


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B09C 1/02</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/47638</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02340</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. April 1998 (21.04.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 16 953.8 22. April 1997 (22.04.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Postfach 1913, D-52425 Jülich (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BONKHOFF, Karin [DE/DE]; Alfonsstrasse 14, D-52070 Aachen (DE). DIERKES, Frank [DE/DE]; Schillerstrasse 41, D-40237 Düsseldorf (DE). HAEGEL, Franz-Hubert [DE/DE]; Rurstrasse 28, D-52349 Düren (DE). MÖNIG, Kirsten [DE/DE]; Franz-Esser-Strasse 50, D-51379 Leverkusen (DE). SUBKLEW, Günter [DE/DE]; Rehmannstrasse 24, D-52134 Herzogenrath (DE).</p> <p>(74) Anwalt: PIELKEN, Petra; Mauerkircherstrasse 170, D-81925 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, HU, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR <i>IN SITU</i> SOIL CLEAN-UP, AND THE MICROEMULSION REQUESTED FOR THAT PURPOSE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR <i>IN SITU</i> BODENSANIERUNG UND DAFÜR GEEIGNETE MIKROEMULSION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>In order to clean up <i>in situ</i> a soil contaminated by pollutants, a method is suggested which can only be implemented in a temperature range of 0 °C to 20 °C, and which consists in extracting the pollutant from the soil by means of a microemulsion containing as oil components one or more triglycerides, ether oils and/or solid acid esters and one or more anionic multichained surface-active agents. Also disclosed is a microemulsion to be used for implementing the inventive method.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Für die <i>in situ</i> Bodensanierung von mit Schadstoff kontaminiertem Boden wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein bei Temperaturen von 0 °C bis 20 °C durchführbares Verfahren bereitgestellt, bei dem der Schadstoff aus dem Boden mittels einer Mikroemulsion, die als Ölkomponente ein oder mehrere Triglyceride, ätherische Öle und/oder Fettsäureester und ein oder mehrere verzweigte und/oder mehrkettige anionische Tenside enthält, extrahiert wird. Desweiteren wird eine im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Mikroemulsion bereitgestellt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur *in situ* Bodensanierung und dafür geeignete Mikroemulsion

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur *in situ* Bodensanierung gemäß den
5 Ansprüchen 1 bis 16 sowie eine in diesem Verfahren einsetzbare Mikroemulsion nach
Anspruch 17 bis 26.

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, optisch isotrope Dispersionen von
zwei oder mehreren nicht mischbaren Flüssigkeiten, Flüssigkeitsgemischen oder
10 Lösungen, die durch mindestens eine dritte amphiphile Komponente stabilisiert
werden.

Die meisten natürlichen und technischen Mikroemulsionen bestehen aus Wasser und
Öl oder Fett als nicht mischbare Phasen. Solche Mikroemulsionen können durch
15 Moleküle, die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften besitzen, wie
beispielsweise Tenside, stabilisiert werden. In Abhängigkeit von Zusammensetzung
und Verhältnis der Phasen bestehen drei Möglichkeiten der Verteilung: Ist Wasser die
äußere und Öl die innere Phase, liegt eine O/W-Mikroemulsion vor, deren
Grundcharakter durch das Wasser geprägt ist. Ist Öl die äußere und Wasser die innere
20 Phase, liegt eine W/O-Mikroemulsion vor, wobei hier der Grundcharakter vom Öl
bestimmt wird. Bei bikontinuierlichen Mikroemulsionen sind beide mischbaren
Flüssigkeiten nicht als diskrete Tropfen, sondern kontinuierlich verteilt.

Verbreitete technische Anwendungen umfassen den Einsatz von Mikroemulsionen als
25 Lösungsmittel für chemische Reaktionen, als Formulierung im medizinischen Bereich,
in der Pharmazie und Kosmetik sowie als Extraktionsmittel, beispielsweise zur
Eliminierung von Schadstoffen aus Böden.

