

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 368 095 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
22.11.2006 Patentblatt 2006/47

(51) Int Cl.:
A62D 3/00 ^(2006.01) **B08B 3/08** ^(2006.01)
C11D 7/50 ^(2006.01) **C11D 7/26** ^(2006.01)
C11D 7/32 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02712886.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/001095

(22) Anmeldetag: **02.02.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/072206 (19.09.2002 Gazette 2002/38)

(54) **BASISCHE, NICHT-WÄSSRIGE DEKONTAMINATIONSFLÜSSIGKEIT**

BASIC, NON-AQUEOUS DECONTAMINATION FLUID

LIQUIDE DECONTAMINANT BASIQUE, NON AQUEUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

- **TÖPFER, Hans-Joachim**
71522 Backnang (DE)
- **RITSCHER, Frank**
71384 Weinstadt (DE)

(30) Priorität: **14.03.2001 DE 10112720**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.12.2003 Patentblatt 2003/50

(74) Vertreter: **Wössner, Gottfried**
HOEGER, STELLRECHT & PARTNER
Patentanwälte
Uhlandstrasse 14c
70182 Stuttgart (DE)

(73) Patentinhaber: **Kärcher Futuretech GmbH**
71364 Winnenden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-93/10196 DD-A- 299 458
DD-A- 301 726 US-A- 3 079 346
US-A- 3 634 278

(72) Erfinder:
• **FRANKE, Siegfried**
02827 Görlitz (DE)
• **STELZMÜLLER, Helmut**
71397 Leutenbach (DE)

EP 1 368 095 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine basische, nicht-wässrige Dekontaminationsflüssigkeit, wie sie als Entgiftungsmittel mit universeller Wirkung gegen chemische Kampfstoffe zur Entgiftung von militärischen und zivilen technischen Mitteln und Geräten, Gebäuden, Straßen etc. Verwendung findet.

[0002] Beispiele für solche basische, nicht-wässrige Dekontaminationsflüssigkeiten sind aus dem US-Patent 3,079,346 oder der deutschen Patentschrift DD 299 458 A7 bekannt. Ihre Basizität ist auf die darin enthaltenen Alkali-alkoxide (Alkalialkoholate, Alkalialkanolate) und ihre Anionen zurückzuführen. Diese sind die hauptsächlich reaktiven Komponenten zur Umsetzung von militärisch und terroristisch verwendbaren toxischen Kontaminanten, wie chemische Kampfstoffe aus der Gruppe der Leste (wie z. B. Schwefellost), der Fluorphosphororganyle (wie z. B. Soman) oder der Thiocholinphosphororganyle (wie z. B. VX).

[0003] Nachteilig bei den bekannten Dekontaminationsflüssigkeiten ist zum Einen deren schädliche Wirkung auf Kunststoffe, Elastomere und Farbanstriche, die zum Quellen bzw. Aufweichen und Ablösen derselben und auch zu Korrosionserscheinungen an Metallen und Metalllegierungen führen.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Dekontaminationsflüssigkeit der eingangs beschriebenen Art vorzuschlagen, die sich zum Einen sparsamer einsetzen lässt und die zum Anderen lackierte Oberflächen, mit Kunststoffen/Elastomeren überzogene Oberflächen, insbesondere von Metallen, Kunststoffe und Elastomere in den erforderlichen Behandlungszeiten nicht oder nicht wesentlich angreift.

[0005] Diese Aufgabe wird bei der eingangs beschriebenen basischen, nicht-wässrigen Dekontaminationsflüssigkeit erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass diese 0,5 bis 2,6 Mol/l eines Alkali-alkoxids (Alkali-alkoholats, Alkali-alkanolats) und/oder eines Alkali-aminoalkoxids (Alkali-aminoalkoholats, Alkali-aminoalkanolats) in einer Formulierung enthält. Diese Formulierung umfasst:

20 bis 40 Gew.% eines aliphatischen C₂-C₆-Alkohols;

20 bis 40 Gew.% eines aliphatischen C₂-C₆-Aminoalkohols und

20 bis 50 Gew.% eines zyklischen C₂-C₅-Säureamids und/oder eines aliphatischen C₂-C₆-Diamins.

[0006] Zur Erzielung des gleichen Dekontaminationseffektes mit den eingangs beschriebenen herkömmlichen Dekontaminationsflüssigkeiten sind bei diesen größere Mengen je Flächeneinheit einzusetzen, und sie benötigen zum Teil auch längere Einwirkungszeiten.

