



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 347**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 7/36 (2006.01)

C11D 7/26 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 7/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05821031 .1**

96 Fecha de presentación : **02.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1824958**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.08.2007**

54 Título: **Método de limpieza de recipientes para reciclar.**

30 Prioridad: **03.11.2004 US 624616 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.04.2011

73 Titular/es: **JOHNSON DIVERSEY, Inc.**
8310 16th Street M/S 509
Sturtevant, Wisconsin 53177-0902, US
DIVERSEY Inc.

72 Inventor/es: **Clifton, Mark V.;**
Marlow, Bert, R.;
Mehta, Anish y
Sperling, Barry, D.

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 356 347 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a métodos de limpieza de recipientes para reciclar. En particular, se refiere a métodos de limpieza de recipientes de vidrio que eliminan residuos de soluciones cáusticas como metales pesados. La invención se refiere además a soluciones de lavado para uso en el presente método y recipientes que han sido limpiados según los métodos.

ANTECEDENTES

Las manufacturas de vidrio, tales como botes y botellas usados en las industrias de alimentación y bebidas, son frecuentemente re-lavados, reciclados, y/o re-utilizados. Tal reciclado/reutilización es ventajoso porque reduce la cantidad de materiales de vidrio que contaminan vecindarios locales y llenan vertederos locales con desechos no-biodegradables. El reciclado de recipientes de vidrio también permite a las industrias de alimentación y bebidas ahorrar dinero en su inversión al obtener múltiples usos de cada recipiente.

Cuando se recicla material de vidrio, es imperativo que el material de vidrio se lave hasta el punto de ser comercialmente estéril. Según la US Food and Drug Administration, la esterilidad comercial de equipos y recipientes usados para el proceso y embalaje estéril de alimentos significa la condición conseguida por aplicación de calor, esterilizantes químicos, u otro tratamiento apropiado que haga a los equipos y recipientes libres de microorganismos viables que tengan importancia para la salud pública, así como microorganismos no de importancia para la salud, capaces de reproducirse en los alimentos bajo condiciones no refrigeradas normales de almacenamiento y distribución. Obtener botellas comercialmente estériles, por ejemplo, de botellas que han sido usadas previamente, no es fácil ya que las botellas usadas contienen a menudo polvo, moho, restos de comida, etiquetas de productos, pegamento y similares. Para eliminar tales materiales de los recipientes a limpiar, se usan entornos severos tales como los que emplean largos tiempos de contacto, altas temperatura y productos cáusticos (p. ej. NaOH). Véase por ejemplo WO 97/38079. Tales entornos tienen normalmente éxito en limpiar material de vidrio usado de manera que esté sustancialmente libre de tales materiales y sea comercialmente estéril. Las soluciones de limpieza son ordinariamente lavadas de los recipientes con agua limpia. Normalmente, se usan lavadores de botellas para conseguir tal lavado y esterilización de botellas.

Sin embargo, el uso de tales condiciones severas de lavado puede en sí mismo dar lugar a cuestiones de diferente clase. En muchas partes del mundo, el vidrio usado para botellas y tarros reciclables contiene plomo y/o otros metales pesados en la matriz de sílice. A menudo, un lavado con, por ejemplo, solución de sosa cáustica a alta temperatura corroe la superficie del vidrio, poniendo al descubierto iones de plomo y/o otros metales pesados ligados a la superficie. Adicionalmente, durante el uso la solución cáustica de lavado puede llegar a contener plomo y otros metales pesados del vidrio disuelto o de decoraciones sobre el mismo y puede volver a depositar residuos de solución cáustica tales como metales en la superficie del vidrio. Los lavados con agua limpia usados normalmente para lavar la solución cáustica de tarros y botellas puede no eliminar todos esos residuos de solución cáustica, tales como plomo y otros metales unidos a la superficie de vidrio. Por ello, hay una necesidad inmediata de métodos de limpieza de recipientes de vidrio reciclados que reduzcan la cantidad de residuos de solución cáustica, sobre y/o en tales recipientes.