Zur in-situ-Sanierung schadstoffbelasteter Böden werden nach dem Stand der Technik
30 tensidhaltige Lösungen eingesetzt (vgl. z.B. Visser, J. et al.: Surfactants in the

Mobilization of Pollutants, in: Contaminated Soil '95, Vol. II, eds.: van den Brink, W.J. et al., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995, 1373-1374; Rosenstock, F. et al.: Process of Treating Contaminated Soils, US-Patent Nr. 5,223,147; Schäfer, G. et al.: Reinigung eines mit Dieselöl kontaminierten künstlichen Aquifers unter Einsatz von Tensiden, in: In-situ Technologie zur Grundwasser- und Altlastensanierung, Kurzfassung zum VEGAS-Workshop & BMBF/PWAB-Seminar; Hrsg.: Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, Stuttgart 1996, 19-20). Auch wurde für die Eliminierung sehr schwer wasserlöslicher Schadstoffe, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die Verwendung von Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen mit geringen Ölgehalten (< 1%) vorgeschlagen. (vgl. z.B. Bonkhoff, K. et al.: Extraktion von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus belasteten Böden, in: Fremstoffe in Böden - Akkumulation, Bioverfügbarkeit, Bewertungsansätze, Hrsg.: Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen AGF, Bonn 1994, 34-36; Bonkhoff, K. et al.: Extraktion von PAK aus belasteten Böden, in: Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie 1995, 48 (2), 63-64; Bonkhoff et al.: Basic investigations for in situ-soil remediation with O/W microemulsions, in: Contaminated Soil '95, Vol. II, eds.: van den Brink, W.J. et al., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1995, 959-967; Bonkhoff, K. et al.: Bodensanierung mit Mikroemulsion - von der Extraktion bis zur mikrobiellen Nachsorge, in: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung, Hrsg.: SFB 193: Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer, Technische Universität Berlin, Berlin 1996). Desweiteren ist aus WO 94/04289 ein Sanierungsverfahren bekannt, bei dem aus dem Feinkorn von Feststoffen die organischen Schadstoffe mittels einer Mikroemulsion extrahiert werden.

Der Einsatz von Mikroemulsionen für alle oben genannten Verwendungen hat allerdings den Nachteil, daß bei geringen Temperaturen die Stabilität der

Mikroemulsion häufig beeinträchtigt ist: So geht eine Mikroemulsion bei Temperaturen $\leq 20^{\circ}\text{C}$ in Flüssigkristalle über und ist dann für die genannten
5 Anwendungen nicht mehr geeignet.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur in situ Bodensanierung bereitzustellen, bei dem der Schadstoff aus dem Boden mittels einer Mikroemulsion extrahiert wird, ohne daß die Mikroemulsion in Flüssigkristalle
10 übergeht und die daher bei Temperaturen von 0°C bis 20°C einsetzbar ist. Es ist ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung, entsprechende Mikroemulsionen bereitzustellen.

Die oben genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur in situ Sanierung von mit Schadstoff kontaminierten Boden bei Temperaturen von 0°C bis
15 20°C , vorzugsweise ab etwa 10°C , gelöst, bei dem der Schadstoff aus dem Boden mittels einer Mikroemulsion extrahiert wird, die als Ölkomponente ein oder mehrere Triglyceride, ätherische Öle und/oder Fettsäureester und ein oder mehrere verzweigte und/oder mehrkettige anionische Tenside enthält. Es wurde überraschenderweise
20 gefunden, daß derartige Mikroemulsionen bei den genannten niedrigen Temperaturen für die Bodensanierung einsetzbar sind, da eine Flüssigkristallbildung unterbleibt. Darüber hinaus wurde gefunden, daß bei Verwendung der genannten Mikroemulsion für die in situ Bodensanierung die Extraktionsleistung bzw. die Schadstoffeliminierung gegenüber herkömmlichen Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen deutlich verbessert ist, insbesondere, wenn die Mikroemulsion hohe Ölanteile (≥ 5 Gew.-%), vorzugsweise
25 an Rapsmethylester (RME), enthält.

Vorzugsweise kommt ein anionisches Tensid mit mehreren und/oder verzweigten Alkylketten zum Einsatz, insbesondere Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester (Aerosol OT, AOT) bzw. das entsprechende Natriumsalz (vgl. auch Fig. 5, obere
30 Formel). Weitere anionische Tenside, die prinzipiell auch geeignet sind, sind

Alkylbenzolsulfonat oder Dialkylphosphat.

