Phosphoric Acid	0.0040			
	Soft Water	> 99			
Rinse Solution #2					
	EDTA Total	0.01	10 ppb (average)	<2 ppb	8.0
	Tartaric Acid	0.0005			
	Phosphoric Acid	0.0040			
	Soft Water	> 99			
Rinse Solution #3					
	IDS	0.01	80 ppb (average)	<2 ppb	8.0
	Tartaric Acid	0.0005			
	Phosphoric Acid	0.0040			
	Soft Water	> 99			
Control					
	Soft Water	100%	80 ppb (average)	80 ppb (average)	8.1

2X

22

CLAIMS

What is claimed is:

1. An aqueous rinse solution consisting essentially of a heavy metal chelating agent, and water, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group the pH is at least 4 but not more than 11.
2. The aqueous rinse solution of claim 1 further including an acid.
3. The aqueous rinse solution of claim 1 wherein the chelating agent is EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, gluconic acid, 2,2'-bipyridyl, phosphonic acid, complex phosphates, a mixture thereof, or salts thereof.
4. The aqueous rinse solution of claim 2 wherein the acid is a mono-, di-, or polycarboxylic acid.
5. The aqueous rinse solution of claim 2 wherein the acid is acetic, oxalic, malic, maleic, fumaric, tartaric, citric, aspartic, glutamic, succinic acid, a mixture of any two or more thereof, or salts thereof.
6. The aqueous rinse solution of claim 2 wherein the acid is a chelator.
7. A method of cleaning glassware including
 - exposing a glass container to an aqueous caustic solution comprising a metal hydroxide; and
 - rinsing the glass container with a rinse solution comprising an effective amount of a heavy metal chelating agent wherein the chelating agent

22

23

comprises at least an amine functional group, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group and the rinse solution has a pH of at least 4, but not more than 11.

8. The method of claim 7 wherein the rinse solution further
5 includes an acid.

9. The method of claim 7 wherein the metal hydroxide is an alkali metal hydroxide.

10. The method of claim 9 wherein the alkali metal hydroxide is NaOH or KOH.

10 11. The method of claim 7 wherein the aqueous caustic solution comprises from 1 to 5 wt % metal hydroxide.

12. The method of claim 11 wherein the alkali metal hydroxide is NaOH or KOH.

13. The method of claim 7 wherein the pH of the rinse solution
15 ranges from 5 to 9.

14. The method of claim 7 wherein the pH of the rinse solution ranges from 6 to 8.

15. The method of claim 7 wherein the effective amount of chelating agent is an amount which reduces the concentration of heavy metal
20 residing on or subsequently leaching from the surface of the glass container being cleaned.

16. The method of claim 15 wherein the effective amount of chelating agent in the rinse solution is an amount sufficient to provide free chelating agent in the rinse solution.

B

24

17. The method of claim 15 wherein the effective amount of chelating agent in the rinse solution is an amount sufficient to provide at least 1 ppm free chelating agent in the rinse solution.

5 18. The method of claim 15 wherein the effective amount of chelating agent in the rinse solution is an amount sufficient to provide at least 5 ppm free chelating agent in the rinse solution.

19. The method of claim 15 wherein the effective amount of chelating agent in the rinse solution is an amount sufficient to provide 0.5 – 100 ppm free chelating agent in the rinse solution.

10 20. The method of claim 15 wherein the effective amount of chelating agent in the rinse solution is an amount sufficient to provide 5-10 ppm free chelating agent in the rinse solution.

21. The method of claim 7 wherein the effective amount of chelating agent in the rinse solution ranges from 0.0001 to 1 wt%.

15 22. The method of claim 7 wherein the chelating agent is EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, gluconic acid, 2,2'-bipyridyl, phosphonic acid, complex phosphates, a mixture thereof, or salts thereof.

20 23. The method of claim 8 wherein the acid is a mono-, di-, or polycarboxylic acid.

24. The method of claim 8 wherein the acid is acetic, oxalic, malic, maleic, fumaric, tartaric, citric, aspartic, glutamic, succinic acid, a mixture of any two or more thereof, or salts thereof.

25. The method of claim 8 wherein the acid is a chelator.

25 26. The method of claim 8 wherein the acid ranges in amount from 0.001 to 1.0 wt. %.

24

25

27. The method of claim 7 wherein the rinse solution further comprises a buffer.

28. A glass container which has been cleaned by the method of claim 7 and exhibits less than 100 ppb of a heavy metal in a 500 ppm phosphoric acid test solution that has been stored in the cleaned container for at least 10 minutes, wherein the glass container would exhibit 100 or more ppb of the heavy metal if rinsed with water alone.

29. The glass container of claim 28 wherein the phosphoric acid test solution exhibits less than 20 ppb of the heavy metal, wherein the glass container would exhibit 20 or more ppb of the heavy metal if rinsed with water alone.

30. The glass container of claim 28 wherein the heavy metal is lead, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, molybdenum, cadmium, chromium, mercury, or a mixture thereof.

31. A concentrated aqueous rinse solution comprising 0.1 – 50 wt % chelating agent, and water, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group.

32. The rinse solution of claim 31 further comprising 0.1 – 25 wt % acid.

33. The rinse solution of claim 31 wherein the chelating agent is EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, gluconic acid, 2,2'-bipyridyl, phosphonic acid, complex phosphates, a mixture thereof, or salts thereof.

34. The rinse solution of claim 32 wherein the acid is acetic, oxalic, malic, maleic, fumaric, tartaric, citric, aspartic, glutamic, succinic acid, a mixture of any two or more thereof, or salts thereof.

25

26

35. The rinse solution of claim 32 further comprising 0.1-50 wt % buffer.
36. The rinse solution of claim 32 comprising 0.1-30 wt% chelating agent, 0.1-10 wt% acid, and water, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group.
37. A dilute aqueous rinse solution comprising an effective amount of a chelating agent and water, wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group.
38. The rinse solution of claim 37 further comprising 0.001 – 1 wt % acid.
39. The rinse solution of claim 38 further comprising 0.01-1 wt % buffer.
40. The solution of claim 37 wherein the effective amount of the chelating agent is an amount sufficient to provide at least 1 ppm free chelating agent in the solution.
41. The rinse solution of claim 37 wherein the effective amount of the chelating agent is an amount sufficient to provide at least 5 ppm free chelating agent in the solution.
42. The rinse solution of claim 37 wherein the effective amount of the chelating agent is an amount sufficient to provide 0.5 – 100 ppm free chelating agent in the solution.
43. The rinse solution of claim 37 wherein the effective amount of the chelating agent is 0.0001 – 1 wt % chelating agent.

26

27

44. An aqueous rinse solution consisting essentially of a heavy metal chelating agent, an acid, a buffer, and water wherein the chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group and the pH is at least 4 but not more than

5 11.

45. An aqueous rinse solution comprising a free chelating agent and water, where the free chelating agent comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group.

27

MÉTODO PARA LA LIMPIEZA DE RECIPIENTES PARA RECICLADO

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se relaciona con métodos para la limpieza de recipientes para reciclado. En particular, se relaciona con métodos para la limpieza de recipientes de vidrio, que eliminan residuos de solución cáustica tales como metales pesados. La invención además se relaciona con soluciones de enjuague para uso en los presentes métodos, y recipientes que han sido limpiados de acuerdo con los métodos.

ANTECEDENTES

Los recipientes de vidrio, tales como frascos y botellas utilizados en la industria de los alimentos y bebidas, con frecuencia son relavados, reciclados y reutilizados. Dicho reciclado/reutilización es conveniente, ya que reduce la cantidad de recipientes de vidrio que contaminan las vecindades locales y llenan las tierras locales con residuos no biodegradables. El reciclado de recipientes de vidrio además permite a la industria de alimentos y bebidas ahorros económicos en sus inversiones, mediante los múltiples usos de cada recipiente.

En el reciclado de recipientes de vidrio, es imperativo el lavado de los recipientes al punto de ser comercialmente estériles. De acuerdo con la Dirección de Fármacos y Alimentos de los Estados Unidos de América (*U. S. Food and Drug Administration*), la estenidad comercial de los equipos y recipientes utilizados para el procesamiento y envasado asépticos de los alimentos significa la condición lograda mediante la aplicación de calor, esterilizantes químicos u otro tratamiento apropiado que torne el equipo y los recipientes libres de microorganismos viables de importancia para la salud pública, como así también,

de microorganismos de importancia no sanitaria, capaces de reproducirse en los alimentos en condiciones normales de almacenamiento y distribución, no refrigeradas. La obtención de botellas comercialmente estériles, por ejemplo, a partir de botellas que han sido utilizadas con anterioridad, no es fácil, debido a que las botellas utilizadas a menudo contienen suciedad, moho, azúcar, residuos alimenticios, etiquetas de productos, cola y similares. A fin de eliminar dichos materiales de los recipientes que se limpian, se utilizan entornos severos, tales como aquellos donde se emplean tiempos de contacto relativamente largos, altas temperaturas y cáusticos (por ejemplo, NaOH). Dichos entornos en general son exitosos en la limpieza de recipientes de vidrio usados, de manera que los recipientes quedan sustancialmente libres de dichos materiales y comercialmente estériles. Los recipientes a menudo se enjuagan para eliminar las soluciones de limpieza con agua limpia. En general, a fin de efectuar dicho lavado y esterilización de botellas se emplean lavados para botellas.