[0007] Die erfindungsgemäße Dekontaminationsflüssigkeit enthält ein chemisches Gleichgewichtssystem aus den aliphatischen Alkoholen und den Aminoalkoholen, ihren Alkali-alkoxiden und deren Ionen.

[0008] Die erfindungsgemäße Dekontaminationsflüssigkeit lässt sich mit üblichen, geeigneten militärischen und zivilen Dekontaminationsgeräten zur Dekontamination von Militärtechnik, Flugzeugen, Schiffen und Schienenfahrzeugen, von Einrichtungen wie Gebäuden, Straßen, Rollbahnen, sowie auch von Laboratoriumsgeräten verwenden.

[0009] Die erfindungsgemäße nichtwässrige Dekontaminationsflüssigkeit ist wegen ihrer starken Basizität reaktiver als die vorbekannten Dekontaminationsflüssigkeiten. Das begründet ihre bessere Wirksamkeit und eine geringere Aufwandmenge je zu dekontaminierender Flächeneinheit.

[0010] Aufgrund der gesteigerten Reaktivität lassen sich die Einwirkungszeiten verkürzen, so dass sich Oberflächenschädigungen bei zu dekontaminierenden Oberflächen aus Kunststoffen, Elastomeren, Farbanstrichen etc. vermeiden lassen. Korrosionserscheinungen an Metallen und Metalllegierungen treten auch bei längerer Einwirkungszeit nicht auf.

[0011] Darüber hinaus ist sie weniger hygroskopisch, wodurch es bei ihrer Anwendung selbst bei hoher Luftfeuchtigkeit zu keiner Nebelbildung kommt.

[0012] Die aus dem US-Patent 3,079,346 bekannte Dekontaminationsflüssigkeit wirkt stark hygroskopisch, so dass selbst bei geringer Luftfeuchtigkeit Nebelerscheinungen möglich sind. Dies wird mit der erfindungsgemäßen Dekontaminationsflüssigkeit sicher vermieden.

[0013] Die erfindungsgemäße Dekontaminationsflüssigkeit lässt sich mit Wasser von den behandelten Oberflächen abspülen, wobei das Wasser nicht unbedingt mit Hochdruck aufgebracht werden muss. Aufgrund der geringeren Mengen, die pro Flächeneinheit an Dekontaminationsflüssigkeit ausgebracht werden müssen, ist auch der Wasserverbrauch beim Abspülen ein geringerer.

[0014] Die aus der DD 299 458 A7 bekannte Dekontaminationsflüssigkeit ist gegenüber der erfindungsgemäßen Dekontaminationsflüssigkeit schwächer basisch und enthält darüber hinaus N-Methyl-ε-caprolactam, welches weniger wirtschaftlich ist.

[0015] Vorteilhaft bei der vorliegenden Erfindung ist darüber hinaus, dass sie sehr variabel einsetzbar ist, das heißt sowohl in Groß- als auch in Kleingeräten, und schließlich auch mit Primitivmitteln, in diesen auch konfektioniert, zum Einsatz gelangen kann.

[0016] Bevorzugte erfindungsgemäße Dekontaminationsflüssigkeiten enthalten mindestens ein Alkali-alkoxid und ein

Alkali-aminoalkoxid, die durch Einbringung (Zugabe) des entsprechenden reinen Alkalimetalls oder eines Alkali-hydroxids gebildet werden. Sie können aber auch durch kommerziell erhältliche Alkali-alkoholate eingebracht werden.

[0017] Weiter bevorzugte Dekontaminationsflüssigkeiten enthalten als aliphatischen Alkohol Propanole und/oder Butanole.

5 **[0018]** Bevorzugt wird als Aminoalkoholkomponente 2-Amino-1-butanol, N,N-Dimethylaminoethanol und/oder N-Methyl-diisopropanolamin verwendet.

[0019] Bevorzugte Säureamide in der Rezeptur der erfindungsgemäßen basischen, nicht-wässrigen Dekontaminationsflüssigkeit ist das N-Methyl-2-pyrrolidon.

10 **[0020]** Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften kann der Dekontaminationsflüssigkeit ein oder mehrere Co-Lösemittel zugesetzt werden, wie bis zu 10 Gew.% Diole und/oder bis zu 20 Gew.% eines flüssigen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs.

[0021] Die Erfindung betrifft schließlich ein Verfahren zum Dekontaminieren von Oberflächen, insbesondere lackierten, polymerbeschichteten oder Kunststoff- bzw. Elastomeroberflächen, wobei das Verfahren durch die Verwendung der vorbeschriebenen erfindungsgemäßen Dekontaminationsflüssigkeit gekennzeichnet ist.