5 Für das erfindungsgemäße Verfahren enthält die Mikroemulsion desweiteren insbesondere noch eine oder mehrere verzweigte und/oder mehrkettige grenzflächenaktive Komponenten, vorzugsweise ein weiteres Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid. Die Zugabe eines nichtionisches Tensids hat vor allem den Vorteil, daß die unlöslichen Calcium- und/oder Magnesiumsalze der anionischen Tenside in Lösung gehalten werden. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise 10 solche mit verzweigten Ketten, wie insbesondere Polyethylenglykol-trimethylnonylether (Tergitol TMN6, vgl. auch Fig. 5, mittlere Formel), eingesetzt, da hierdurch die Flüssigkristallbildung weiter eingeschränkt wird. Bei Zugabe eines nichtionischen Tensids sollte das Mengenverhältnis von anionischem und 15 nichtionischem Tensid so gewählt sein, daß das Phasenverhalten dem eines anionischen Tensids entspricht: Ternäre Gemische aus Wasser, Öl und nichtionischen Tensiden, die zur Mikroemulsionsbildung in der Lage sind, zeigen grundsätzlich bei hohen Temperaturen ein Zweiphasengebiet, in dem das Tensid sich bevorzugt im Öl löst ($\overline{2\phi}$) und bei tiefen Temperaturen ein Zweiphasengebiet ($\underline{2\phi}$), bei dem es sich im wesentlichen in der unteren wäßrigen Phase anreichert. Dazwischen kann ein 20 Dreiphasengebiet (3ϕ) oder ein Einphasengebiet (1ϕ), d.h. eine Mikroemulsion, auftreten. Ein solches Diagramm für eines der in den Ausführungsbeispielen genannten Tenside (Tergitol TMN6) zeigt Fig. 1. Tergitol TMN6 ist eine 90%ige wäßrige Lösung des Wirkstoffs Trimethylnonylhexaethylenglykol. Die 25 Konzentrationsangaben für dieses Tensid beziehen sich auf den Wirkstoffgehalt. Der Wassergehalt wurde bei der Zusammensetzung der Mikroemulsion berücksichtigt. Bei anionischen Tensiden ist das Verhalten bezüglich der Zweiphasengebiete genau umgekehrt: Anionische Tenside lösen sich bei hohen Temperaturen bevorzugt in der Wasserphase. Die Figuren 2 bis 4 zeigen ein solches Verhalten, wobei für das System

Wasser, Rapsmethylester/AOT (Fig. 2) das Zweiphasengebiet ($\overline{2\phi}$) unterhalb des Beobachtungsbereiches liegt.

5

Die Maßnahme, das Mengenverhältnis von anionischem Tensid und nichtionischem Tensid so zu wählen, daß das Phasenverhalten dem eines anionischen Tensids entspricht, ermöglicht eine Spaltung der Mikroemulsion durch Temperaturerhöhung in der Weise, daß das Tensid überwiegend in der wäßrigen Phase verbleibt, während hydrophobe Verbindungen, insbesondere hydrophobe Schadstoffe, mit der Ölphase abgetrennt werden können.

Bereits in einer Mikroemulsion aus beispielsweise 20% AOT sowie jeweils 40% Wasser und 40% Rapsmethylester (RME) findet die Flüssigkristallbildung erst unterhalb von 20°C statt (vgl. z.B. Fig. 2). Jedoch erstrecken sich die Flüssigkristalle für niedrigere Tensidkonzentrationen über den gesamten Bereich von 0°C bis 70°C. Die Flüssigkristallbildung läßt sich durch Zugabe eines verzweigten nichtionischen Tensids (wie beispielsweise Tergitol TMN6), welches das anionische Tensid z.B. zu 27% ersetzen kann, eines Elektrolyten (wie 0,25% CaCl₂ im zugegebenen Wasser) und einer weiteren mehrkettigen und stark verzweigten grenzflächenaktiven Komponente (wie 3% Rizinusölethoxylat statt anionischem Tensid, wobei Rizinusölethoxylat ein Tensid, d.h. zur Mizellenbildung fähig, sein kann, aber nicht notwendigerweise sein muß) für den Bereich von 0°C bis 80°C und Gesamttensidkonzentrationen von 0 bis 15% vollständig unterdrücken (vgl. z.B. Fig.3). Eine teilweise Unterdrückung, die für die in situ Bodensanierung grundsätzlich ausreichend ist, wird auch bereits durch beispielsweise Tergitol TMN6 allein für den Gesamttensidgehalt $\gamma = 8$ bis 9% erreicht (vgl. z.B. Fig. 4).

Insgesamt sollte in der Mikroemulsion der Gesamttensidanteil vorzugsweise ≤ 30 Gew.-% betragen.

30

Die Formel von Rizinusöl ist in Fig. 5 als untere Formel gezeigt.