Sin embargo, el uso de dichas condiciones de lavado severas en sí mismo puede causar problemas de otra clase. En muchas partes del mundo, el vidrio utilizado para frascos y botellas reciclables contiene plomo o metales pesados en la matriz de sílice. A menudo, un lavado con, por ejemplo, solución de sosa cáustica a alta temperatura corroe la superficie de vidrio, y expone el plomo y otros iones de metales pesados ligados a la superficie. Además, en el uso, la solución de lavado cáustico puede adquirir plomo y otros metales pesados del vidrio disuelto o de decoraciones sobre el vidrio, y puede redepositar residuos de solución cáustica, tales como metales, sobre la superficie del vidrio. Los lavados con agua limpia utilizados generalmente para enjuagar los frascos y botellas y eliminar la solución cáustica pueden no remover todos estos residuos de solución cáustica, tales como plomo u otros metales ligados a la superficie de vidrio. En consecuencia, se observa una necesidad inmediata de métodos de limpieza para

recipientes de vidrio reciclados, que disminuyan la cantidad de residuos de solución cáustica en dichos recipientes.

SÍNTESIS

De conformidad con la presente invención, se proveen soluciones de enjuague acuosas concentradas que comprenden 0,1-50% en peso de agente quelante, y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso. Opcionalmente, las soluciones de enjuague acuosas concentradas pueden incluir 0,1-25% en peso de ácido. Los agentes quelantes adecuados pueden comprender EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, ácido glucónico, 2,2'-bipiridilo, ácido fosfónico, fosfatos complejos, o una mezcla de estos, o sus sales. Los ácidos adecuados incluyen ácidos acético, oxálico, málico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, succínico, glutámico, una mezcla de cualesquiera dos o más de estos, o sus sales. Además, la solución de enjuague concentrada puede incluir 0,1-50% en peso de regulador. En una realización, la solución de enjuague acuosa concentrada comprende 0,1-30% en peso de agente quelante, 0,1-10% en peso de ácido, y agua.

La presente invención además se dirige a soluciones de enjuague acuosas diluidas que comprenden una cantidad eficaz de un agente quelante y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso. Opcionalmente, las soluciones de enjuague pueden incluir 0,001-1% en peso de ácido. Además, la solución de enjuague puede comprender 0,01-1% en peso de regulador. Una cantidad eficaz de agente quelante es aquella cantidad que reduce la concentración de metal pesado sobre la superficie de un recipiente de vidrio limpiado con la solución de enjuague, o la concentración de metal pesado que se

lixivia posteriormente desde la superficie. En algunas realizaciones, la cantidad eficaz del agente quelante es una cantidad suficiente para proveer agente quelante libre en la solución. Aun otras realizaciones incluyen por lo menos 1 ppm de agente quelante libre en la solución. En una realización, la cantidad eficaz del agente quelante es una cantidad suficiente para proporcionar al menos 5 ppm de agente quelante libre en la solución. En aun otras realizaciones, la cantidad eficaz del agente quelante es una cantidad suficiente para proveer 0,5-100 ppm de agente quelante libre en la solución. Algunas realizaciones de la solución de enjuague acuosa diluida de la invención incluyen 0,0001-1% en peso de agente quelante.

La presente invención además provee soluciones de enjuague acuosas diluidas que comprenden un agente quelante libre y agua, donde el agente quelante libre comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso. Opcionalmente, la solución de enjuague también puede comprender un ácido. Además, la solución de enjuague puede incluir un regulador. En una realización, la solución de enjuague incluye al menos 1 ppm de agente quelante libre. Otras realizaciones adecuadas comprenden al menos 5 ppm de agente quelante libre. Otras realizaciones incluyen 0,5-100 ppm de agente quelante libre. Los niveles de ácido pueden ser 0,001-1% en peso.

La presente invención además provee métodos para la limpieza de recipientes de vidrio para la reutilización, que comprenden la exposición de un recipiente de vidrio a una solución cáustica acuosa que comprende un hidróxido metálico, y el enjuague del recipiente de vidrio con una solución de enjuague que comprende una cantidad eficaz de un agente quelante de metal pesado. El agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso, y la solución de enjuague

tiene un pH de por lo menos 4, aunque no más de 11. Opcionalmente, la solución de enjuague también puede comprender un ácido. El hidróxido metálico puede ser un hidróxido metálico alcalino tal como hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH). La solución cáustica puede comprender al menos 1% en peso de hidróxidos metálicos. La cantidad eficaz de agente quelante en la solución de enjuague es una cantidad que reduce la concentración de metal pesado sobre la superficie de un recipiente de vidrio limpiado, o la concentración de metal pesado que se lixivia posteriormente desde la superficie. En algunas realizaciones, esta cantidad es una cantidad suficiente para proveer agente quelante libre en la solución de enjuague. En algunas realizaciones, la cantidad eficaz de agente quelante es una cantidad suficiente para proveer por lo menos 1 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague. Las realizaciones alternativas incluyen una cantidad de agente quelante suficiente para proveer por lo menos 5 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague. Aun otras realizaciones de la solución de enjuague incluyen una cantidad eficaz del agente quelante suficiente para proveer 0,5-100 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague. Las realizaciones alternativas comprenden una cantidad de agente quelante suficiente para proveer 5-10 ppm de agente quelante libre. La solución de enjuague pueden incluir por lo menos 0,0001% en peso de agente quelante.

En una realización, la solución cáustica puede incluir de 1 a 5% en peso de un hidróxido metálico tal como hidróxido de sodio, y la solución de enjuague puede comprender de 0,0001-1% en peso del agente quelante. En una realización, la solución de enjuague puede comprender un ácido en una cantidad de por lo menos 0,001% en peso. En una realización, la solución de enjuague puede comprender de 0,001 a 1% en peso de un ácido. Tanto la solución cáustica acuosa como la solución de enjuague pueden usarse repetidamente en numerosos recipientes de vidrio, antes de perder eficacia. En una realización, el

pH de la solución de enjuague varía de 5 a 9. Las realizaciones alternativas incluyen una solución de enjuague con un pH que oscila desde 6 hasta 8. En algunas realizaciones, el agente quelante es EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, ácido glucónico, 2,2'-bipiridilo, ácido fosfónico, fosfatos complejos, o una mezcla de estos, o sus sales. El ácido puede ser un ácido mono-, di- o policarboxílico. Los ácidos adecuados incluyen ácidos acético, oxálico, málico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, glutámico, una mezcla de cualesquiera dos o más de estos, o sus sales. En algunas realizaciones, el ácido es un quelador. En ciertas realizaciones, los rangos de ácido son desde 0,001% hasta 1,0% en peso.

Los recipientes de vidrio limpiados de acuerdo con estos métodos muestran una notable reducción en el contenido de metales pesados hallado en los recipientes limpiados. Por lo tanto, de conformidad con otro aspecto de la presente invención, se proveen recipientes de vidrio que han sido limpiados de acuerdo con los presentes métodos. En una realización, el recipiente de vidrio limpiado con el método de la invención exhibe menos de 100 partes por billón (ppb) de un metal pesado en 500 partes por millón (ppm) de solución de ensayo de ácido fosfórico almacenada en el recipiente limpiado durante por lo menos 10 minutos, donde el recipiente de vidrio exhibiría 100 o más ppb del metal pesado si se enjuagara solo con agua. En otra realización, el recipiente de vidrio limpiado con el método de la invención exhibe menos de 20 ppb del metal pesado en la solución de ensayo de ácido fosfórico, donde el recipiente de vidrio exhibiría 20 o más ppb del metal pesado si se enjuagara solo con agua. En algunas realizaciones, el metal pesado es plomo, níquel, cobre, zinc, arsénico, selenio, molibdeno, cadmio, cromo, mercurio, o una mezcla de estos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En un aspecto, se proveen métodos para la limpieza de recipientes, tales como frascos de vidrio o botellas de vidrio, con el propósito de su reutilización o reciclado. Los métodos comprenden una primera etapa de exposición del recipiente de vidrio a una solución cáustica acuosa que incluye un hidróxido metálico. En general, se usan hidróxidos metálicos alcalinos tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La solución cáustica acuosa debe ser lo suficientemente concentrada como para remover la suciedad, el moho, el azúcar, los residuos alimenticios y similares, del recipiente que se lava. En una realización, la solución cáustica acuosa comprende de 1% a 5% en peso de hidróxido metálico, y en otra realización, contiene 2-3% en peso de hidróxido metálico. La solución cáustica acuosa puede usarse a temperatura ambiente, si bien, convenientemente, en una realización se calienta hasta una temperatura en un rango de 30°C a 80°C. La temperatura utilizada variará conforme a las necesidades de la aplicación, y será seleccionada sin dificultad por los expertos en el arte. Los rangos de temperatura ejemplares incluyen desde 30°C hasta 70°C, de 40°C o 50°C a 80°C, y de 60°C a 70°C u 80°C.