RESUMEN

La presente invención proporciona métodos para limpiar recipientes de vidrio para reutilización que incluyen exponer un recipiente de vidrio a una solución cáustica acuosa que comprende un hidróxido metálico, y lavar el recipiente de vidrio con una solución de lavado que comprende una cantidad eficaz de un agente quelante de metales pesados. El agente quelante comprende al menos una amina, un grupo funcional de ácido carboxílico, o un grupo funcional fosforoso-oxígeno y la solución de lavado tiene un pH de al menos 4 pero no mayor de 11. Opcionalmente, la solución de lavado puede incluir además 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 incluir al menos 1% en peso de hidróxido(s) metálico(s). La cantidad eficaz de agente quelante en la solución de lavado es una cantidad que reduce la concentración de metales pesados residentes sobre o subsiguientemente lixiviados de la superficie de un recipiente de vidrio que se está lavando. En algunas realizaciones es una cantidad suficiente para proveer un agente quelante libre en la solución de lavado. En algunas realizaciones la cantidad eficaz de agente quelante es una cantidad suficiente para proveer al menos 1 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado. Realizaciones alternativas incluyen una cantidad de agente quelante suficiente para proveer al menos 5 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado. Otras realizaciones de la solución de lavado incluyen una cantidad eficaz de agente quelante en una cantidad suficiente para proveer 0,5-100 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado. Realizaciones alternativas incluyen una cantidad de agente quelante suficiente para proveer al menos 5-10 ppm de agente quelante libre. La solución de lavado puede incluir al menos 0,0001 % en peso de agente quelante.

En una realización, la solución cáustica puede incluir desde 1-5 % en peso de un hidróxido metálico tal como hidróxido sódico, y/o la solución de lavado puede incluir desde 0,0001-1 % en peso del agente

quelante. En una realización, la solución de lavado puede incluir un ácido en una cantidad de al menos 0,0001 % en peso. En una realización, la solución de lavado puede incluir un ácido en una cantidad desde 0,0001-1 % en peso. Ambas soluciones cáustica acuosa y de lavado pueden usarse repetidamente en numerosos recipientes de vidrio antes de perder eficacia. En una realización, el pH de la solución de lavado va de 5 a 9. Realizaciones alternativas incluyen una solución de lavado que tiene un pH que va de 6-8. En algunas realizaciones el agente quelante es EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA ácido glucónico, 2,2'-bipiridil, ácido fosfónico, fosfatos complejos, una mezcla de ellos, o sales de ellos. El ácido puede ser un ácido mono-, di-, o policarboxílico. Ácidos adecuados incluyen ácido acético, oxálico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, glutámico, una mezcla de dos o más cualesquiera de ellos, o sales de ellos. En algunas realizaciones, el ácido es un quelante. En algunas realizaciones, el ácido va de 0,001 a 1% en peso.

Los recipientes de vidrio limpiados según estos métodos muestran una notable reducción en el contenido de metales pesados encontrado sobre y/o en los recipientes limpiados. En una realización, el recipiente de vidrio que ha sido limpiado por el método de la invención muestra menos de 100 partes por billón (ppb) de un metal pesado en una solución de ensayo de 500 partes por millón (ppm) de ácido fosfórico que se ha almacenado en el recipiente limpiado durante al menos 10 minutos, donde el recipiente de vidrio presentaría 100 o más ppb del metal pesado si se lavara solamente con agua. En otra realización, el recipiente de vidrio que ha sido limpiado por el método de la invención muestra menos de 20 partes por billón (ppb) del metal pesado en la solución de ácido fosfórico, donde el recipiente de vidrio presentaría 20 o más ppb del metal pesado si se lavara solamente con agua. En algunas realizaciones, el metal pesado es plomo, níquel, cobre, zinc, selenio, molibdeno, cadmio, cromo, mercurio, o una mezcla de ellos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se proporcionan métodos de limpieza de recipientes, tales como botes de vidrio o botellas de vidrio, para el propósito de reutilizarlos y/o reciclarlos. Los métodos incluyen una primera etapa de exponer el recipiente de vidrio a una solución cáustica acuosa que comprende un hidróxido metálico. Normalmente, se usan hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La solución cáustica acuosa debe estar concentrada lo suficiente para eliminar polvo, moho, azúcar, restos de comida y similares del recipiente que se está lavando. En una realización, la solución cáustica acuosa comprende de 1-5% en peso de hidróxido metálico y en otra realización, la solución cáustica acuosa comprende de 2-3% en peso de hidróxido metálico. La solución cáustica acuosa puede usarse a temperatura ambiente, pero ventajosamente se calienta, en una realización a una temperatura desde 30° C a 80° C. La temperatura usada variará de acuerdo a las necesidades de la aplicación y se selecciona fácilmente por los expertos en la materia. Ejemplos de rangos de temperatura incluyen de 30° C a 70° C, de 40° C o 50° C a 80° C, y de 60° C a 70° C u 80° C.