5 Die im erfindungsgemäßen Bodensanierungsverfahren zum Einsatz kommenden Mikroemulsionen enthalten ein oder mehrere Ölkomponenten, nämlich Triglyceride, ätherische Öle und/oder Fettsäureester. Der Einsatz dieser Ölkomponenten hat in Hinblick auf die Bodensanierung den Vorteil, daß diese Öle biologisch und toxikologisch unbedenklich sind. Vorzugsweise wird Rapsmethylester verwendet, da
10 dieses Produkt als Biodiesel zu einem günstigen Preis in großen Mengen verfügbar ist.

Der Ölanteil beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere ≥ 15 Gew.-%. Ein derart hoher Ölanteil hat den Vorteil, daß hydrophobe Verbindungen in hohen Konzentrationen solubilisiert werden können. Als weitere, nicht mischbare
15 Komponente kommt Wasser zum Einsatz; es ist jedoch auch die Verwendung anderer, nicht mit den Ölen mischbarer Flüssigkeiten, wie Glycerin oder Glykol, möglich. Vorzugsweise ist die Mikroemulsion bikontinuierlich.

Bei Einsatz der oben genannten Mikroemulsionen im erfindungsgemäßen Verfahren
20 als Extraktionsmittel für in Böden enthaltene Schadstoffe ergibt sich häufig das Problem, daß, falls die Mikroemulsion ein anionisches Tensid enthält, dieses in der Regel eine geringe Toleranz gegenüber den im Boden enthaltenen Calciumionen aufweist, d.h. es erfolgt eine Ausfällung unlöslicher Calciumsalze. Für das erfindungsgemäße Bodensanierungsverfahren werden daher der Mikroemulsion
25 vorzugsweise ein oder mehrere Elektrolyte zugegeben, insbesondere Calciumsalze. Damit wird eine hohe Toleranz gegenüber dem im Boden vorhandenen Calcium erreicht. Dafür wird als Calciumsalz beispielsweise Calciumchlorid zugesetzt, und zwar in einer Konzentration, die deutlich über den natürlicherweise im Grundwasser vorhandenen Werten liegt: Ein Wasser mit 500 mg/l CaCl_2 weist bereits eine sehr
30 hohe Härte von 25°dH auf. Der Mikroemulsion wird vorzugsweise eine 4- bis 20-

fache Menge, insbesondere eine 5-fache Menge an Calciumchlorid zugesetzt.

5 Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ebenfalls eine im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Mikroemulsion bereitgestellt, die als Ölkomponente ein oder mehrere Triglyceride oder Fettsäureester in Anteilen ≥ 5 Gew.-% und unterhalb 50 Gew.-%, ein oder mehrere verzweigte und/oder mehrkettige anionische Tenside und ein oder mehrere verzweigte und/oder mehrkettige nichtionische Tenside mit einem
10 Gesamttensidgehalt ≤ 30 Gew.-% enthält. Der Wassergehalt beträgt vorzugsweise mindestens 35 Gew.-% und der Gesamttensidgehalt vorzugsweise ≤ 15 Gew.-%. Desweiteren kann in die erfindungsgemäße Mikroemulsion als verzweigtes mehrkettiges nichtionisches Tensid ein Rizinusölethoxylat, insbesondere Arlacel 989, eingesetzt werden. Als nichtionisches Tensid enthält die erfindungsgemäße
15 Mikroemulsion vorzugsweise Trimethylnonylhexaethylenglykol und als anionisches Tensid insbesondere Bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat. Als Fettsäureester kommt vorzugsweise Rapsmethylester zum Einsatz. Zusätzlich können - insbesondere für die Bodensanierung (siehe oben) - ein oder mehrere Elektrolyte, vorzugsweise ein Calcium- und/oder Magnesiumsalz, enthalten sein.

20

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Ausführungsbeispiele

25

1. Herstellung unterschiedlicher Mikroemulsionen

1.1. 30 Gew.-% des anionischen Tensids Aerosol OT, AOT, wurden in 35 Gew.-% RME gelöst. Anschließend wurden 35% Wasser zugegeben. Das Phasenverhalten des
30 Systems Wasser/RME/AOT ist in Fig. 2 dargestellt. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, erhält

man für einen Gesamttensidgehalt $\gamma = 30\%$ oberhalb von 10°C bis 70°C eine Mikroemulsion (1 ϕ).

