



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 6375/89

(51) Int.Cl.6

B 05 D 5/00

(22) Indleveringsdag: 15 dec 1989

(24) Løbedag: 14 jun 1988

(41) Alm. tilgængelig: 13 feb 1990

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 27 apr 1998

(86) International ansøgning nr.: PCT/SE88/00322

(86) International indleveringsdag: 14 jun 1988

(85) Videreførelsesdag: 15 dec 1989

(30) Prioritet: 17 jun 1987 SE 8702535 20 nov 1987 SE 8704588

(73) Patenthaver: \*BioBoat AB; c/o Sigfrid Svensson; Soedra Ljungvaegen 10; S-244 02 Furulund, SE

(72) Opfinder: Sigfrid \*Svensson; SE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard, Lehmann & Ree A/S

(54) Fremgangsmåde til fjernelse af forureninger

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

6375-89

En fremgangsmåde til at gøre det lettere at fjerne uønskede forureninger fra en overflade, omfattende trinnene:

a) at anvende en opløsning indeholdende en polysaccharid og et opløsningsmiddel derfor på nævnte overflade før den udsættes for forurening, nævnte polysaccharid skal være i stand til at danne en genopløselig eller opsvulmelig fast film efter tørring;

b) at tillade at den anvendte opløsning tørres og derved danne en fast film på nævnte overflade;

c) at behandle den coatede overflade med en væske, der i stand til at genopløse filmen eller frembringe en opsvulmning deraf; og

d) at fjerne de uønskede forureninger ved at fjerne de opløste eller opsvulmede overfladelag af filmen.

Nærværende opfindelse angår en proces til at lette fjernelse af uønskede forureninger fra en overflade. I korte træk, angår opfindelsen en måde til at beskytte en ren overflade ved hjælp af en polysaccharidfilm, som efter  
5 forureninger derpå, kan blive delvis eller fuldstændig fjernet ved behandling med et passende opløsningsmiddel for polysaccharid.

Mange overflader, som er i kontakt med omgivelserne, bliver gradvist forurenede med uønskede afsætninger, såsom  
10 sod, fedt, støv, trafikforurening etc. Ydermere, uheldspletter kan blive lavet på dele, såsom duge, tæpper, klæder etc. Nogle typer af pletter kan være yderst vanskelige og endog umulige at fjerne. Over de sidste år har  
15 bevidst smøring på vægge eller andre strukturer ledt til et stigende problem og har sin oprindelse i det såkaldt "graffiti". I malefabrikker, trykkerier og lakindustrien, ved rensning af beholdere, udstyr etc. er lignende vanskeligheder og nødvendiggør helt generelle behov for stærke  
20 ke basiske opløsninger eller organiske opløsningsmidler, som forårsager sundhedsrisiko og er ubelejligt for omgivelserne. Maskeprocedurer i lakarbejde er vanskeligt at tilvejebringe på kurvede eller irregulære overflader.

25 Nærværende opfindelse har til formål at frembringe en ny teknik med hvilken de ovennævnte problemer kan hindres eller i det mindste stærkt reduceres.

Formålet bliver opnået ved først at dække den rensede  
30 overflade med en polysaccharidfilm, som er i stand til at blive genopløst eller opsvulmet, når den kommer i kontakt med en væske, der består af et opløsningsmiddel for nævnte polysaccharid. Polysaccharidfilmen er således påført overfladen og vil beskytte denne overflade fra direkte  
35 forurening. Forureningen af uønskede forureninger kan let blive fjernet fra overfladen ved behandling af den for-

urenede overflade med en væske, som er i stand til at genopløse filmen eller frembringe en opsvulmning deraf, hvorefter de uønskede forureninger kan blive fjernet ved fjernelse af i det mindste opløst eller opsvulmet overfladelag af filmen. Sådan fjernelse kan blive gennemført ved en hvilken som helst passende teknik, såsom spulning, børstning, fejning, skrubning, vaskning eller lignende.

Således frembringer opfindelsen en process, der gør det lettere at fjerne uønskede forureninger fra en overflade, og denne proces består af følgende trin:

a) at påføre en opløsning indeholdende et polysaccharid og et opløsningsmiddel derfor på nævnte overflade, før den er udsat for at blive forurennet, idet nævnte polysaccharid er i stand til at danne en genopløselig eller opsvulmelig fast film efter tørring;

b) at tillade den påførte opløsning at tørre til dannelse af en fast film på nævnte overflade;

c) at behandle den overtrukkede overflade med en væske, som er i stand til at genopløse filmen eller frembringe en opsvulmning deraf; og

d) at fjerne de uønskede forureninger ved at fjerne det opløste eller opsvulmede overfladelag af filmen.