Los presentes métodos además incluyen la etapa de enjuague del recipiente de vidrio con una solución de enjuague que comprende una cantidad eficaz de un agente quelante de metal pesado y un ácido, o un ácido que puede actuar como un quelador. La solución de enjuague es eficaz a un pH de por lo menos 4, pero no más de 11. A pH inferiores a 4, el enjuague aún es eficaz en la remoción de metales pesados del vidrio, aunque es demasiado corrosivo para el uso durante tiempos prolongados con equipos convencionales empleados en la limpieza de recipientes de vidrio. A pH superiores a 11, la solución de enjuague se torna ineficiente en la eliminación de los metales pesados de la superficie de vidrio. Convenientemente, el pH de la solución de enjuague varía de 5 a 9, y en

particular, de 6 a 8. Típicamente, el pH de la solución de enjuague se centrará en alrededor de 7 a 8.

Los agentes quelantes de la invención incluyen por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno fosforoso. Dichos agentes quelantes se ligan a un metal pesado como un ligando bi-, tri-, tetra-, penta- o hexacoordinado. Ejemplos de agentes quelantes de metales pesados que pueden emplearse en los presentes métodos incluyen, sin limitación, EDTA (ácido etilendiaminatetraacético), EGTA (ácido etilenglicol-bis-(β -aminoetil éter)-N,N-tetraacético), NTA (ácido nitrilotriacético), DTPA (ácido dietilentriaminapentaacético), HEIDA (ácido N-(2-hidroxietil)iminodiacético), ácido glucónico, 2,2'-bipiridilo, IDS (ácido succínico), MGDA (ácido metilglicina diacético), ácido fosfónico, fosfatos complejos y mezclas de estos. Además pueden usarse las sales de los agentes quelantes de metales pesados, siempre que el agente quelante tenga menos afinidad para la sal utilizada, en comparación con el metal pesado que debe eliminarse de la superficie del recipiente de vidrio. Conforme a esta solicitud, "metal pesado" se refiere a cualquier metal que tenga un peso atómico superior al de calcio, o inferior o igual al de uranio. Además, en la definición de metales pesados de esta solicitud se incluyen también arsénico y selenio. Los metales pesados de particular interés abarcan plomo, níquel, cobre, zinc, arsénico, selenio, molibdeno, cadmio, cromo y mercurio.

Conforme a esta solicitud, una cantidad eficaz de agente quelante es aquella cantidad que reduce la concentración de metal pesado sobre la superficie del recipiente de vidrio limpiado, o la concentración de metal pesado que se lixivia posteriormente desde la superficie. En algunas realizaciones, una cantidad eficaz del agente quelante es una cantidad suficiente para proveer agente quelante libre en la solución de enjuague. Algunas realizaciones incluyen una cantidad de agente quelante suficiente para proveer entre 0,5 ppm y 100 ppm de agente

quelante libre en la solución de enjuague. Las realizaciones adicionales incluyen una cantidad de agente quelante suficiente para proveer 3-15 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague. Aun otras realizaciones incluyen una cantidad de agente quelante suficiente para proveer 5-10 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague. Otras realizaciones incluyen una solución de enjuague que tiene por lo menos 1 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague. Incluso otras realizaciones incluyen una solución de enjuague que tiene por lo menos 5 ppm de agente quelante libre. En realizaciones alternativas, la cantidad eficaz de agente quelante total varía de 0,0001% en peso a 1% en peso. En otras realizaciones, la cantidad eficaz de agente quelante varía de 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; ó 0,1% en peso a 0,4; 0,5; 0,6; ó 0,7 % en peso.

Numerosos factores afectan la cantidad específica de agente quelante necesaria para agregar a una solución de enjuague, a fin de proporcionar la reducción de la concentración de metal pesado sobre la superficie del recipiente de vidrio que se lava, o la concentración de metal pesado que se lixivia posteriormente desde la superficie. En general, el agente quelante se acomplejará o coordinará con iones metálicos presentes. Los agentes quelantes coordinan con iones metálicos en una relación fija (estequiométrica) en condiciones especificadas. Cuando todos los iones metálicos disponibles se han quelado en las condiciones especificadas, el exceso se mide como agente quelante libre. Cuando se usa la solución de enjuague en recipientes de vidrio a fin de eliminar metales pesados, se ha hallado beneficioso, en algunas realizaciones, proveer una cantidad de agente quelante suficiente para proporcionar agente quelante libre en la solución de enjuague. Varios factores afectan la presencia de agente quelante libre en la solución de enjuague. En particular, la dureza total del agua utilizada en la solución de enjuague y los depósitos de costra de óxido en el equipo de lavado/enjuague pueden afectar la presencia de agente quelante libre.

36

La dureza total es la medida de compuestos metálicos, en particular, compuestos de calcio y magnesio, disueltos en agua. La dureza total no diferencia las relaciones o la forma en la cual se presentan los metales mencionados, y puede expresarse como mg/l carbonato de calcio.

La reducción de la dureza total o los depósitos de costra de óxido disminuirá la concentración de iones metálicos competidores (por ejemplo, magnesio, calcio, etc.) de la solución en sí, y permitirá que el agente quelante quele metal pesado sobre la superficie del recipiente de vidrio que se limpia, o metal pesado que posteriormente se lixivie desde la superficie. La utilización de agua "ablandada" y la remoción de depósitos de costra de óxido en el equipo permiten fácilmente la presencia de agente quelante libre en la solución de enjuague. El agua ablandada es agua donde los componentes del agua dura, tales como calcio y magnesio, se han removido o reducido hasta aproximadamente 50 ppm de componentes de dureza total, o menos. Alternativamente, puede agregarse agente quelante adicional a la solución de enjuague, a fin de acomplejar los componentes de dureza del agua en la solución de enjuague y proveer la presencia de agente quelante libre en la solución de enjuague. No es necesario eliminar toda la dureza del agua o los componentes de costra de óxido que compiten por el agente quelante. Una cantidad de agente quelante que reduzca el número de dichos componentes en la solución de enjuague puede proveer una cantidad eficaz de agente quelante que reduzca la concentración de metal pesado sobre la superficie del recipiente de vidrio que se limpia, o de metal pesado que se lixivia posteriormente desde la superficie del recipiente de vidrio que se limpia.

Opcionalmente, la solución de enjuague además puede incluir un ácido. De modo sorprendente, se ha descubierto que el ácido presente en la solución de enjuague trabaja en conjunto con el agente quelante en la remoción de metales

pesados de la superficie de vidrio. El ácido también puede emplearse para controlar el pH, y puede en sí mismo ser un quelador de metales pesados. En consecuencia, el ácido típicamente es un ácido mono-, di-, o policarboxílico. Ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen ácidos acético, oxálico, málico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, succínico, glutámico, una mezcla de cualesquiera dos o más de estos, o sus sales. En algunas realizaciones, la cantidad de ácido utilizada en la solución de enjuague para la etapa varía de 0,001 a 0,5 ó 1% en peso, o de 0,01 a 0,5 ó 1% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad de ácido es igual o inferior a la cantidad de agente quelante de metal pesado.

La solución de enjuague además puede comprender un regulador, para mejor control del pH de la solución de enjuague. En el uso normal, el agua de enjuague utilizada en la solución de enjuague tiene la intención de ser empleada repetidamente en numerosos recipientes de vidrio. Con cada uso, la solución de enjuague se diluye con pequeñas cantidades de la solución cáustica acuosa que queda en los recipientes de vidrio, lo que puede elevar el pH de la solución de enjuague y disminuir la eficacia de la eliminación de metales pesados. La adición de reguladores, por ejemplo, en desde 0,01% en peso hasta 1% en peso, disminuye esta elevación de pH y extiende la vida de la solución de enjuague. En algunas realizaciones, la cantidad de regulador varía de 0,01% en peso a 0,1; 0,2; ó 0,5% en peso; de 0,05% en peso a 0,2; 0,5; ó 1% en peso; o de 0,1 a 0,2; 0,5; ó 1% en peso. Los reguladores adecuados para el uso en la presente invención incluyen cualquier regulador empleado habitualmente en el arte para lograr un pH de por lo menos 4, pero inferior a 11. Los agentes ejemplares incluyen fosfato dipotásico (K_2HPO_4), fosfato disódico (Na_2PO_4), sus mezclas y similares. Además de reguladores, o como alternativa, en la formulación de la solución de enjuague

pueden usarse pequeñas cantidades de hidróxidos metálicos o ácidos minerales, a fin de ajustar el pH de la solución de enjuague al valor deseado.