5

1.2. 6,3 Gew.-% des zweikettigen verzweigten anionischen Tensids AOT und 2,7 Gew.-% des verzweigten nichtionischen Tensids Tergitol TMN6 wurden in 46 Gew.-% Rapsmethylester gelöst. Anschließend wurden 46 Gew.-% einer 0,25-Gew.-%igen wäßrigen Lösung von CaCl_2 zugegeben.

10

Das Phasenverhalten des Systems 0,25% wäßrige CaCl_2 -Lösung/RME/(AOT/Tergitol TMN6 7:3) ist in Fig. 4 dargestellt. Wie aus Fig. 4 hervorgeht, wurden zwischen 10 und 80°C und für $\gamma = 9\%$ keine Flüssigkristalle gefunden. Somit ist das System des Beispiels 1.2. mit $\gamma = 9\%$ in diesem Temperaturbereich einphasig.

15

1.3. Zur Erweiterung des Bereiches der einphasigen Mikroemulsion gemäß Beispiel 1.2. durch Unterdrückung der Flüssigkristalle wurden 10% des TMN6 durch das Rizinusölethoxylat Arlacel 989 ersetzt. Die Mischung enthielt entsprechend:

20 6,3 Gew.-% AOT, 2,43 Gew.-% Tergitol TMN6 und 0,27 Gew.-% Arlacel 989, wobei alle Komponenten wie in Beispiel 1.2. in 46 Gew.-% Rapsmethylester gelöst waren. Dem Gemisch wurde, wie oben für Beispiel 1.2. erwähnt, ebenfalls 46 Gew.-% einer 0,25-Gew.-%igen wässrigen Lösung von CaCl_2 zugegeben.

25 Das Phasenverhalten des Systems 0,25% wäßrige CaCl_2 -Lösung/RME/(AOT/Tergitol TMN6 7:2,7:0,3) ist in Fig. 3 dargestellt. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, wurden zwischen 10 und 80°C und $\gamma = 9$ bis 25% keine Flüssigkristalle gefunden. Somit ist auch das System des Beispiels 1.3. mit $\gamma = 9\%$ in diesem Temperaturbereich einphasig.

30

1.4. 7 Gew.-% AOT, 2,7 Gew.-% Tergitol TMN6 und 0,3 Gew.-% Emulan EL wurden in 45 Gew.-% Rapsmethylester gelöst. Dem Gemisch wurden 45 Gew.-% einer 0,25-Gew.-%igen wäßrigen Lösung von CaCl_2 zugegeben.

Das Phasenverhalten des Systems 0,25% wäßrige CaCl_2 -Lösung/RME/(AOT/Tergitol TMN6/Emulan 7:2,7:0,3) entspricht im wesentlichen dem des Beispiels 1.3 (Fig. 3).

1.5. Aus 42,7 Gew.-% einer 0,25 Gew.-%igen wäßrigen CaCl_2 -Lösung, 45% Rapsmethylester, 9,3 Gew.-% des mehrkettigen anionischen Tensides Leophen RA (BASF AG) und 3 Gew.-% Emulan EL (Rizinusölethoxylat der BASF AG) wurde eine Mikroemulsion hergestellt, mit deren Hilfe ein großskaliger Versuch durchgeführt wurde (siehe Ausführungsbeispiel 3.2). Die Angaben beziehen sich auf die Rohstoffkonzentrationen der technischen Produkte, nicht auf Wirkstoffkonzentrationen. Die Dichte der Mikroemulsion betrug $0,97 \text{ kg dm}^{-3}$.

2. Nachweis der Durchströmbarkeit eines Bodenkörpers mit Mikroemulsionen

Es wurde in einem Säulenversuch die Durchströmbarkeit eines Bodenkörpers mit Mikroemulsionen bestimmt. Die Menge des Bodenmaterials in der Säule (Durchmesser 100 mm, Länge 800 mm, Volumen ca. 6 l) betrug ca. 8 kg. Bei einer angenommenen Porosität von 0,4 wies die Säule ein Porenvolumen von ca. 2,4 l auf. Im unteren Teil der Säule bis zu einem Füllstand von ca. 55 cm wurde eine Mischung aus einem Sand und einer Parabraunerde eingefüllt. Darüber befand sich eine Schicht aus einem PAK-belasteten Boden aus einer Kokerei-Altlast. Der Bodenkörper wurde zuerst mit konstanter Niveauhaltung bei einem hydraulischen Gradienten von 20% von unten mit Wasser gefüllt. Schließlich wurden ca. 6 l Mikroemulsion von unten

infiltriert. Davon wurden am oberen Ende der Säule ca. 1 l wieder ausgetragen. Bei der Bilanz des Flüssigkeitsvolumens ist zu berücksichtigen, daß die apparative Anordnung noch ein Totvolumen (Schläuche, halbkugelige Endkappe der Säule) von ca. 2,5 l besaß. Als Bilanz ergibt sich also insgesamt: 2,5 l Totvolumen, 2,4 l Porenvolumen und 1 l Austrag, woraus sich etwa die genannten 6 l ergeben.