En alternativ procedure, der gør det lettere at fjerne sådanne uønskede forureninger fra en overflade, kan bestå af følgende trin:

a) at påføre en prædannet polysaccharidfilm på nævnte overflade, hvilken film er i stand til at opløses eller svulme op, når den er kontaktet med en væske, der omfatter et opløsningsmiddel for nævnte polysaccharid;

b) at behandle den overtrukkede overflade med en væske, der er i stand til at genopløse filmen eller frembringe en opsvulmning deraf; og

5 c) at fjerne de uønskede forureninger ved at fjerne det opløste eller opsvulmede overfladelag.

I denne alternative procedure er der brugt en prædannet polysaccharidfilm, som har de ønskede egenskaber med hen-  
10 syn til at være i stand til at blive genopløst eller svulme op, når den behandles med et passende opløsningsmiddel for polysaccharid.

Med hensyn til polysaccharidopløsningen, der skal anvendes i processen ifølge opfindelsen er det foretrukket at  
15 bruge en vandig opløsning. Derfor vil en vandopløselig polysaccharid blive foretrukket en sådan opløsning. Ved vendingen "vandopløselig polysaccharid" er der ment polysaccharider, som er opløselige i væskeformigt vand.

20 For at polysaccharidet skal være prædannet på en tilfredsstillende måde, skal den være i stand til at danne film, når en opløsning deraf er påført overfladen, som er reversabel opløselig eller som har en evne til at op-  
25 svulme, når den er i kontakt med et opløsningsmiddel for polysaccharid.

Film af polysaccharid kan blive produceret ved at opløsningsmidlet fordamper, ved våd afstøbning eller støb-  
30 ning. Polysaccharidfilmen kan eksistere som en støttet eller ustøttet film. Støttet film giver ikke tilstrækkelig mekaniske styrke til at blive brugt som sådan, men kan blive produceret ud fra kulhydrater med lav molekyl-  
vægt støttet af et fast substrat.

35

Ustøttet film er typisk for høj molekular vægt af polysaccharid. Sådanne polysaccharider har en molekular vægt fra  $10^4$  til  $2 \times 10^4$  dalton almindeligvis dannet på ustøttet film. Forgrenede polysaccharider behøver højere molekular vægt end linear til at danne en ustøttet film. Min-  
5 dre polære polysaccharidderivater, f.eks. methylethere, kan danne ustøttede film med molekularvægt på omkring  $8 \times 10^3$  dalton. Mekanisk styrke stiger almindeligvis med stigende kædelængde op til en molekularvægt til omkring  $10^5$   
10 til  $10^6$  dalton.

"Bone dry" polysaccharidfilm er hård og skør på grund af beliggenheden af multiplikationen af hydrogenbindingerne, men under betingelser er vand altid nærværende i en mængde til omkring 5 til 20% (vægt) til frembringelse af en  
15 ønsket blødgøringseffekt. For at opnå maksimal mekanisk styrke er det sædvanligt nødvendigt at tilsætte omkring 5 til 20% (vægt) af et plastificeringsmiddel. Ved kontakt med vand vil de fleste polysaccharidfilm begynde at op-  
20 svulme, og graden af opsvulmning vil afhænge af graden af krystallinske områder i filmen.

De fleste polysaccharider er anvendelige til brug ved nærværende opfindelse til indendørs anvendelse, hvorimod  
25 udendørs anvendelse nødvendiggør væsentlige begrænsninger af polysacchariderne i filmen. Blandt passende polysaccharider kan følgende grupper nævnes:

Hemicellulose (f.eks. arabinoxylan, glucomanan)  
30

Plantegummi (f.eks. Guar gum, Locust bønnegummi)

Cellulose og derivater deraf (f.eks. ethylcellulose, hydroxyethylcellulose, carboxymethylcellulose)  
35

Stivelse og stivelsesderivater (f.eks. hydroxyethylstivelse)

5 Mikrobiale polysaccharider (f.eks. xanthangummi, curdlan, pullulan, dextran)

Algal polysaccharider (f.eks. agar, carragenan, alginsyre)

10 Chitin, chitosan og deres derivater.

Nogle polysaccharider er hensigtsmæssigt fremstillet i en film ved bundfældning fra en vandig opløsning og ved fordampning (f.eks. Locust bønnegummi, dextran, xanthan).  
15 Andre polysaccharider må opløses i et basisk medie (f.eks. curdlan og andre  $\beta$ -1,3-glucankananer). Når der neutraliseres nogle af disse, vil de dannede overmættede opløsninger være i stand til at danne film ved fordampning. Nogle af polysacchariderne vil passere over et gel-  
20 stadium før filmene dannes.