Los presentes métodos incluyen además la etapa de lavado del recipiente de vidrio con una solución de lavado que incluye una cantidad eficaz de agente quelante de metales pesados y un ácido, o un ácido que puede actuar como quelante. La solución de lavado es eficaz con pH de al menos 4 pero no mayor de 11. Con pH inferior a 4 el lavado es aún eficaz para eliminar metales pesados del vidrio pero es demasiado corrosivo para uso a lo largo del tiempo con equipo estándar usado en la limpieza de recipientes de vidrio. Con pH mayor que 11, la solución de lavado se hace ineficaz para eliminar los metales pesados de la superficie del vidrio. Ventajosamente, el pH de la solución de lavado va de 5-9 y particularmente de 6-8. Normalmente, el pH de la solución de lavado estará centrado alrededor de 7-8.

Agentes quelantes usados en los métodos de la invención incluyen al menos una amina, un grupo funcional de ácido carboxílico, o un grupo funcional fosforoso-oxígeno. Tales agentes quelantes ligan un metal pesado como un ligante bi-, tri-, tetra-, penta-, o hexacoordinado. Ejemplos de agentes quelantes de metales pesados que pueden usarse en los presentes métodos incluyen, pero no se limitan a, EDTA (ácido etilendiamintetraacético), EGTA (etilenglicol-bis-(éter β-aminoetilo)-N, N-ácido tetraacético), NTA (ácido nitrilotriacético), DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético), HEIDA (ácido iminodiacético N-(2-hidroxietilo)), ácido glucónico, 2,2'-bipiridil, IDS (ácido iminodisuccínico), MGDA (ácido diacético metil glicina), ácido fosfónico, fosfatos complejos, y mezclas de ellos. Pueden también usarse sales de agentes quelantes de metales pesados en tanto en cuanto el agente quelante tenga menor afinidad por la sal usada en comparación con los metales pesados que hay que eliminar de la superficie del recipiente de vidrio. Como aquí se emplea, "metal pesado" se refiere a cualquier metal que tenga un peso atómico mayor que el del calcio o menor que o igual al del uranio. Adicionalmente, se incluyen aquí también arsénico y selenio en la definición de metales pesados. Los metales pesados de particular interés incluyen plomo, níquel, cobre, zinc, arsénico, selenio, molibdeno, cadmio, cromo, y mercurio.

Como aquí se emplea, una cantidad eficaz de agente quelante es aquella cantidad que reduce la concentración de metales pesados residentes sobre o subsiguientemente lixiviados de la superficie de un recipiente de vidrio que se está lavando. En algunas realizaciones una cantidad eficaz de agente quelante es una cantidad suficiente para proveer agente quelante libre en la solución de lavado. Algunas realizaciones incluyen una cantidad de agente quelante entre 0,5-100 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado. Realizaciones adicionales incluyen una cantidad de agente quelante suficiente para

proveer 3-15 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado. Aún otras realizaciones incluyen una cantidad de agente quelante suficiente para proveer 5-10 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado. Realizaciones adicionales incluyen una solución de lavado que tiene al menos 1 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado. Aún otras realizaciones incluyen una solución de lavado que tiene al menos 5 ppm de agente quelante libre. En realizaciones alternativas la cantidad total de agente quelante va de 0,0001 % en peso a 1 % en peso. En otras realizaciones, la cantidad eficaz de agente quelante va de 0,005, 0,01, 0,02, 0,05 o 0,1 % en peso a 0,4, 0,5, 0,6, o 0,7 % en peso.