En realizaciones alternativas, en lugar de reutilizar repetidamente el agua en la solución de enjuague, puede emplearse agua fresca para proporcionar la solución de enjuague de la invención. Dicha adición de agua fresca reduce o directamente elimina la necesidad de un regulador en la solución de enjuague, ya que se minimiza o elimina el transporte de solución cáustica, que eleva el pH de la solución de enjuague y reduce la eficacia de remoción de metales pesados.

De conformidad con otro aspecto de la invención, se proveen soluciones de enjuague para uso con los métodos de la invención. Las soluciones de enjuague pueden formularse como concentrados que pueden diluirse con agua antes del uso, o como soluciones de trabajo. En forma concentrada, la solución de enjuague acuosa incluye 0,1-50% en peso de agente quelante y 0,1-25% en peso de ácido, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso. La solución de enjuague concentrada además puede incluir 0,1-50% en peso de regulador. En algunas realizaciones, los concentrados producen soluciones de trabajo al ser diluidos con agua, que incluyen 0,0001-1% en peso de agente quelante y 0,001-1,0% en peso de ácido. En realizaciones alternativas, los niveles de dureza del agua pueden emplearse a fin de determinar el contenido de concentrados y soluciones de trabajo diluidas resultantes. En algunas realizaciones, las soluciones de enjuague diluidas tienen por lo menos cierto nivel o cantidad de agente quelante libre. En realizaciones alternativas, se presentan entre 0,5 y 100 ppm; 3-15 ppm o 5-10 ppm de agente quelante libre. Aun otras realizaciones incluyen por lo menos 1 ppm de agente quelante libre, por lo menos 3 ppm de agente quelante libre; y por lo menos 5 ppm de agente quelante libre. La solución

95

de enjuague diluida además puede comprender 0,01-1% en peso de regulador. El agente quelante, el regulador y el ácido se describen en esta solicitud.

En algunas realizaciones, la solución de enjuague consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso, y el pH es por lo menos 4, pero no más de 11. En otras, la solución de enjuague consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado y un ácido, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso, y el pH es por lo menos 4, pero no más de 11. En aun otras, la solución de enjuague consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado, un ácido y un regulador, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso, y el pH es por lo menos 4, pero no más de 11. En algunas realizaciones, la cantidad de % en peso de ácido es igual o inferior a la cantidad de % en peso del agente quelante. El agente quelante, el regulador y el ácido se describen en esta solicitud.

En algunas aplicaciones, la capacidad reguladora de la fórmula de enjuague es demasiado costosa, o simplemente, no es lo suficientemente poderosa para llevar el pH de la solución de enjuague a un pH inferior a 11. Puede usarse una solución de ácido orgánico o mineral simple a fin de reducir la alcalinidad a un rango eficaz. En las aplicaciones evaluadas, se usó una solución de ácido fosfórico al 50%, a fin de proporcionar reducción de una solución de enjuague de pH 9-11, a un rango de 7,5-8,5. La aplicación incurrió en la alcalinidad adicional por la ineficiencia de la solución cáustica que goteaba de los recipientes de vidrio, o la contaminación de tanques cruzada en el aparato de lavado/enjuague.

La presente invención además provee recipientes de vidrio que han sido limpiados con los métodos que se describen en esta solicitud. Dichos recipientes, al ser llenados con productos alimenticios o bebidas, muestran cantidades mensurablemente menores de metal pesado después del almacenamiento, en comparación con el mismo recipiente de vidrio que no ha sido limpiado de acuerdo con los métodos de la invención. Una evaluación conveniente para la determinación de la eficacia de los métodos de limpieza de recipientes de vidrio comprende el almacenamiento de una solución acuosa que contiene 500 ppm de ácido fosfórico, en el recipiente limpiado, durante por lo menos 10 minutos, y luego, el análisis del contenido de metal pesado de la solución. Los metales pesados que pueden analizarse de esta manera incluyen plomo, níquel, cobre, zinc, arsénico, selenio, molibdeno, cadmio, cromo, mercurio, o sus mezclas. En particular, los métodos de la invención son eficaces para disminuir la cantidad de plomo, cromo hexavalente, o cadmio, que de otro modo podrían hallarse en el recipiente de vidrio limpiado. Típicamente, los recipientes de vidrio que se han limpiado con los presentes métodos exhiben menos de 100 ppb de cualquier metal pesado en una solución de ensayo de 500 ppm de ácido fosfórico que se ha almacenado en el recipiente limpio, durante 45 días. Como contraste, el mismo recipiente de vidrio exhibiría 100 o más ppb del metal pesado si se enjuagara solo con agua. En algunas realizaciones, la solución de ensayo de ácido fosfórico exhibe menos de 20 ppb, o aun menos de 10 ppb de un metal pesado, mientras que el mismo recipiente de vidrio, si se enjuagara solo con agua, exhibiría 20 ppb o más, o 10 ppb o más, respectivamente.

EJEMPLOS**Ejemplo 1**

El presente ejemplo ilustra el efecto de los presentes métodos sobre la cantidad de plomo lixiviado de botellas lavadas en una línea de embotellamiento. Las botellas se lavan durante 13 minutos con una solución cáustica que contiene 3% en peso de NaOH, a una temperatura de 70°C. Posteriormente, las botellas se lavan con la solución de enjuague y en las condiciones indicadas en la Tabla 1. La cantidad de ácido agregada a la solución de enjuague es suficiente para lograr el pH establecido. Cada ajuste de pH se valora con solución de HCl al 0,1% con respecto al pH establecido, usando un medidor de pH estandarizado, a menos que el pH de la solución se encuentre debajo del nivel deseado, como es el caso de la solución de ácido tartárico, pH = 7. Estas soluciones luego se ajustan con NaOH al 0,1% al pH establecido. Las botellas de ensayo se llenan con una solución de 500 ppm de ácido fosfórico y se almacenan a temperatura ambiente durante no menos de 12 horas. Las soluciones resultantes se evalúan para determinar Pb. La variable "n" indica el número de botellas por evaluar. Las columnas que se indican como "Prom." y "Desv. típ." informan las concentración promedio y las desviaciones típicas para plomo, en ppb, halladas en estas soluciones, o por hallar en estas soluciones.

Tabla 1

Solución de enjuague	pH	n	Prom.	Desv. típ.
Agua		60	5,7	3,1
Ácido tartárico (0,01-0,1%)	4,8	20	4,0	2,8
	5,0	24	2,6	2,3
	7,0	3	4,2	1,3
Ácido cítrico (0,01-0,1%)	5,0	3	2,2	1,6
Combinaciones de tartárico/cítrico (0,01-0,1%)	5,0	27	1,6	1,6

43

EDTA (0,01-0,1%)	5,0	12	2,3	0,9
	7,0	12	5,5	8,1
Combinaciones de EDTA/tartárico (0,01-0,1%)	4,5	3	1,1	0,2
	5,0	18	2,6	2,5
	5,3	3	2,3	2,1
	5,5	3	2,6	2,5
	6,4	3	0,7	0,3
	7,0	9	3,0	1,1
	7,2	3	1,4	1,1
Combinaciones de EDTA/cítrico (0,01-0,1%)	5,0	6	2,8	2,7
Combinaciones de TSP*/tartárico (0,01-0,1%)	5,0	6	2,9	1,8
Combinaciones de TSP/cítrico (0,01-0,1%)	4,5	3	4,8	5,5
	5,0	9	2,0	1,2
	5,3	3	2,2	1,6
	5,5	3	2,6	1,8
	8,1	3	3,7	1,8
Ácido glucónico, 0,1%	5,0	3	7,3	2,2
Glucónico/tartárico (0,01-0,1%)	5,0	3	3,2	2,0
Glucónico/EDTA (0,01-0,1%)	5,0	3	11,1	5,7
No iónico/tartárico (0,01-0,1%)	5,0	3	3,6	1,0
No iónico/EDTA (0,01-0,1%)	5,0	3	2,3	1,2

* Fosfato trisódico

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un procedimiento de ensayo de laboratorio para la evaluación de la remoción de plomo de la superficie de recipientes de vidrio, mediante el uso de varias soluciones de enjuague. La cantidad de plomo en los

43

recipientes de vidrio se estandariza preparando una solución de lavado de plomo de la siguiente manera: 1) se agregan 12 secciones de nivel de cerámica aplicada (ACL, por sus siglas en inglés) de botellas de vidrio nuevas a 2 litros de solución de hidróxido de sodio acuoso al 3%; 2) se calienta la solución cáustica en un recipiente de acero inoxidable cubierto, durante 6 horas a 80°C; 3) se enfría la solución y se filtra a través de papel Whatman 2; y 4) se analiza para determinar el contenido de plomo (ppm). Las soluciones resultantes se ajustan de manera de contener 250 ppm de plomo y 3% de cáustico, para el uso en la siguiente etapa

Las soluciones de enjuague se evalúan de la siguiente manera: 1) se llenan recipientes de vidrio nuevos con la solución de plomo ACL/cáustica (250 ppm de plomo, 3% de cáustica) a una temperatura de 70°C; 2) después de 7 minutos, los recipientes se vacían y se llenan nuevamente con agua blanda libre de plomo; 3) después de 120 segundos, los recipientes se vacían otra vez y se llenan con la solución de enjuague por ser evaluada; 4) después de 120 segundos, los recipientes se vacían y se llenan con una solución de 500 ppm de ácido fosfórico; y 5) los recipientes se cierran y se envían para la evaluación de plomo. Los recipientes de vidrio que pueden evaluarse por este método incluyen, por ejemplo, botellas de salsa de pimienta de ají de Cayena, frascos de salsa de tomate de 340 g (12 onzas), botellas de bebidas gaseosas y frascos de escabeches. Al realizar la evaluación, los métodos y las soluciones de enjuague de la presente invención muestran o mostrarán haber reducido el nivel de plomo adherido en dichos recipientes.