Koncentrationen af polysaccharider, som skal anvendes i opløsning, må derfor variere inden for en bred grænse og opløsningerne kan indeholde op til omkring 25% ved vægt  
25 af et polysaccharid baseret på vægt af opløsningen. Det er foretrukket, at opløsningen ikke indeholder mere end omkring 10% (vægt) af polysaccharid og det er især foretrukket at bruge en koncentration i størrelsesordenen 1-  
2% (vægt).

30

Blandinger af to eller flere polysaccharider kan, selvfølgelig blive brugt hvis ønsket, og sådanne kombinationer af to polysaccharider, en som har en højere opløsningsgrad i vand ved en bestemt temperatur end den anden  
35 ved samme temperatur, er foretrukket på grund af de for-

delagtige påvirkninger mellem de to polysaccharidkomponenter. Sådanne kombinationer kan bestå af eller i det væsentlige bestå af:

- 5 i det mindste af en første komponent a) udelukkende galactan konstitueret ved en substitueret  $\beta$ -1,4-kædet glycan, som er opløselig i vand ved en bestemt temperatur og som har en molekularvægt (Mw) på omkring  $\geq 5 \times 10^4$  dalton, det foretrækkes  $\geq 10^5$  dalton, især  $\geq 10^6$  dalton, og
- 10 i det mindste en anden komponent b) også udelukkende galactan, konstitueret med en substitueret  $\beta$ -1,4-kædet glycan, som er mere vanskelig at opløse, end ovennævnte første komponent ved den ovennævnte temperatur, eller en
- 15 agar eller en carrageenan.

I sådanne kompositioner er det foretrukket at komponenten a) er en substitueret  $\beta$ -1,4-kædet glycan, glycomannan, xylan, mannan eller en  $\beta$ -1,4-kædet polysaccharid bestående af en 2-acetamido-2-deoxy-D-glycopyranon- eller 2-amino-2-deoxy-D-glycopyranon i sin helhed. Substitutionen af glycan af komponenten a) er foretrukket bestående af en mono- eller en oligopolysaccharid gruppe eller hydroxyalkyl, carboxylalkyl, aminoalkyl, alkyl eller acyl

20 eller hydroxyalkyl(alkyloxy)alkyl.

Komponenten b) i kompositionen af nærværende opfindelse er foretrukket en substitueret  $\beta$ -1,4-kædet glycan, glycomannan, xylan, mannan eller en  $\beta$ -1,4-kædet polysaccharid bestående af en 2-acetamido-2-deoxy-D-glycopyranon i sin helhed, eller agar eller carrageen. Substitutionen af glycanen af komponenten b) kan være den samme som ved komponent a).

30

35 I en foretrukket udformning af sammensætningen ved nærværende opfindelse kan komponenten b) i sin helhed være

en substitueret  $\beta$ -1,4-kædet glycan, glycomannan, xylan, mannan eller en  $\beta$ -1,4-kædet polysaccharid bestående af 2-acetamido-2-deoxy-D-glycopyran eller 2-amino-2-deoxy-D-glycopyranon, eller agar eller carragenean, substitutio-  
5 nen bestående af en mono- eller oligopolysaccharidgruppe eller en hydroxyalkyl, carboxyalkyl, aminoalkyl, alkyl, eller acyl eller hydroxyalkyl(alkyloxy)alkyl.

Med hensyn til endnu en udformning af nærværende opfin-  
10 delse har komponent a) der er en substitueret  $\beta$ -1,4 kædet glycan eller mannan, chitin eller chitosan, en komponent b) også værende et polysaccharid udvalgt fra disse eller fra agar og carragenean. I sådanne kompositioner er det foretrukket med en substitution af mono- eller oligopoly-  
15 saccharidgruppen, hydroxyalkyl, carboxyalkyl, alkyl, acyl eller hydroxymethyl(methyloxy)methyl.