Un número de factores afecta a la cantidad específica de agente quelante necesaria a añadirse a una solución de lavado para proveer una reducción de la concentración de metales pesados residentes sobre o subsiguientemente lixiviados de la superficie de un recipiente de vidrio que se está lavando. En general, el agente quelante complejará o coordinará los iones metálicos presentes. El agente quelante coordinará con iones metálicos en una proporción fija (estequiométrica) bajo condiciones especificadas. Cuando todos los iones metálicos han sido quelados bajo condiciones especificadas, el exceso se mide como agente quelante libre. Al usar la solución de lavado sobre recipientes de vidrio para eliminar metales pesados se ha hallado beneficioso en algunas realizaciones proporcionar una cantidad de agente quelante suficiente para proporcionar agente quelante libre en la solución de lavado. Diversos factores afectan a la presencia de agente quelante libre en la solución de lavado. En particular, la dureza total del agua usada en la solución de lavado y los depósitos incrustados en el equipo de lavado pueden afectar a la presencia de agente quelante libre. La dureza total es la medida de compuestos metálicos, en particular compuestos de calcio y magnesio, disueltos en el agua. La dureza total no diferencia las proporciones o forma en la que los metales antes mencionados están presentes y se expresa en mg / l de carbonato cálcico.

La reducción de la dureza total y los depósitos incrustados reducirá la concentración de iones metálicos participantes (p. ej., magnesio, calcio) de la propia solución, permitiendo por ello al agente quelante quelar el metal pesado residente sobre o subsiguientemente lixiviado de la superficie del recipiente de vidrio que se está lavando. La utilización de agua "ablandada" y la eliminación de depósitos incrustados en el equipo permite rápidamente la presencia de agente quelante libre en la solución de lavado. El agua ablandada es un agua en la que componentes de agua dura tales como calcio y magnesio se han eliminado o reducido a unos 50 ppm del total de componentes de dureza total o menos. Alternativamente, puede añadirse agente quelante adicional a la solución de lavado para complejar los componentes de dureza del agua en la solución de lavado y mantener la presencia de agente quelante libre en la solución de lavado. No se necesita eliminar todos los componentes de dureza del agua y/o depósitos incrustados que compiten por el agente quelante. Una cantidad de agente quelante que reduce el número de tales componentes en la solución de lavado puede proporcionar una cantidad eficaz de agente quelante que reduzca la concentración de metales pesados residentes sobre o subsiguientemente lixiviados de la superficie de un recipiente de vidrio que se está lavando.

Opcionalmente, la solución de lavado puede también incluir un ácido. Sorprendentemente, se ha descubierto que el ácido presente en la solución de lavado trabaja en conjunción con el agente quelante en la eliminación de metales pesados de la superficie de vidrio. El ácido puede también emplearse para controlar el pH y puede ser él mismo un quelante de metales pesados. Así, el ácido es normalmente un ácido mono-, di-, o policarboxílico. Ejemplos de ácidos adecuados incluyen ácido acético, oxálico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, succínico, glutámico, una mezcla de dos o más cualesquiera de ellos, o sales de ellos. En algunas realizaciones, la cantidad de ácido usado en la solución de lavado para la etapa va de 0,001 a 0,5 o 1% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad de ácido es igual a o menor que la cantidad de agente quelante de metal pesado.

La solución de lavado puede comprender además un tampón para control mejorado del pH de la solución de lavado. En uso normal, el agua de lavado utilizada en la solución de lavado se pretende usar repetidamente en numerosos recipientes de vidrio. Con cada uso, la solución de lavado se diluye con pequeñas cantidades de la solución cáustica acuosa restante en los recipientes de vidrio que pueden elevar el pH de la solución de lavado y reducir la eficacia de la eliminación de metal pesado. La adición de tampón/es a, p. ej., desde 0,01 % en peso hasta 1 % en peso permite este aumento en pH y alarga la vida de la solución de lavado. En algunas realizaciones, la cantidad de tampón va desde 0,01 % en peso a 0,2, o 0,5 % en peso; de 0,05 % en peso a 0,2, 0,5 o 1 % en peso; o de 0,1, a 0,2, 0,5 o 1 % en peso. Tampones adecuados para uso en la presente invención incluyen cualquier tampón normalmente usado en la técnica para alcanzar un pH de al menos 4 pero menor de 11. A título de ejemplo, los agentes incluyen fosfato dipotásico, (K_2HPO_4), fosfato disódico (Na_2PO_4), mezclas de ellos, y similares. En adición a tampones o como una alternativa en consecuencia, durante la formulación de la solución de lavado, pueden usarse pequeñas cantidades de hidróxidos metálicos y/o ácidos minerales para ajustar el pH de la solución de lavado al valor deseado.