15 **[0022]** Erfindungsgemäß werden bei der Verwendung der Dekontaminationsflüssigkeit, wie zuvor beschrieben, Mengen von 0,05 bis 0,2 l/m² Oberfläche entsprechend der Art des Kontaminanten und der eingeschätzten Kontaminationsdichte aufgebracht. Mit derartig geringen Mengen werden selbst bei chemisch relativ stabilen, hochtoxischen Kampfstoffen ausgezeichnete Dekontaminationsergebnisse bei Kontaminationsdichten von 10 g je m² erzielt, selbst wenn die Kampfstoffe in verdickter Form vorliegen und ihre Einwirkungszeit mehrere Stunden beträgt.

20 **[0023]** Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden im Folgenden an Hand der Beispiele noch näher erläutert.

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Beispiele für Formulierungen

| Komponente | Formulierung A | | Formulierung B | | Formulierung C | |
|-------------------------------------|--------------------|----|----------------------------|----|--------------------------|----|
| aliphatischer Aminoalkohol [Gew. %] | 2-Amino-1-butanol | 30 | N-Methyl-diisopropanolamin | 30 | N,N-Dimethylaminoethanol | 30 |
| Säureamid/ Amin [Gew. %] | N-Methylpyrrolidon | 40 | 1,3 Diaminopropan | 40 | N-Methylpyrrolidon | 40 |
| aliphatischer Alkohol [Gew. %] | n-Butanol | 30 | Isopropanol | 30 | tert.-Butanol | 30 |
| Gehalt Gesamtalkoholate in Mol/l | | 1 | | 1 | | |

Beispiele

[0024] In den folgenden Beispielen wurden bei Feldversuchen mit Alkydharz beschichtete Metallplatten 3 Stunden vor der Dekontamination mit den betreffenden chemischen Kampfstoffen kontaminiert, damit die Kampfstoffe auch in die Alkydharz-Farbschichten eindringen konnten. Die Platten waren mit unterschiedlicher Neigung aufgestellt worden. Bei allen in den Beispielen angegebenen Dekontaminationsuntersuchungen betrug die Umgebungstemperatur 10 bis 15 °C.

Beispiel 1

[0025] Nach der Einwirkungszeit betrug für den Kampfstoff Schwefellost (HD) auf den Alkydharz-beschichteten Metallplatten die durchschnittliche Kontaminationsdichte noch 10840 mg/m².

[0026] Unabhängig von ihrer unterschiedlichen Lage wurden die Platten mit 0,1 l/m² der erfindungsgemäßen Dekontaminationsflüssigkeit nach der Formulierung A eingesprüht. Nach der Einwirkungszeit von 5 Minuten wurden die Platten mit warmem Wasser (ca. 80°C) nachbehandelt und die Dekontaminationsflüssigkeit dabei mit abgespült.

[0027] Die unmittelbar danach erfolgte Untersuchung ergab eine durchschnittliche Restkontamination an Schwefellost von 55 mg/m². Das entspricht einem Dekontaminationserfolg von 99,5%.

Beispiel 2

[0028] Analog Beispiel 1 wurden Platten mit dem chemischen Kampfstoff VX kontaminiert. Nach der Einwirkungszeit betrug die Kontaminationsdichte 8030 mg VX/m².

[0029] Die Behandlung erfolgte ebenfalls mit 0,1 l/m² der Formulierung A. Nach der Einwirkungszeit von 5 Minuten und der Nachbehandlung mit Wasser (ca. 80°C) wurde eine durchschnittliche Restkontamination von 3,6 mg VX/m² gefunden. Das entspricht einem Dekontaminationserfolg von 99,96 %.

Beispiel 3

[0030] Analog Beispiel 1 wurden Platten mit dem chemischen Kampfstoff Soman (GD) kontaminiert. Nach der Einwirkungszeit betrug die durchschnittliche Kontaminationsdichte 4160 mg GD/m².

[0031] Die Behandlung erfolgte ebenfalls mit 0,1 l/m² mit der Formulierung A. Nach der Einwirkungszeit von 5 Minuten und der Nachbehandlung mit Wasser (ca. 80°C) betrug die Restkontamination durchschnittlich 98,8 mg GD/m². Das entspricht einem Dekontaminationserfolg von 97,53 %.

Beispiele 4 bis 6

[0032] Die Beispiele 1 bis 3 wurden hier analog mit der Dekontaminationsflüssigkeit der Formulierung B durchgeführt. Die Dekontaminationswirkung bei diesen 3 chemischen Kampfstoffen war im Wesentlichen die Gleiche wie bei der Formulierung A.