Med hensyn til en anden udformning er opfindelseskomponenterne a) og b) af det udvalgte fra galactomannan, cel-  
20 lulosederivater, citanderivater og citosanderivater. I sådanne kompositioner er komponenterne a) og b) passende udvalgt fra galactomannan, hydroxyethylcellulose og carb-oxymethylcellulose. Komponenterne a) og b) er især ud-  
valgt fra galactomannan, såsom Guargummi og Locust bønne-  
25 gummi.

Med hensyn til karakteren af komponenterne a) og b) som vedrører deres opløselighed i vand af en bestemt tem-  
peratur, sådanne temperaturer er ikke kritiske som ved  
30 dets niveau, men består af en afgrænsende linie mellem to komponenter med hensyn til opløselighed i vand. Imidler-  
tid, for normal brug af komponenterne ved nærværende op-  
findelse er det normalt omgivelsernes temperatur, det  
praktiske temperaturområde vil være fra omkring 30 til  
35 omkring 50 °C, skønt det stadig ikke er nogle begrænsede

områder. Ved normal stuetemperatur vil en praktisk afgrænsende temperatur være omkring 40 °C.

5 Det er vigtigt at lægge mærke til at processen ved nærværende opfindelse i praksis udnytter resultatet af en fast film, hvori polysaccharid er nærværende i en i det væsentlige amorph tilstand.

10 Nærværende opfindelse er især passende til brug med hensyn til fjernelse af ikke-dækkende uønskede forureninger, såsom graffiti eller forureninger med forskellige typer påsmøring, og især af typen med blæk eller maling, især ved lakbaserede typer, eller nedfald fra omgivelserne såsom sod, støv etc. Strukturen af overfladen, som skal be-  
15 handles, kan variere mellem blanke overflader, såsom glas eller metal, til højt porøse overflader, såsom beton eller mørteloverflader. Når man bruger dem på porøs overflade, hvor rensningen normalt er reelt umulig, vil opfindelsen gøre det betydeligt lettere at fjerne forure-  
20 ninger derfra og man kan sige det faktum, at opfindelsen er den første praktiske løsning på at løse problemet ved at fjerne sådanne forureninger.

Opfindelsen vil i det følgende blive yderligere beskrevet  
25 ved specifikke eksempler.

#### EKSEMPEL 1

30 Dette eksempel illustrerer brugen af opfindelsen til at fjerne uønsket smøring eller graffiti fra en betonvæg. I eksemplet er der brugt en vandig polysaccharidopløsning indeholdende omkring 1% (vægt) af en blanding af 20% (vægt) af Guargummi og 80% (vægt) af Locustbønnegummi. Locustbønnegummi er solgt af Sigma Chemical Corpo-  
35 ration, St. Louis, USA og er en galactomannan polysaccharid med oprindelse fra frøene fra Seratonia siliqua.

Guargummi, som er blevet brugt, er solgt af samme virksomhed.

5 Opløsningen som ovenfor beskrevet er anvendt på betonvæggen i tre lag i en kvantitet på omkring 1 liter pr. m<sup>2</sup>. Efter hver påsmøring af et lag havde laget tid til at tørre. Efter tørring af det sidste lag er den underliggende betonvæg fuld visibel på grund af, at filmen er

10

Den beskyttede væg var så påsprøjtet med et lakmaling ved forskellige mærker inkluderende både en tokomponentlak og en trekomponentlak. Andre dele af væggen var udsat for påsmøring hvor man brugte en vandopløselig filtpen. Efter 15 ter adskillige dages tørring kunne den forurenede væg let blive rensed ved, at man skrubbete med vand eller brugte en højtryksdyse. Varmt vand ved hævet temperatur ville gøre det lettere at rense. Efter tørring kunne ingen forurening ses på betonvæggen.

20

#### EKSEMPEL 2

Eksperimentet af eksempel 1 er gentaget, hvor man bruger Guargummi i en 1% (vægt)vandig opløsning og tilsvarende 25 resultater var opnået.

#### EKSEMPEL 3

30 Eksperimentet fra eksempel 1 er gentaget idet man bruger en opløsning af Locustbønnegummi (1% vægt), lignende resultater var blevet opnået.