En realizaciones alternativas, más que reutilizar repetidamente el agua en la solución de lavado, puede utilizarse agua fresca para proporcionar la inventiva solución de lavado. Tal adición de agua fresca reduce o elimina completamente la necesidad de usar un tampón en la solución de lavado, ya que la acumulación

de solución cáustica que eleva el pH de la solución de lavado y reduce la eficacia de la eliminación de metal pesado, se minimiza o elimina.

5 Las soluciones de lavado pueden formularse como concentrados que pueden diluirse con agua antes de usarse o como soluciones de trabajo. En forma concentrada la solución de lavado acuosa incluye 0,1 – 25 % de ácido, donde el agente quelante comprende al menos una amina, un grupo funcional de ácido carboxílico, o un grupo funcional fosforoso-oxígeno. La solución de lavado concentrada puede además incluir 0,1 - 50 % en peso de tampón. En algunas realizaciones los concentrados dan lugar a soluciones de trabajo tras dilución en agua que incluye 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 usarse para determinar el contenido de concentrados y soluciones diluidas de trabajo resultantes. En algunas realizaciones las soluciones de trabajo diluidas tienen al menos algún nivel o cantidad de agente quelante libre. En realizaciones alternativas, están presentes entre 0,5 y 100 ppm, 3-15 ppm o 5-10 ppm de agente quelante libre. Aún otras realizaciones incluyen al menos 1 ppm de agente quelante libre, al menos 3 ppm de agente quelante libre, y al menos 5 ppm de agente quelante libre. La solución de trabajo diluida puede además incluir 0,01 – 1 % de tampón. El agente quelante, tampón y ácido son como aquí se describe.

20 En algunas realizaciones, la solución de lavado consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado, en la que el agente quelante comprende al menos una amina, un grupo funcional de ácido carboxílico, o un grupo funcional fosforoso-oxígeno y el pH es al menos 4 pero no mayor de 11. En otras, la solución de lavado consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado y un ácido, en la que el agente quelante comprende al menos una amina, un grupo funcional de ácido carboxílico, o un grupo funcional fosforoso-oxígeno y el pH es al menos 4 pero no mayor de 11. Aún en otras, la solución de lavado consiste esencialmente en un agente quelante de metal pesado, un ácido y un tampón, en la que el agente quelante comprende al menos una amina, un grupo funcional de ácido carboxílico, o un grupo funcional fosforoso-oxígeno y el pH es al menos 4 pero no mayor de 11. En algunas realizaciones, el % en peso de ácido es igual o menor que el % en peso del agente quelante. El agente quelante, tampón y ácido son como aquí se describen.

30 En algunas aplicaciones, la capacidad de tampón de la fórmula de lavado es o bien demasiado costosa o simplemente no lo bastante potente para llevar el pH de la solución de lavado a un pH menor que 11. Una solución de simple ácido mineral u orgánico puede usarse para reducir la alcalinidad a un rango eficaz. En las aplicaciones probadas, se usó una solución de ácido fosfórico al 50 % para proporcionar una reducción de una solución de lavado de pH 9-11 a una gama de 7,5-8,5. La aplicación sufrió la alcalinidad adicional por la ineficiencia de solución cáustica goteando de los recipientes de vidrio o contaminación cruzada del tanque en el aparato de lavado.