La Tabla 2 presenta los resultados del procedimiento de enjuague usando un agente de enjuague de la invención, en comparación con el enjuague de agua limpia, para botellas de salsa de pimienta de ají de Cayena, frascos de salsa de tomate de 340 g (12 onzas) y botellas de bebidas gaseosas. Los resultados

44

muestran claramente que los métodos y los agentes de enjuague de la invención reducen el nivel de plomo que puede lixiviarse de dichos recipientes.

Tabla 2

Muestra Nro.	Descripción	Condición	Nivel Pb (ppb)
1	Botellas de salsa de tomate	Control	100
2	Botellas de salsa de tomate	Control	96
3	Botellas de salsa de tomate	Agente de enjuague utilizado (EDTA/tartárico, 0,1%)	66
4	Botellas de salsa de tomate	Agente de enjuague utilizado (EDTA/tartárico, 0,1%)	15
5	Botellas de salsa picante	Control	120
6	Botellas de salsa picante	Control	120
7	Botellas de salsa picante	Agente de enjuague utilizado (EDTA/tartárico, 0,1%)	10
8	Botellas de salsa picante	Agente de enjuague utilizado (EDTA/tartárico, 0,1%)	25
9	Botellas de bebidas	Control	220
10	Botellas de bebidas	Control	240
11	Botellas de bebidas	Agente de enjuague utilizado (EDTA/tartárico, 0,1%)	3,7
12	Botellas de bebidas	Agente de enjuague utilizado (EDTA/tartárico, 0,1%)	3,8

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el efecto de los presentes métodos sobre la cantidad de plomo lixiviado de botellas lavadas en una línea de embotellamiento, en varios niveles de dureza de agua total, con varios niveles de agentes quelantes libres.

Tabla 3A

Agente quelante total (% p/v)	Agente quelante libre (% p/v)	pH	Dureza total mg/l carbonato de calcio	Plomo (ppb)
Nil	Nil	10,4	70	24
0,0129	Nil	7,4	70	7
0,0126	Nil	7,4	35	<2
0,0140	0,0001-0,0003	7,6	15	<2

La Tabla 3B ilustra la eficacia del método de la invención si se mantiene constante la dureza total, y el agente quelante total se disminuye, para lograr menores niveles de agente quelante libre.

Tabla 3B

Agente quelante total (% p/v)	Agente quelante libre (% p/v)	pH	Dureza total mg/l carbonato de calcio	Plomo (ppb)
0,0140	0,0001-0,0003	7,6	15	<2
0,0059	Nil	7,3	15	3

La Tabla 3C ilustra la remoción de metales pesados en presencia de dureza total, manteniendo el agente quelante libre. La cantidad de agente

quelante total necesaria aumenta con los mayores niveles de dureza de agua total.

Tabla 3C

Agente quelante total (% p/v)	Agente quelante libre (% p/v)	pH	Dureza total mg/l carbonato de calcio	Plomo (ppb)
0,0068	0,0006-0,0009	7,8	13	<2
0,0210	0,0003-0,0006	7,1	42	<2

Ejemplo 4

El presente ejemplo ilustra el efecto de varias soluciones de enjuague de la invención sobre la cantidad de plomo lixiviado de botellas lavadas en una línea de embotellamiento. Las botellas se lavan durante 10 minutos con una solución cáustica que contiene 3% en peso de NaOH, a una temperatura de 70°C. Posteriormente, las botellas se enjuagan con la solución de enjuague y en las condiciones indicadas en la Tabla 4. Se comparan las soluciones de enjuague nro. 1; nro. 2; y nro. 3, como así también, un control sin solución de enjuague. La solución de enjuague se suministra en forma continua a fin de mantener la concentración establecida, en un aparato de lavado/enjuague de flujo continuo (rellenado) para recipientes de vidrio retornables y reutilizables.

Después del enjuague, las botellas del ensayo se llenan con una solución de 500 ppm de ácido fosfórico y se almacenan a temperatura ambiente, durante no menos de 1 hora. Las soluciones resultantes entonces se evalúan para determinar el contenido de plomo (Pb).

48

Tabla 4

Composición de solución de enjuague recirculada	% en peso	Contenido Pb en botella antes del enjuague	Contenido Pb en botella después del enjuague	pH
Solución de enjuague nro. 1				
NTA Total	0,01	80 ppb (promedio)	<2 ppb	7,8
Ácido tartárico	0,0005			
Ácido fosfórico	0,0040			
Agua blanda	>99			
Solución de enjuague nro. 2				
EDTA Total	0,01	10 ppb (promedio)	<2 ppb	8,0
Ácido tartárico	0,0005			
Ácido fosfórico	0,0040			
Agua blanda	>99			
Solución de enjuague nro. 3				
IDS	0,01	80 ppb (promedio)	<2 ppb	8,0
Ácido tartárico	0,0005			
Ácido fosfórico	0,0040			
Agua blanda	>99			
Control				
Agua blanda	100%	80 ppb (promedio)	80 ppb (promedio)	8,1

45

REIVINDICACIONES

Habiendo así especialmente descripto y determinado la naturaleza de la presente invención y la forma como la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo:

1. Una solución de enjuague acuosa que consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso, y el pH es por lo menos 4, pero no más de 11.
2. La solución de enjuague acuosa de la reivindicación 1, que además incluye un ácido.
3. La solución de enjuague acuosa de la reivindicación 1, donde el agente quelante es EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, ácido glucónico, 2,2'-bipiridilo, ácido fosfónico, fosfatos complejos, una mezcla de estos, o sus sales.
4. La solución de enjuague acuosa de la reivindicación 2, donde el ácido es un ácido mono-, di- o policarboxílico.
5. La solución de enjuague acuosa de la reivindicación 2, donde el ácido es ácido acético, oxálico, málico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, succínico, glutámico, una mezcla de cualesquiera dos o más de estos, o sus sales.
6. La solución de enjuague acuosa de la reivindicación 2, donde el ácido es un quelador.
7. Un método para la limpieza de recipientes de vidrio, que comprende:
 - la exposición de un recipiente de vidrio a una solución cáustica acuosa que comprende un hidróxido metálico; y
 - el enjuague del recipiente de vidrio con una solución de enjuague que comprende una cantidad eficaz de un agente quelante de metal pesado, donde el

agente quelante comprende por lo menos un grupo funcional amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso, y la solución de enjuague tiene un pH de por lo menos 4, aunque no más de 11.

8. El método de la reivindicación 7, donde la solución de enjuague además incluye un ácido.

9. El método de la reivindicación 7, donde el hidróxido metálico es un hidróxido metálico alcalino.

10. El método de la reivindicación 9, donde el hidróxido metálico alcalino es NaOH o KOH.

11. El método de la reivindicación 7, donde la solución cáustica acuosa comprende de 1% a 5% en peso de hidróxido metálico.

12. El método de la reivindicación 11, donde el hidróxido metálico alcalino es NaOH o KOH.

13. El método de la reivindicación 7, donde el pH de la solución de enjuague oscila desde 5 hasta 9.

14. El método de la reivindicación 7, donde el pH de la solución de enjuague oscila desde 6 hasta 8.

15. El método de la reivindicación 7, donde la cantidad eficaz de agente quelante es una cantidad que reduce la concentración de metal pesado sobre la superficie del recipiente de vidrio que se limpia, o la concentración de metal pesado que se lixivia posteriormente desde la superficie del recipiente de vidrio que se limpia.

16. El método de la reivindicación 15, donde la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de enjuague es una cantidad suficiente para proveer agente quelante libre en la solución de enjuague.