Nach dem Ende des Versuchs, d.h. nach Durchlauf der 6 l, wurde die Flüssigkeit bzw. die Mikroemulsion nach unten aus dem Boden abgelassen. Aus verschiedenen Höhen und Bereichen der Säule wurden Proben entnommen. Die Mikroemulsionskomponenten konnten in allen Bereichen nachgewiesen werden, d.h. trotz der leicht erhöhten Viskosität der Mikroemulsion war eine Durchströmung des gesamten, in der Säule befindlichen Bodenmaterials gegeben. Eine Bildung bevorzugter Kanäle, wie eigentlich aufgrund der erhöhten Viskosität der Mikroemulsion zu erwarten war, konnte nicht beobachtet werden. Dieses Ergebnis zeigt, daß Mikroemulsionen in der angegebenen Zusammensetzung eine gute bzw. ausreichende Fließfähigkeit in einem Bodenkörper erfüllen und daher für die Bodensanierung geeignet sind.

20

3. Schadstoffextraktion

3.1 Mit der Mikroemulsion des Ausführungsbeispiels 1.4 wurde ein mit PCB dotierter Boden aus dem A-Horizont einer Parabraunerde in batch-Versuchen bei 10°C extrahiert. Der Schadstoff (24 mg PCB pro kg Boden) wurde quantitativ extrahiert.

3.2 Mit der Mikroemulsion des Ausführungsbeispiels 1.4 wurde der Boden des Beispiels 3.1 in einer Säule (Länge 100 mm, Durchmesser 20 mm) bei 10°C extrahiert. Die Ausbeute betrug ca. 78 %.

3.3 Die Mikroemulsion des Ausführungsbeispiels 1.5 wurde zur Sanierung eines mit Trichlorethen kontaminierten, künstlichen, sandigen Aquifers eingesetzt. Der Versuch wurde in der großen Rinne der Versuchseinrichtung zur Grundwasser und Altlastensanierung an der Universität Stuttgart durchgeführt. Die Dimensionen des Behälters betragen 6,4 m Länge x 1 m Tiefe x 2,6 m Höhe. Das Gesamtvolumen von 16,6 m³ war zum überwiegenden Teil mit einem gering durchlässigen Sand ($k_f = 1 \cdot 10^{-4}$ m/s) gefüllt. Der vordere Teil der Rinne, der mit Glasfernstern abgeschlossen ist, war mit einem gut durchlässigen Sand ($k_f = 35 \cdot 10^{-4}$ m/s) gefüllt, in den Strukturen geringerer Durchlässigkeit ($k_f = 12 \cdot 10^{-4}$ m/s und $k_f = 3 \cdot 10^{-4}$ m/s) eingebaut waren. In diesen Bereich, der ein Volumen von ca. 6,1 m³ einnahm, wurden vor dem Versuch ca. 30 kg Trichlorethen versickert.

Die Lösungen zum Spülen des Aquifers wurden über 3 Einspeisebrunnen infiltriert. Die Entnahme aus dem Aquifer erfolgte über 4 weitere Brunnen mittels einer Schlauchpumpe. Der Abstand zwischen den Infiltrations- und den Entnahmebrunnen, die wechselweise in einer Reihe angeordnet waren, betrug 0,9 m. Zunächst wurden 2,5 m³ (ca. 1 Porenvolumen) einer 3%-igen Emulan-EL-Lösung eingespeist. Anschließend wurden 5 m³ (ca. 2 Porenvolumina) der Mikroemulsion infiltriert. Danach wurde noch mit 2,5 m³ (ca. 1 Porenvolumen) einer 3%-igen Emulan-EL-Lösung und 3,5 m³ Wasser gespült. Die wesentlichen Ergebnisse des Versuchs lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. In Kontakt mit dem im künstlichen Aquifer vorhandenen Wasser spaltet die Mikroemulsion zunächst in eine öl- und eine tensidhaltige Phase auf. Das überschüssige Öl löst sich jedoch in nachdrängender Mikroemulsion wieder auf. Eine Beeinträchtigung des Fließverhaltens durch die Aufspaltung konnte nicht beobachtet werden.