35 Los recipientes de vidrio que se han limpiado por los métodos aquí descritos, cuando se rellenan con un producto de alimentación o bebida, muestran de forma medible cantidades más bajas de metales pesados tras el almacenamiento que el mismo recipiente de vidrio que no ha sido limpiado según los métodos de la invención. Un ensayo conveniente para de métodos de limpieza de recipientes de vidrio incluye almacenar una solución acuosa conteniendo 500 ppm de ácido fosfórico en el recipiente limpiado durante al menos 10 minutos y a continuación analizar el contenido de metal pesado de la solución. Metales pesados que pueden analizarse de esta manera incluyen plomo, níquel, cobre, zinc, arsénico, selenio, molibdeno, cadmio, cromo, mercurio, o una mezcla de ellos. En particular, los métodos de la invención son eficaces para reducir la cantidad de plomo, cromo hexavalente, o cadmio que en otro caso pueden encontrarse sobre y/o en el recipiente de vidrio limpiado. Normalmente, los recipientes de vidrio que se han limpiado por los presentes métodos muestran menos de 100 ppb de cualquier metal pesado en una solución de ensayo de 500 ppm de ácido fosfórico que ha sido almacenada en el recipiente limpio durante 45 días. En contraste, el mismo recipiente de vidrio mostraría 100 o más ppb del metal pesado si se lavara sólo con agua. En algunas realizaciones, la solución de ensayo de ácido fosfórico muestra menos de 20 ppb o aún menos de 10 ppb de un metal pesado, mientras que el mismo recipiente de vidrio si se lavara sólo con agua mostraría 20 o más ppb, o 10 o más ppb, respectivamente.

50 EJEMPLOS

Ejemplo 1

55 El presente ejemplo ilustra el efecto de los presentes métodos sobre la cantidad de plomo filtrada de botellas lavadas en una línea de embotellado. Las botellas se lavan durante 13 minutos con una solución cáustica que contiene 3 % en peso de NaOH a una temperatura de 70° C. Las botellas se lavan a continuación con la solución de lavado y en las condiciones indicadas en la Tabla 1. La cantidad de ácido añadido a la solución de lavado es suficiente para dar el pH establecido. Cada ajuste de pH se tituló con solución al 0,1 % de HCL al pH establecido usando un medidor estandarizado de pH, a menos que el pH de la solución fuera menor que el nivel deseado como con solución de ácido tartárico de pH=7. Estas soluciones se ajustaron entonces con solución al 0,1 % de HCL al pH establecido. Las botellas de ensayo se rellenan 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 ensayaron para plomo. La variable "n"

indica el número de botellas a ensayar. Las columnas "Ave" y "Stdv" informan de la concentración promedio y las desviaciones estándar para plomo en ppb encontradas en o que se encontrarán en las soluciones de ensayo.

Tabla 1

Solución de lavado	pH	n	Ave	Stdv
Agua		60	5,7	3,1
Ácido tartárico (0,01-0,1 %)	4,8	20	4,0	2,8
	5,0	24	2,5	2,3
	7,0	3	4,2	1,3
Ácido cítrico (0,01-0,1 %)	5,0	3	2,2	1,6
Mezclas tartárico/cítrico (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
Mezclas 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
Mezclas EDTA/cítrico (0,01-0,1 %)	5,0	6	2,8	2,7
Mezclas TSP/tartárico (0,01-0,1 %)	5,0	6	2,9	1,8
Mezclas TSP/cítrico (0,01-0,1 %)	4,5	3	4,8	5,5
	5,0	3	2,0	1,2
	5,3	3	2,2	1,3
	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				

5 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un procedimiento de ensayo de laboratorio para evaluar la eliminación de plomo de la superficie de recipientes de vidrio mediante el uso de varias soluciones de lavado. La cantidad de plomo en los recipientes de vidrio se normaliza preparando una solución de lavado de plomo como sigue: 1) se añaden 12 secciones de etiqueta esmaltada aplicada (ACL) de botellas nuevas de vidrio a 2 litros de

solución acuosa de hidróxido sódico al 3 %; 2) se calienta la solución cáustica en un recipiente tapado de acero inoxidable durante 6 horas a 80° C; 3) se enfría la solución y se filtra a través de un papel Whatman 2; y 4) se analiza para contenido de plomo (ppm). Las soluciones resultantes se ajustan para contener 250 ppm de plomo y 3 % cáustica para uso en la etapa siguiente.