17. El método de la reivindicación 15, donde la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de enjuague es una cantidad suficiente para proveer por lo menos 1 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague

18. El método de la reivindicación 15, donde la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de enjuague es una cantidad suficiente para proveer por lo menos 5 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague.

19. El método de la reivindicación 15, donde la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de enjuague es una cantidad suficiente para proveer 0,5-100 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague.

20. El método de la reivindicación 15, donde la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de enjuague es una cantidad suficiente para proveer 5-10 ppm de agente quelante libre en la solución de enjuague.

21. El método de la reivindicación 7, donde la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de enjuague varía desde 0,0001% a 1% en peso.

22. El método de la reivindicación 7, donde el agente quelante es EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, ácido glucónico, 2,2'-bipiridilo, ácido fosfónico, fosfatos complejos, una mezcla de estos, o sus sales.

23. El método de la reivindicación 8, donde el ácido es un ácido mono-, di- o policarboxílico.

24. El método de la reivindicación 8, donde el ácido es ácido acético, oxálico, málico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, succínico, glutámico, una mezcla de cualesquiera dos o más de estos, o sus sales.

25. El método de la reivindicación 8, donde el ácido es un quelador.

26. El método de la reivindicación 8, donde la cantidad de ácido varía desde 0,001% hasta 1,0% en peso.

27. El método de la reivindicación 7, donde la solución de enjuague además comprende un regulador.

ST

28. Un recipiente de vidrio que ha sido limpiado con el método de la reivindicación 7, y que exhibe menos de 100 ppb de un metal pesado en una solución de ensayo de 500 ppm de ácido fosfórico que ha sido almacenada en el recipiente limpiado, durante por lo menos 10 minutos, donde el recipiente de vidrio exhibiría 100 o más ppb del metal pesado si se enjuagara solo con agua.

29. El recipiente de vidrio de la reivindicación 28, donde la solución de ensayo de ácido fosfórico exhibe menos de 20 ppb del metal pesado, donde el recipiente de vidrio exhibiría 20 o más ppb del metal pesado si se enjuagara solo con agua.

30. El recipiente de vidrio de la reivindicación 28, donde el metal pesado es plomo, níquel, cobre, zinc, arsénico, selenio, molibdeno, cadmio, cromo, mercurio, o una mezcla de estos.

31. Una solución de enjuague acuosa concentrada que comprende 0,1-50% en peso de agente quelante, y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso.

32. La solución de enjuague de la reivindicación 31, que además comprende 0,1-25% en peso de ácido.

33. La solución de enjuague de la reivindicación 31, donde el agente quelante es EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA, ácido glucónico, 2,2'-bipiridilo, ácido fosfónico, fosfatos complejos, una mezcla de estos, o sus sales.

34. La solución de enjuague de la reivindicación 32, donde el ácido es ácido acético, oxálico, málico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, succínico, glutámico, una mezcla de cualesquiera dos o más de estos, o sus sales.

35. La solución de enjuague de la reivindicación 32, que además comprende 0,1-50% en peso de regulador.

52

53

36. La solución de enjuague de la reivindicación 32, que comprende 0,1-30% en peso de agente quelante, 0,1-10% en peso de ácido, y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso.

37. Una solución de enjuague acuosa diluida que comprende una cantidad eficaz de un agente quelante y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso.

38. La solución de enjuague de la reivindicación 37, que además comprende 0,001-1% en peso de ácido.

39. La solución de enjuague de la reivindicación 38, que además comprende 0,01-1% en peso de regulador.

40. La solución de la reivindicación 37, donde la cantidad eficaz del agente quelante es una cantidad suficiente para proveer por lo menos 1 ppm de agente quelante libre en la solución.

41. La solución de enjuague de la reivindicación 37, donde la cantidad eficaz del agente quelante es una cantidad suficiente para proveer por lo menos 5 ppm de agente quelante libre en la solución.

42. La solución de enjuague de la reivindicación 37, donde la cantidad eficaz del agente quelante es una cantidad suficiente para proveer 0,5-100 ppm de agente quelante libre en la solución.

43. La solución de enjuague de la reivindicación 37, donde la cantidad eficaz del agente quelante es 0,0001% a 1% en peso de agente quelante.

44. Una solución de enjuague acuosa que consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado, un ácido, un regulador y agua, donde el agente quelante comprende por lo menos una amina, un grupo funcional ácido

53

45. Una solución acuosa de enjuague que comprende un agente quelante libre y agua, donde el agente quelante libre comprende al mlenos una amina, un grupo funcional ácido carboxílico, o un grupo funcional oxígeno-fosforoso.

RESUMEN DE LA INVENCION

En la presente solicitud se describe un método para la limpieza de recipientes de vidrio reciclados, que comprende la exposición de un recipiente a una solución cáustica, y el enjuague del recipiente con una solución de enjuague. La solución de enjuague comprende un agente quelante y, opcionalmente, un ácido, o un ácido que puede funcionar como un quelador. Además se describen los recipientes de vidrio limpiados con el método.

SS

56

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int application No PCT/US2005/039598
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D11/00 C11D7/36 C11D7/26 C11D7/32 C11D7/16 C03C23/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol) C11D C03C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	WO 00/56851 A (S. C. JOHNSON COMMERCIAL MARKETS, INC) 28 September 2000 (2000-09-28) claims examples	1-6, 31-45
X	WO 2004/024857 A (ECOLAB INC) 25 March 2004 (2004-03-25) page 7, line 8 - line 21 page 5, line 25 - page 6, line 2 page 4, line 23 - line 25 examples	1-6, 31-45
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C ☒ See patent family annex		
* Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 June 2006		Date of mailing of the international search report 21/06/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P B 5616 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 861 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Neys, P

56

57

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. application No
 PCT/US2005/039598

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 844 301 A (UNILEVER N.V; UNILEVER PLC; JOHNSON DIVERSEY, INC) 27 May 1998 (1998-05-27) claims page 2, line 54 - page 3, line 17; examples	1,3,31, 33,35, 37, 39-43,45
X	WO 98/18575 A (UNILEVER N.V; UNILEVER PLC) 7 May 1998 (1998-05-07) claims 1,4 page 4, line 19 - page 5, line 6	1-3,31, 33,35, 37, 39-43,45
X	WO 97/48927 A (ARMOR ALL PRODUCTS CORPORATION) 24 December 1997 (1997-12-24) claims 1,5,6 page 9, line 7 - line 29 page 5, line 16 - page 6, line 6	1,3,31, 33,35, 37, 39-43,45
X	WO 97/43372 A (S.C. JOHNSON & SON, INC) 20 November 1997 (1997-11-20) claims 10-13 example 1	1,3,31, 33,35, 37, 39-43,45
X	US 2003/083216 A1 (MAN VICTOR F ET AL) 1 May 2003 (2003-05-01) claim 1 tables 3,4 page 8, paragraph 80 page 7, paragraph 76 - paragraph 77	1,3,31, 33,35, 37, 39-43,45
X	WO 98/59027 A (UNILEVER N.V; UNILEVER PLC) 30 December 1998 (1998-12-30) claims examples page 1, last paragraph page 3, paragraph 3 - page 4, paragraph 2	31,33, 35,37, 39-43,45
X	WO 98/00485 A (LAPORTE ESD LIMITED) 8 January 1998 (1998-01-08) claims 1,10,12 examples page 6, paragraph 2 - paragraph 3 -/-	31,33, 35,37, 39-43,45

58

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In application No
PCT/US2005/039598

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/46358 A (DORUS KLEBETECHNIK GMBH + CO. KG;) 16 September 1999 (1999-09-16) claim 1 examples page 3, paragraph 1 - paragraph 3	31,33, 35,37, 39-43,45
X	WO 2004/027001 A (ECOLAB INC) 1 April 2004 (2004-04-01) claims 1,3,4,10-13,16,18-21 examples page 10, line 9 - page 12, line 23	31,33, 35,37, 39-43,45
X	US 6 420 326 B1 (MAILE MICHAEL STEPHEN ET AL) 16 July 2002 (2002-07-16) claims 1,28 examples column 10, line 17 - line 51 column 14, line 9 - line 30	1-6, 31-35, 37-39, 44,45
X	WO 95/02674 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 26 January 1995 (1995-01-26) claims examples page 1, paragraph 2 page 5, paragraph 4 - page 6, paragraph 1	1,2, 4-21, 23-27, 31,32, 34-39, 43,45
X	WO 97/38079 A (UNILEVER N.V; UNILEVER PLC) 16 October 1997 (1997-10-16) claims page 1, line 5 - line 23 page 3, line 14 - line 26 page 7, line 7 - line 27 page 8, line 16 - page 13, line 30	28-30

58

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/039598

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons

1.

☐

Claims Nos.
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2.

☐

Claims Nos.
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3.

☐

Claims Nos..
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1.

☒

As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims

2.

☐

As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee

3.

☐

As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4.