Beispiele 7 bis 9

[0033] Die Beispiele 1 bis 3 wurden hier analog mit der Dekontaminationsflüssigkeit der Formulierung C durchgeführt. Die Dekontaminationswirkung war in der Gesamtbetrachtung etwas geringer und betrug durchschnittlich 98,3 %, wobei der Dekontaminationserfolg beim Schwefellost durchschnittlich 99,4 und beim VX 99,8 % betrug.

[0034] Die Ergebnisse dieser Feldversuche zeigen, dass für die erfindungsgemäßen Dekontaminationsflüssigkeiten mit Behandlungszeiten von 5 Minuten Restkontaminationsdichten erreicht werden, die wesentlich unter den für zulässig erklärten Grenzwerten liegen.

[0035] Die sehr guten Dekontaminationserfolge konnten bei gleicher Verfahrensweise der Dekontamination von mit verdickten chemischen Kampfstoffen kontaminierten Platten bestätigt werden.

[0036] Die mit den Dekontaminationsflüssigkeiten gemäß den Formulierungen A, B und C behandelten, mit Alkydharz lackierten Metallplatten wurden nach der Dekontamination begutachtet, und es konnte in keinem der Beispiele 1 bis 9 eine Schädigung des Lackes festgestellt werden.

Patentansprüche

1. Basische, nicht-wässrige Dekontaminationsflüssigkeit, enthaltend

- 20 bis 40 Gew.% eines aliphatischen C₂-C₆-Alkohols;
 20 bis 40 Gew.% eines aliphatischen C₂-C₆-Aminoalkohols;
 5 20 bis 50 Gew.% eines zyklischen C₂-C₅-Säureamids und/ oder eines aliphatischen C₂-C₆-Diamins; und
 0,5 bis 2,6 Mol/l eines Alkalialkoxids (Alkalialkoholats, Alkalialkanolat) und/oder eines Alkali-aminoalkanoxids (Alkali-aminoalkoholats, Alkali-aminoalkanolats).
- 10 2. Dekontaminationsflüssigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkalialkoholat ausgewählt ist aus C₁-C₆-Alkoholaten.
3. Dekontaminationsflüssigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die Alkalialkoxide (Alkoholate, Alkanolate) und ihre Ionen durch Einbringung des entsprechenden reinen Alkalimetalls oder eines Alkalihydroxids oder eines kommerziellen Alkalialkoxids zu den Lösemittelkomponenten gebildet werden.
 15
4. Dekontaminationsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als aliphatischer Alkohol Propanole und/oder Butanole enthalten sind.
- 20 5. Dekontaminationsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Aminoalkohol 2-Amino-1-butanol, N,N-Dimethylaminoethanol und/oder N-Methyl-düsopropanolamin enthalten ist.
6. Dekontaminationsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als zyklisches Säureamid N-Methyl-2-pyrrolidon enthalten ist.
 25
7. Dekontaminationsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeit weiterhin
 bis zu 10 Gew.% eines Diols; und/oder
 bis zu 20 Gew.% eines aliphatischen oder aromatischen flüssigen Kohlenwasserstoffs
 als Co-Lösemittel enthält.
 30
8. Verfahren zur Dekontamination von Oberflächen, insbesondere lackierten, polymerbeschichteten oder Kunststoffoberflächen, **gekennzeichnet durch** das Auftragen einer Dekontaminationsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
 35
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dekontaminationsflüssigkeit in einer Menge von 0,05 bis 0,2 l/m² Oberfläche aufgebracht, insbesondere aufgesprüht wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dekontaminationsflüssigkeit 5 bis 15 min einwirken gelassen und dann abgespült wird.
 40
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mit der Dekontaminationsflüssigkeit behandelten Flächen mit kaltem, warmem oder heißem Wasser oder mit Heißdampf nachbehandelt und dabei die Dekontaminationsflüssigkeit und die Reaktionsprodukte abgespült werden.
 45

Claims

- 50 1. Basic, non-aqueous decontaminating fluid, comprising
- 20 to 40 wt% of an aliphatic C₂-C₆ alcohol;
 20 to 40 wt% of an aliphatic C₂-C₆ amino alcohol;
 20 to 50 wt% of a cyclic C₂-C₅ acid amide and/or of an aliphatic C₂-C₆ diamine; and
 55 0.5 to 2.6 mol/L of an alkali metal alkoxide (alkali metal alcoholate, alkali metal alkanolate) and/or of an alkali metal aminoalkoxide (alkali metal aminoalcoholate, alkali metal aminoalkanolate).