- 5 Las soluciones de lavado se ensayan como sigue; 1) los recipientes nuevos de vidrio se rellenan con la solución ACL plomo/cáustica (250 ppm de plomo, 3 % cáustica) a una temperatura de 70° C; 2) tras 7 minutos, los recipientes se vacían y rellenan con agua blanda libre de plomo; 3) tras 120 segundos, los recipientes se vacían de nuevo y se rellenan con la solución de lavado a ensayar; 4) tras 120 segundos, los recipientes se vacían y se rellenan con una solución de ácido fosfórico de 500 ppm; y 5) se cierran los recipientes y se envían para el ensayo de plomo. Los recipientes de vidrio que pueden ensayarse por este método incluyen, por ejemplo, botellas de salsa de pimienta cayena, tarros de salsa de tomate de 12 onzas, botellas de bebidas carbonatadas, y tarros de encurtidos. Tras el ensayo, los métodos y soluciones de ensayo de la presente invención mostrarán o se mostrará que han reducido el nivel de plomo adherido en tales recipientes.
- 10
- 15 La Tabla 2 presenta resultados del procedimiento de lavado que usa un agente de lavado de la invención respecto a lavado con agua de botellas de salsa de pimienta cayena, tarros de salsa de tomate de 12 onzas, y botellas de bebidas carbonatadas. Los resultados muestran claramente que los métodos inventivos y los agentes de lavado reducen el nivel de plomo que puede ser filtrado de tales recipientes.

Tabla 2

Muestra Nº	Descripción	Condición	Nivel Pb (ppb)
1	Botellas salsa tomate	Vacía	100
2	Botellas salsa tomate	Vacía	96
3	Botellas salsa tomate	Agente lavado usado, (EDTA/Tartárico 0,1%)	66
4	Botellas salsa tomate	Agente lavado usado, (EDTA/Tartárico 0,1%)	15
5	Botellas salsa picante	Vacía	120
6	Botellas salsa picante	Vacía	120
7	Botellas salsa picante	Agente lavado usado, (EDTA/Tartárico 0,1%)	10
8	Botellas salsa picante	Agente lavado usado, (EDTA/Tartárico 0,1%)	25
9	Botellas de bebidas	Vacía	220
10	Botellas de bebidas	Vacía	240
11	Botellas de bebidas	Agente lavado usado, (EDTA/Tartárico 0,1%)	3,7
12	Botellas de bebidas	Agente lavado usado, (EDTA/Tartárico 0,1%)	3,8

20

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el efecto de la presente invención sobre la cantidad de plomo filtrado de las botellas lavadas en una línea de embotellado a varios niveles de dureza total del agua con varios niveles de agentes quelantes libres.

25 **Tabla 3A**

Total Agente Quelante (% peso/vol)	Agente Quelante Libre (% peso/vol)	pH	Dureza Total mg/l carbonato cálcico	Plomo (ppb)
Nada	Nada	10,4	70	24

0,0129	Nada	7,4	70	
0,0126	Nada	7,4	35	7
0,0140	0,0001 – 0,0003	7,6	15	< 2

La Tabla 3B ilustra la eficacia del método inventivo si la dureza total se mantiene constante y el agente quelante total se reduce dando lugar a niveles menores de agente quelante libre.

Tabla 3B

Total Agente Quelante (% peso/vol)	Agente Quelante Libre (% peso/vol)	pH	Dureza Total mg/l carbonato cálcico	Plomo (ppb)
0,0140	0,0001 – 0,0003	7,6	15	< 2
0,0059	Nada	7,3	15	3

5

La Tabla 3C ilustra la eliminación de metales pesados en la presencia de dureza total al mantener agente quelante libre. La cantidad de agente quelante total requerida aumenta con niveles incrementados de dureza total del agua.

Tabla 3C

Total Agente Quelante (% peso/vol)	Agente Quelante Libre (% peso/vol)	pH	Dureza Total mg/l carbonato cálcico	Plomo (ppb)
0,0068	0,0006 – 0,0009	7,8	13	< 2
0,0210	0,0003 – 0,0006	7,1	42	< 2

10

Ejemplo 4

El presente ejemplo ilustra el efecto de varias soluciones de lavado inventivas sobre la cantidad de plomo filtrada de botellas lavadas en una línea de embotellado. Las botellas se lavaron durante 10 minutos con una solución cáustica conteniendo 3 % en peso de NaOH a una temperatura de 70° C. Las botellas se lavaron a continuación con la solución de lavado y con las condiciones indicadas en la Tabla 4. Se compararon las soluciones de lavado 1, 2 y 3, así como un control con ninguna solución de lavado. La solución de lavado fue continuamente dosificada para mantener la concentración establecida en un aparato de lavado fluyendo (rellenando) continuamente para recipientes de vidrio retornables reutilizables.