☐

No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims, it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-27,31-45

Aqueous rinse solution comprising water and a heavy metal chelating agent, which comprises at least an amine, a carboxylic acid functional group, or a phosphorous-oxygen functional group, and a method for cleaning glassware which uses the aqueous rinse solution.

2. claims: 28-30

A glass container which exhibits less than 100 ppb of a heavy metal in a 500ppm phosphoric acid test solution stored in the cleaned container for at least 10 minutes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/039598

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0056851 A	28-09-2000	AU 3733200 A ES 2192976 A1 GB 2364324 A	09-10-2000 16-10-2003 23-01-2002
WO 2004024857 A	25-03-2004	AU 2003264059 A1 DE 10241878 A1 US 2005250661 A1	30-04-2004 11-03-2004 10-11-2005
EP 0844301 A	27-05-1998	CA 2221470 A1 DE 69720143 D1 DE 69720143 T2 DK 844301 T3 ES 2196256 T3	26-05-1998 30-04-2003 11-09-2003 21-07-2003 16-12-2003
WO 9818575 A	07-05-1998	AU 729266 B2 AU 5652398 A BR 9712572 A CA 2269817 A1 DE 19644742 A1 EP 0935503 A2 ES 2163811 T3 JP 2001502603 T US 5957143 A ZA 9709330 A	01-02-2001 22-05-1998 19-10-1999 07-05-1998 30-04-1998 18-08-1999 01-02-2002 27-02-2001 28-09-1999 19-04-1999
WO 9748927 A	24-12-1997	AU 3804197 A	07-01-1998
WO 9743372 A	20-11-1997	AU 724432 B2 AU 2990797 A BR 9709453 A CA 2255034 A1 EP 0904342 A1 JP 2000510185 T MX PA98009536 A NZ 332912 A US 5770548 A ZA 9704161 A	21-09-2000 05-12-1997 10-08-1999 20-11-1997 31-03-1999 08-08-2000 03-12-2004 28-07-2000 23-06-1998 10-12-1997
US 2003083216 A1	01-05-2003	AU 7015001 A WO 0212422 A1 US 6362149 B1	18-02-2002 14-02-2002 26-03-2002
WO 9859027 A	30-12-1998	AU 8216498 A BR 9810315 A CA 2293760 A1 TR 9903221 T2 ZA 9805422 A	04-01-1999 05-09-2000 30-12-1998 21-08-2000 22-12-1999
WO 9800485 A	08-01-1998	AT 234909 T DE 69719983 D1 DE 69719983 T2 EP 0907700 A1 GB 2314563 A ZA 3705390 A	15-04-2003 24-04-2003 06-11-2003 14-04-1999 07-01-1998 05-01-1998
WO 9946358 A	16-09-1999	AT 250118 T DE 13908564 A1 EP 1062314 A1	15-10-2003 16-09-1999 27-12-2000

62

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members					Int'l application No PCT/US2005/039598
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9946358	A		PL	342844 A1	16-07-2001
WO 2004027001	A	01-04-2004	AU MX	2003270729 A1 PA05002890 A	08-04-2004 22-06-2005
US 6420326	B1	16-07-2002	NONE		
WO 9502674	A	26-01-1995	DE	4323638 A1	19-01-1995
WO 9738079	A	16-10-1997	AU	728702 B2	18-01-2001
			AU	2029397 A	29-10-1997
			BR	9708539 A	03-08-1999
			CA	2251708 A1	16-10-1997
			CN	1224458 A	28-07-1999
			DE	69717982 D1	30-01-2003
			DE	69717982 T2	13-11-2003
			EP	0892848 A1	27-01-1999
			ES	2188902 T3	01-07-2003
			JP	3307952 B2	29-07-2002
			JP	11514021 T	30-11-1999
			US	5849095 A	15-12-1998
			ZA	9702976 A	08-10-1998

65

63

JD-600A WO

1/5

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE (EASY mode) Version 3.50 (Build 0002.173)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
0-7	Applicant's or agent's file reference	JD-600A WO
I	Title of Invention	METHOD OF CLEANING CONTAINERS FOR RECYCLING
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	JOHNSON DIVERSEY, INC.
II-5	Address	8310 16th Street - M/S 509 Sturtevant, WI 53177 United States of America
II-6	State of nationality	US
II-7	State of residence	US
II-8	Telephone No	262-631-4495
II-9	Facsimile No.	262-631-4021
II-10	e-mail	renee.rymarz@johnsondiversey.com
II-11	Applicant's registration No with the Office	35,666

63

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

III-1	Applicant and/or Inventor	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	CLIFTON, Mark V.
III-1-5	Address	11 Rowallan Close Caversham Reading Berkshire RG4 6QS United Kingdom
III-1-6	State of nationality	GB
III-1-7	State of residence	GB
III-2	Applicant and/or Inventor	
III-2-1	This person is	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	MARLOW, Bert R.
III-2-5	Address	6 Eisenhower Court Hopewell Junction, NY 12533 United States of America
III-2-6	State of nationality	US
III-2-7	State of residence	US
III-3	Applicant and/or Inventor	
III-3-1	This person is	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	MEHTA, Anish
III-3-5	Address	12522 Waterside Drive Alpharetta, GA 30004 United States of America
III-3-6	State of nationality	US
III-3-7	State of residence	US
III-4	Applicant and/or Inventor	
III-4-1	This person is	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	SPERLING, Barry D.
III-4-5	Address	1087 Rivermeade Drive Hebron, KY 41048 United States of America
III-4-6	State of nationality	US
III-4-7	State of residence	US

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

IV-1	Agent or common representative, or address for correspondence The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as	common representative	
IV-1-1	Name	JOHNSON DIVERSEY, INC.	
IV-1-2	Address	8310 16th Street - M/S 509 Sturtevant, WI 53177 United States of America	
IV-1-3	Telephone No	262-631-4495	
IV-1-4	Facsimile No	262-631-4021	
IV-1-5	e-mail	renee.rymarz@johnsondiversey.com	
V	DESIGNATIONS		
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.		
VI-1	Priority claim of earlier national application		
VI-1-1	Filing date	03 November 2004 (03.11.2004)	
VI-1-2	Number	60/624,616	
VI-1-3	Country	US	
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s)	VI-1	
VII-1	International Searching Authority Chosen	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor		
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent		
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application		
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)		
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty		

65

65

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	5	✓
IX-2	Description	17	-
IX-3	Claims	6	-
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	0	-
IX-7	TOTAL	29	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-11	Copy of general power of attorney	✓	-
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-18	other	Return Receipt Postcard	
IX-18	other	Authorization to Charge Deposit Account	
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
IX-20	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
X-1-1	Name (LAST, First)	JOHNSON DIVERSEY, INC.	
X-1-2	Name of signatory		
X-1-3	Capacity		

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

65

67

JD-600A WO

5/5

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

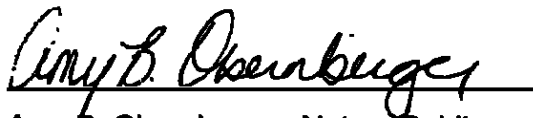
11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

67

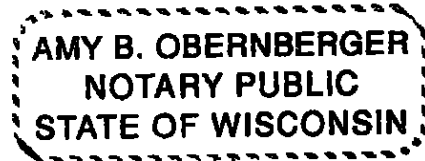
NOTARIAL CERTIFICATE

I hereby certify that the attached is a true line-for-line copy of the original Assignment document of Mark V. Clifton, Barry D. Sperling, Bert R. Marlow and Anish Mehta to JohnsonDiversey, Inc., which original document was duly recorded in the United States Patent and Trademark Office on 31 January 2006 at Reel 017225 and Frame 0258.

Dated: 5 April 2007



Amy B. Obernberger, Notary Public
My Commission Expires: 12 September 2010



RJR 69
JD-600A-US

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

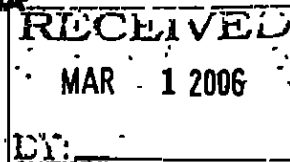
FEBRUARY 28, 2006

PTAS

700240534A

RENEE J. RYMARZ
JOHNSON DIVERSEY, INC.
8310 16TH STREET - M/S 509
STURTEVANT, WI 53177

700240534A

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE MICROFILM COPY IS AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 571-272-3350. PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, MAIL STOP: ASSIGNMENT SERVICES BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

RECORDATION DATE: 01/31/2006

REEL/FRAME: 017225/0258
NUMBER OF PAGES: 5

BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).

ASSIGNOR:

CLIFTON, MARK V.

DOC DATE: 12/20/2005

ASSIGNOR:

SPERLING, BARRY D.

DOC DATE: 12/21/2005

ASSIGNOR:

MARLOW, BERT R.