2. Decontaminating fluid as defined in claim 1, **characterized in that** the alkali metal alcoholate is selected from C₁-C₆ alcoholates.
3. Decontaminating fluid as defined in claim 1, **characterized in that** the alkali metal alkoxide or alkoxides (alcoholates, alkanolates) and the ions thereof are formed by introducing the corresponding pure alkali metal or an alkali metal hydroxide or a commercial alkali metal alkoxide to the solvent components.
4. Decontaminating fluid as defined in any one of claims 1 to 3, **characterized in that** propanols and/or butanols are present as aliphatic alcohol.
5. Decontaminating fluid as defined in any one of claims 1 to 4, **characterized in that** 2-amino-1-butanol, *N,N*-dimethylaminoethanol and/or *N*-methyl-diisopropanolamine is present as amino alcohol.
6. Decontaminating fluid as defined in any one of claims 1 to 5, **characterized in that** *N*-methyl-2-pyrrolidone is present as cyclic acid amide.
7. Decontaminating fluid as defined in any one of claims 1 to 6, **characterized in that** the fluid also contains, as Co-solvents,
up to 10 wt% of a diol; and/or
up to 20 wt% of an aliphatic or aromatic liquid hydrocarbon.
8. Process for the decontamination of surfaces, particularly painted, polymer-coated or plastics surfaces, **characterized by** the application of a decontaminating fluid as defined in any one of claims 1 to 7.
9. Process as defined in claim 8, **characterized in that** the decontaminating fluid is applied, particularly by spraying, at a rate of from 0.05 to 0.2 L/m² surface area.
10. Process as defined in claim 8 or 9, **characterized in that** the decontaminating fluid is allowed to act for from 5 to 15 min and then rinsed off.
11. Process as defined in any one of claims 8 to 10, **characterized in that** the surfaces treated with the decontaminating fluid are subsequently treated with cold, warm or hot water or with superheated steam and the decontaminating fluid and the reaction products are thereby rinsed off.

Revendications

1. Liquide décontaminant basique non aqueux, contenant
20 à 40 % en poids d'un alcool aliphatique en C₂ à C₆ ;
20 à 40 % en poids d'un aminoalcool aliphatique en C₂ à C₆ ;
20 à 50 % en poids d'un amide d'acide cyclique en C₂ à C₅ et/ou d'une diamine aliphatique en C₂ à C₆ ; et
0,5 à 2,6 mole/l d'un alcoxyde alcalin (alcoolate alcalin, alcanolate alcalin) et/ou d'un alcaliaminoalcanoxyde (alcaliaminoalcoolate, alcaliaminoalcanoate).
2. Liquide décontaminant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alcoolate alcalin est choisi parmi des alcoolates en C₁ à C₆.
3. Liquide décontaminant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les alcoxydes alcalins (alcoolates, alcanolates) et leurs ions sont formés par incorporation du métal alcalin pur correspondant ou d'un hydroxyde alcalin ou d'un alcoxyde alcalin du commerce aux composants du solvant.
4. Liquide décontaminant selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** comme alcools aliphatiques, des propanols et/ou des butanols sont contenus.
5. Liquide décontaminant selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** comme aminoalcools, du 2-amino-1-butanol, du *N,N*-diméthylaminoéthanol et/ou de la *N*-méthyl-diisopropanolamine sont contenus.
6. Liquide décontaminant selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** comme amides d'acide cyclique,

de la N-méthyl-2-pyrrolidone est contenue.

7. Liquide décontaminant selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le liquide contient en outre jusqu'à 10 % en poids d'un diol ; et/ou jusqu'à 20 % en poids d'un hydrocarbure liquide aliphatique ou aromatique comme co-solvants.

8. Procédé pour la décontamination de surfaces, en particulier de surfaces peintes, revêtues de polymère, ou de plastique, **caractérisé par** l'application d'un liquide décontaminant selon une des revendications 1 à 7.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le liquide décontaminant est appliqué en une quantité de 0,05 à 0,2 l/m², en particulier pulvérisé.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** l'on laisse agir le liquide décontaminant de 5 à 15 min, puis qu'on l'élimine par rinçage.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** les surfaces traitées par le liquide décontaminant sont traitées ensuite par de l'eau froide, chaude ou très chaude, ou par de la vapeur surchauffée et que ce faisant, le liquide décontaminant et les produits de réaction sont éliminés par rinçage.