15

20

Tras el lavado, las botellas de ensayo se rellenaron con una solución de 500 ppm de ácido fosfórico y se almacenaron a temperatura ambiente durante no menos de 1 hora. Las soluciones resultantes se analizaron luego para contenido de plomo.

Tabla 4

Composición Lavado Recirculada	Solución	% peso	Contenido interior antes de lavado	Pb de	Contenido interior después de lavado	Pb	pH
Solución de Lavado 1							
NTA Total		0,01	80 ppb (promedio)		<2 ppb		7,8
Ácido Tartárico		0,0005					
Ácido Fosfórico		0,0040					
Agua Blanda		> 99					

ES 2 356 347 T3

Solución de Lavado 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 Lavado 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

REIVINDICACIONES

1. Un método de limpiar manufacturas de vidrio que incluye
 - exponer un recipiente de vidrio a una solución cáustica acuosa que comprende un hidróxido metálico; y
 - 5 - lavar el recipiente de vidrio con una solución de lavado que comprende una cantidad eficaz de un agente quelante de metal pesado en la que el agente quelante comprende al menos un grupo funcional amina, un grupo funcional de ácido carboxílico, o un grupo funcional fosforoso-oxígeno y la solución de lavado tiene un pH de al menos 4 pero no mayor de 11
- 10 2. El método de la Reivindicación 1, en el que la solución de lavado incluye además un ácido.
3. El método de la Reivindicación 1, en el que el hidróxido metálico es un hidróxido metálico alcalino.
4. El método de la Reivindicación 3, en el que el hidróxido metálico alcalino es NaOH o KOH.
- 15 5. El método de la Reivindicación 1, en el que la solución cáustica acuosa comprende de 1 a 5 % en peso de hidróxido metálico.
6. El método de la Reivindicación 5, en el que el hidróxido metálico alcalino es NaOH o KOH.
7. El método de la Reivindicación 1, en el que el pH de la solución de lavado es de 5 a 9.
8. El método de la Reivindicación 1, en el que el pH de la solución de lavado es de 6 a 8.
- 20 9. El método de la Reivindicación 1, en el que la cantidad eficaz de agente quelante es una cantidad que reduce la concentración de metal pesado residente en o subsiguientemente filtrado de la superficie del recipiente de vidrio que se limpia.
10. El método de la Reivindicación 9, en el que la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de lavado es una cantidad suficiente para proporcionar agente quelante libre en la solución de lavado.
- 25 11. El método de la Reivindicación 9, en el que la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de lavado es una cantidad suficiente para proporcionar al menos 1 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado
12. El método de la Reivindicación 9, en el que la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de lavado es una cantidad suficiente para proporcionar al menos 5 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado
- 30 13. El método de la Reivindicación 9, en el que la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de lavado es una cantidad suficiente para proporcionar al menos 0,5-100 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado.
14. El método de la Reivindicación 9, en el que la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de lavado es una cantidad suficiente para proporcionar al menos 5-10 ppm de agente quelante libre en la solución de lavado.
- 35 15. El método de la Reivindicación 1, en el que la cantidad eficaz de agente quelante en la solución de lavado va desde 0,0001 a 1 % en peso.
- 40 16. El método de la Reivindicación 1, en el que el agente quelante es EDTA, EGTA, NTA, DTPA, HEIDA, IDS, MGDA ácido glucónico, 2,2'-bipiridil, ácido fosfónico, fosfatos complejos, una mezcla de ellos, o sales de ellos
17. El método de la Reivindicación 2, en el que el ácido es ácido mono-, di-, o policarboxílico.
18. El método de la Reivindicación 2, en el que el ácido es ácido acético, oxálico, maleico, fumárico, tartárico, cítrico, aspártico, glutámico, succínico una mezcla de dos o más cualesquiera de ellos, o sales de ellos.
- 45 19. El método de la Reivindicación 2, en el que el ácido es un quelante.
20. El método de la Reivindicación 2, en el que el ácido está en una cantidad desde 0,001 a 1,0 % en peso.

21. El método de la Reivindicación 1, en el que la solución de lavado comprende además un tampón.