DOC DATE: 01/09/2006

ASSIGNOR:

MEHTA, ANISH

DOC DATE: 01/20/2006

ASSIGNEE:

JOHNSON DIVERSEY, INC.
8310 16TH STREET - M/S 509
STURTEVANT, WISCONSIN 53177

2

017225/0258 PAGE 2

SERIAL NUMBER: 11265315

FILING DATE: 11/02/2005

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: METHOD OF CLEANING CONTAINERS FOR RECYCLING

JOANN STEWART, EXAMINER
ASSIGNMENT SERVICES BRANCH
PUBLIC RECORDS DIVISION

20

0115112000
700240534

71

Form PTO-1596 (Rev. 08/05)
OMB No. 0651-0027 (exp. 9/30/2008)U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark OfficeRECORDATION FORM COVER SHEET
PATENTS ONLY

To the Director of the U.S. Patent and Trademark Office: Please record the attached documents or the new addresse(es) below.

1. Name of conveying party(ies)

Mark V. Chittor; Barry D. Spelling; Bart R. Markow; Anish Mehra

2. Name and address of receiving party(ies)

Name: JohnsonDiversey, Inc.

Internal Address: _____

Additional name(s) of conveying party(ies) attached? ☐ Yes ☒ No

3. Nature of conveyance/Execution Date(s):

Execution Date(s) 12/20/05; 12/21/05; 1/9/06; 1/20/06

- ☒ Assignment ☐ Merger
☐ Security Agreement ☐ Change of Name
☐ Joint Research Agreement
☐ Government Interest Assignment
☐ Executive Order 9424, Confirmatory License
☐ Other _____

Street Address: 8310 16th Street - M/S 509

City: Shoreview

State: WI

Country: US

Zip: 55177

Additional name(s) & address(es) attached? ☐ Yes ☒ No

4. Application or patent number(s):

A. Patent Application No.(s)
11/265,315

- ☐ This document is being filed together with a new application.
B. Patent No.(s)

Additional hardware attached? ☐ Yes ☒ No

5. Name and address to whom correspondence concerning document should be mailed:

Name: Renee J. Rymarz, JohnsonDiversey, Inc.

Internal Address: _____

Street Address: 8310 16th Street - M/S 509

City: Shoreview

State: WI

Zip: 55177

Phone Number: 1-(262) 631-4495

Fax Number: 1-(262) 623-4021

Email Address: renee.rymarz@johnsondiversey.com

6. Total number of applications and patents involved: 1

7. Total fee (37 CFR 1.21(h) & 8.41) \$40.00

- ☐ Authorized to be charged by credit card
☒ Authorized to be charged to deposit account
☐ Enclosed
☐ None required (government interest not affecting title)

8. Payment Information

a. Credit Card Last 4 Numbers _____
Expiration Date _____

b. Deposit Account Number 50-0291

Authorized User Name _____

Signature: _____

Signature

Renee J. Rymarz

Name of Person Signing

Date

Total number of pages including cover sheet, attachments, and documents: 6

Documents to be recorded (including cover sheet) should be sent to (202) 278-0140, or mailed to
Mail Stop Assignment Recordation Services, Director of the USPTO, P.O. Box 1418, Alexandria, VA 22304-1418

71

JOINT ASSIGNMENT

In this Assignment, JOHNSON shall mean JohnsonDiversey, Inc., of Sturtevant, Wisconsin, its successors and assigns.

For good and valuable consideration, receipt of which is hereby acknowledged, we, Mark V. Clifton, Bert R. Marlow, Anish Mehta, and Barry D. Sperling,

ASSIGN to JOHNSON all our inventions disclosed in an application for a United States Patent entitled METHOD OF CLEANING CONTAINERS FOR RECYCLING, application filed on November 2, 2005 as Application Serial No, 11/265,315,

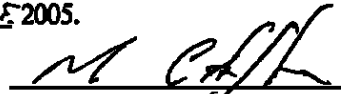
AUTHORIZE JOHNSON to file and prosecute in all countries in our names or in its name all applications for patents partly or entirely based on said inventions;

ASSIGN to JOHNSON all of said applications for patents and all patents granted thereon;

AUTHORIZE and request the Commissioner of Patents or other authorized persons to issue all of said patents to JOHNSON;

COVENANT that neither we nor our heirs, legal representatives or assigns have done or will do anything in conflict with this Assignment, and that upon request and without expense to ourselves, we, our heirs, legal representatives or assigns, will do everything necessary to fully protect those inventions for JOHNSON.

Signed this 20th day of December, 2005.



Mark V. Clifton

Signed this _____ day of _____, 2005.

Bert R. Marlow

Signed this _____ day of _____, 2005.

Anish Mehta

Signed this _____ day of _____, 2005.

Barry D. Sperling

73

JD-600A US

JOINT ASSIGNMENT

In this Assignment, JOHNSON shall mean JohnsonDiversey, Inc., of Sturtevant, Wisconsin, its successors and assigns.

For good and valuable consideration, receipt of which is hereby acknowledged, we, Mark V. Clifton, Bert R. Marlow, Anish Mehta, and Barry D. Sperling,

ASSIGN to JOHNSON all our inventions disclosed in an application for a United States Patent entitled METHOD OF CLEANING CONTAINERS FOR RECYCLING, filed on November 3, 2004 as provisional Application Serial No. 60/624,616, as well as utility Application Serial No, 11/265,315 filed on November 2, 2005,

AUTHORIZE JOHNSON to file and prosecute in all countries in our names or in its name all applications for patents partly or entirely based on said inventions;

ASSIGN to JOHNSON all of said applications for patents and all patents granted thereon;

AUTHORIZE and request the Commissioner of Patents or other authorized persons to issue all of said patents to JOHNSON;

COVENANT that neither we nor our heirs, legal representatives or assigns have done or will do anything in conflict with this Assignment, and that upon request and without expense to ourselves, we, our heirs, legal representatives or assigns, will do everything necessary to fully protect those inventions for JOHNSON.

Signed this _____ day of _____, 2005.

Mark V. Clifton

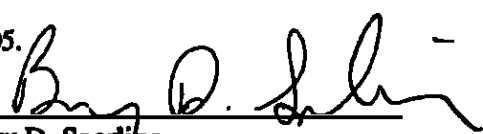
Signed this _____ day of _____, 2005.

Bert R. Marlow

Signed this _____ day of _____, 2005.

Anish Mehta

Signed this 21st day of December, 2005.



Barry D. Sperling

73

74

JOINT ASSIGNMENT

In this Assignment, JOHNSON shall mean JohnsonDiversey, Inc., of Sturtevant, Wisconsin, its successors and assigns.

For good and valuable consideration, receipt of which is hereby acknowledged, we, Mark V. Clifton, Bert R. Marlow, Anish Mehta, and Barry D. Sperling,

ASSIGN to JOHNSON all our inventions disclosed in an application for a United States Patent entitled METHOD OF CLEANING CONTAINERS FOR RECYCLING, application filed on November 2, 2005 as Application Serial No. 11/265,315,

AUTHORIZE JOHNSON to file and prosecute in all countries in our names or in its name all applications for patents partly or entirely based on said inventions;

ASSIGN to JOHNSON all of said applications for patents and all patents granted thereon;

AUTHORIZE and request the Commissioner of Patents or other authorized persons to issue all of said patents to JOHNSON;

Signed this _____ day of _____, 2005.

Mark V. Clifton

Signed this 9 day of January, ²⁰⁰⁶~~2005~~.


Bert R. Marlow

Signed this _____ day of _____, 2005.

Anish Mehta

Signed this _____ day of _____, 2005.

Barry D. Sperling

74

JOINT ASSIGNMENT

In this Assignment, JOHNSON shall mean JohnsonDiversey, Inc., of Sturtevant, Wisconsin, its successors and assigns.

For good and valuable consideration, receipt of which is hereby acknowledged, we, Mark V. Clifton, Bert R. Marlow, Anish Mehta, and Barry D. Sperling,

ASSIGN to JOHNSON all our inventions disclosed in an application for a United States Patent entitled METHOD OF CLEANING CONTAINERS FOR RECYCLING, filed on November 3, 2004 as provisional Application Serial No. 60/624,616, as well as utility Application Serial No. 11/265,315 filed on November 2, 2005,

AUTHORIZE JOHNSON to file and prosecute in all countries in our names or in its name all applications for patents partly or entirely based on said inventions;

ASSIGN to JOHNSON all of said applications for patents and all patents granted thereon;

AUTHORIZE and request the Commissioner of Patents or other authorized persons to issue all of said patents to JOHNSON;

COVENANT that neither we nor our heirs, legal representatives or assigns have done or will do anything in conflict with this Assignment, and that upon request and without expense to ourselves, we, our heirs, legal representatives or assigns, will do everything necessary to fully protect those inventions for JOHNSON.

Signed this _____ day of _____, 2005.

Mark V. Clifton

Signed this _____ day of _____, 2005.

Bert R. Marlow

Signed this 20th day of January, 2006.

Anish Mehta
Anish Mehta

Signed this _____ day of _____, 2005.

Barry D. Sperling

75