2. Die Mikroemulsion war aufgrund ihrer hervorragenden Benetzungseigenschaften in der Lage, auch in sehr gering durchlässige Bereiche einzudringen. Deshalb entsprechen die angegebenen, im voraus berechneten 2 Porenvolumina für die Mikroemulsion nicht dem tatsächlichen Wert.
3. Der Schadstoff (Trichlorethen), der eine höhere Dichte als Wasser aufweist (dense non-aqueous phase liquid = DNAPL) wurde aufgrund der geringen Dichte der Mikroemulsion nach oben transportiert. Dieses Ergebnis belegt die inhärente Sicherheit des Verfahrens, die eine Mobilisierung von DNAPL in tiefere Bodenschichten ausschließt.
4. Die maximale Trichlorethenkonzentrationen in den Entnahmebrunnen betragen mehr als 14 g/l.
5. Nach Abschluß des Versuchs wurden Bodenproben aus den zuvor hochbelasteten Bereichen genommen. Demnach wurden mindestens 84% des Schadstoffs entfernt.
6. Für den gesamten Versuch wurde ein Zeitraum von 2 Monaten benötigt.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur *in situ* Sanierung von mit Schadstoff kontaminiertem Boden bei Temperaturen von 0°C bis 20°C, bei dem der Schadstoff aus dem Boden mittels einer Mikroemulsion, die als Ölkomponente ein oder mehrere Triglyceride, ätherische Öle und / oder Fettsäureester und ein oder mehrere verzweigte und / oder mehrkettige anionische Tenside enthält, extrahiert wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Bodensanierung bei Temperaturen ab etwa 10°C durchgeführt wird.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Mikroemulsion als anionisches Tensid Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester enthält.

20

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Mikroemulsion zusätzlich eine oder mehrere verzweigte und / oder mehrkettige grenzflächenaktive Komponente enthält.

25

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zusätzliche grenzflächenaktive Komponente ein Tensid ist.

30

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Tensid ein nichtionisches Tensid ist.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß das nichtionische Tensid Polyethylenglykol-trimethylnonylether ist.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Mengenverhältnis von anionischem und nichtionischem Tensid so
gewählt ist, daß das Phasenverhalten dem eines anionischen Tensids
entspricht.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Mikroemulsion Rizinusölethoxylat enthält.
- 25 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gesamttensidanteil in der Mikroemulsion ≤ 30 Gew.-% beträgt.
- 30 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Mikroemulsion als Fettsäureester Rapsmethylester enthält.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 daß der Gehalt an Triglyceriden, ätherischen Ölen und / oder Fettsäureestern
in der Mikroemulsion 5 bis 80 Gew.-% beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß der Gehalt an Triglyceriden, ätherischen Ölen und / oder Fettsäureestern
 ≥ 15 Gew.-% beträgt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die Mikroemulsion bikontinuierlich ist.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Mikroemulsion ein oder mehrere Elektrolyte enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Mikroemulsion als Elektrolyt ein Calcium- und / oder Magnesiumsalz
enthält.
17. Eine im Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 einsetzbare
Mikroemulsion, die als Ölkomponente ein oder mehrere Triglyceride oder
Fettsäureester in Anteilen ≥ 5 Gew.-% und unterhalb 50 Gew.-%, ein oder

5 mehrere verzweigte und / oder mehrkettige anionische Tenside und ein oder mehrere verzweigte und / oder mehrkettige nichtionische Tenside mit einem Gesamttensidgehalt ≤ 30 Gew.-% enthält.

10 18. Mikroemulsion nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie mindestens 35 Gew.-% Wasser enthält.

19. Mikroemulsion nach Anspruch 17 oder 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich ein oder mehrere Elektrolyte enthält.

15 20. Mikroemulsion nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie als Elektrolyt ein Calcium- und / oder Magnesiumsalz enthält.

20 21. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 17 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gesamttensidgehalt ≤ 15 Gew.-% beträgt.

25 22. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 17 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie als verzweigtes mehrkettiges nichtionisches Tensid ein Rizinusöl-
ethoxylat enthält.