#### EKSEMPEL 4

35 Eksempel 1 er gentaget ved at anvende en polysaccharidopløsning på en murstensvæg. Lignende resultater opnået.

EKSEMPEL 5

Eksempel 2 er gentaget brugende galvaniseret stål som prøveoverflade. Det samme brugbare resultat er opnået.

5

EKSEMPEL 6

Eksempel 1 er gentaget brugende en opløsning af kartoffelstivelse (Sigma) i en koncentration på omkring 2% (vægt). Lignende resultater er opnået.

10

EKSEMPEL 7

Eksempel 1 er gentaget brugende chitosan (Sigma) som en 1% (vægt)opløsning i en 0,5 N AcOH. I det væsentlige samme resultat er opnået.

15

EKSEMPEL 8

Eksempel 1 er gentaget brugende hydroxyethylcellulose (cellulose WP-40) som et polysaccharid. Lignende resultater er opnået.

20

EKSEMPEL 9

Eksempel 1 er gentaget brugende naturlig dextrans (Pharmacia, Sverige) som en 5% (vægt) opløsning. I det væsentlige tilsvarende resultater er opnået.

25

EKSEMPEL 10

Eksempel 1 er gentaget brugende xanthangummi (Sigma) som en vandig opløsning med 1% (vægt). Lignende resultater er opnået.

30

35

EKSEMPEL 11

Eksempel 1 er gentaget brugende Pollulan (Sigma) som 1%  
(vægt) vandig opløsning. I det væsentlige tilsvarende re-  
5 sultater er opnået.

EKSEMPEL 12

Eksempel 1 er gentaget brugende Pectin (Sigma) i en kon-  
10 centration på 2% (vægt) vandig opløsning. Lignende resul-  
tater er opnået.

## P a t e n t k r a v :

-----

1. En fremgangsmåde der gør det lettere at fjerne uønske-  
5 de forureninger fra en overflade, k e n d e t e g n e t  
ved, at den omfatter trinnene:

a) at påføre en opløsning indeholdende polysaccharid og  
et opløsningsmiddel derfor på nævnte overflade før den  
10 udsættes for at blive forurennet, idet nævnte polysaccha-  
rid skal være i stand til at danne en genopløselig eller  
opsvulmelig fast film efter tørring;

b) at tillade den påførte opløsning at tørre til at danne  
15 en fast film på nævnte overflade;

c) at behandle den overtrukkede overflade med en væske  
der er i stand til at genopløse filmen eller frembringe  
en opsvulmning deraf; og  
20

d) at fjerne uønskede forureninger ved at fjerne det op-  
løste eller opsvulmede overfladelag af filmen.

2. En fremgangsmåde til at gøre det lettere at fjerne  
25 uønskede forureninger fra en overflade, k e n d e t e g -  
n e t ved, at den omfatter trinnene:

a) at påføre en prædannet polysaccharidfilm på den nævnte  
overflade, hvilken film er i stand til at opløses eller  
30 opsvulme, når den er i kontakt med en væske der består af  
et opløsningsmiddel for nævnte polysaccharid;

b) at behandle den overtrukkede overflade med en væske,  
der er i stand til at genopløse filmen eller frembringe  
35 en opsvulmning deraf; og

c) at fjerne de uønskede forureninger ved at fjerne det opløste eller opsvulmede overfladelag af filmen.

3. En fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e -  
5 t e g n e t ved, at under fjernelsestrinnene (d og c, henholdsvis) vil nævnte fjernelse frembringes ved spulning, børstning, fejning, skrubning, vaskning eller lignende.
- 10 4. En fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e - t e g n e t ved, at nævnte opløsning er en vandig opløsning.
- 15 5. En fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at der er brugt et polysaccharid, som har en molekylvægt på i det mindste omkring 1000.
- 20 6. En fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningen indeholder op til 25% (vægt) af polysaccharidet.
- 25 7. En fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningen indeholder op til 10% (vægt) af polysaccharidet.
- 30 8. En fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at polysaccharidet er udvalgt fra en gruppe bestående af: cellulose og derivater deraf, stivelse og derivater deraf, plantegummier, kapselformede mikrobielle polysaccharider, pectiner, inulin, og algale polysaccharider.
- 35 9. En fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav k e n d e t e g n e t ved, at det gøres lettere at fjerne graffiti og uønskede forureninger på en overflade.

10. En fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 8,  
k e n d e t e g n e t ved, at det gøres lettere at fjerne  
uønskede forureninger i form af omgivelsernes udskillelse  
5 på overfladen.