30 23. Mikroemulsion nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie als Rizinusölethoxylat Arlacel 989 und/oder Emulan EL enthält.

24. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 17 bis 23,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

5 daß sie als nichtionisches Tensid Trimethylnonylhexaethylenglykol enthält.

25. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 17 bis 24,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß sie als anionisches Tensid Bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat enthält.

10

26. Mikroemulsion nach einem der Ansprüche 17 bis 25,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß sie als Fettsäureester Rapsmethylester enthält.

15

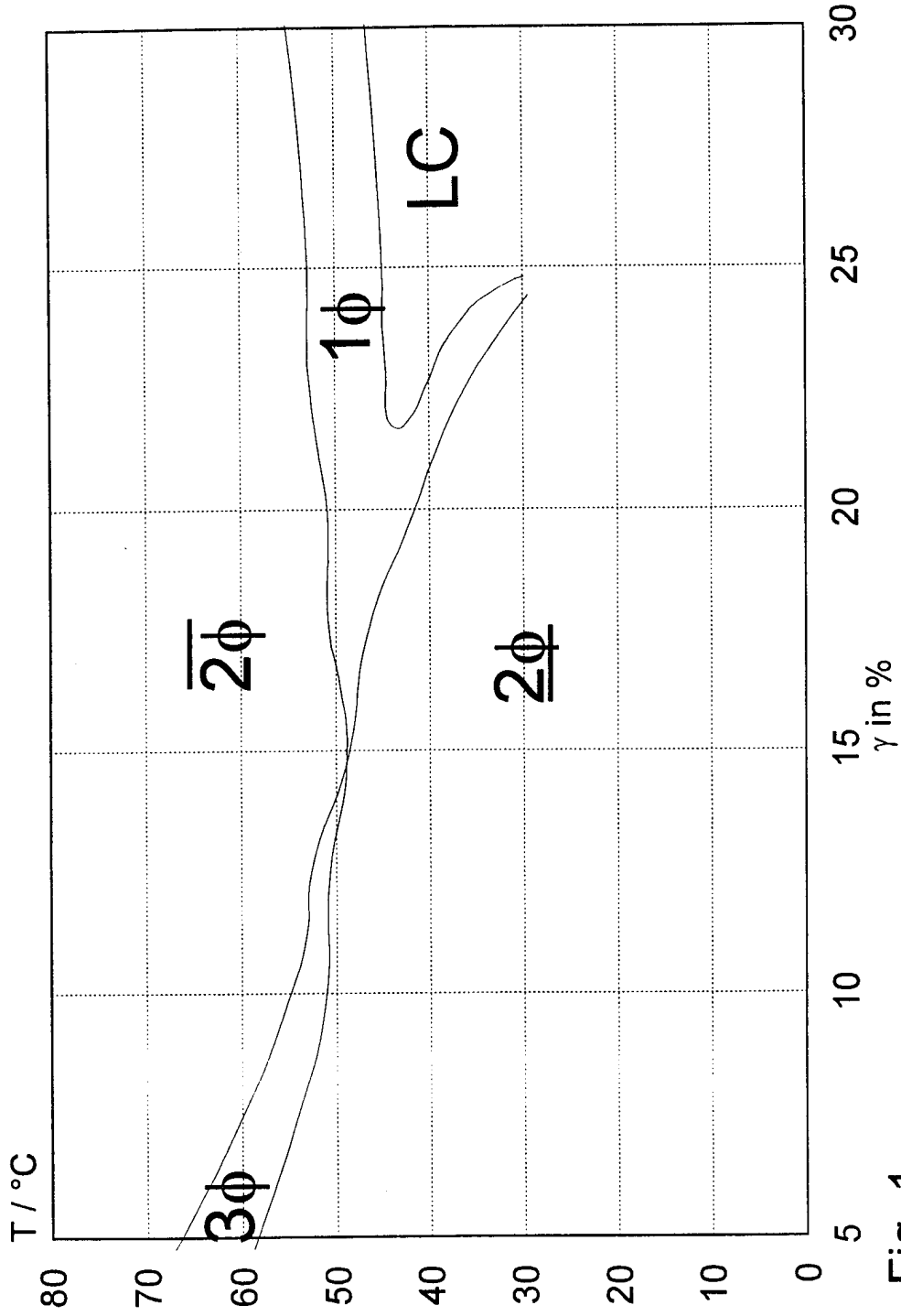


Fig. 1

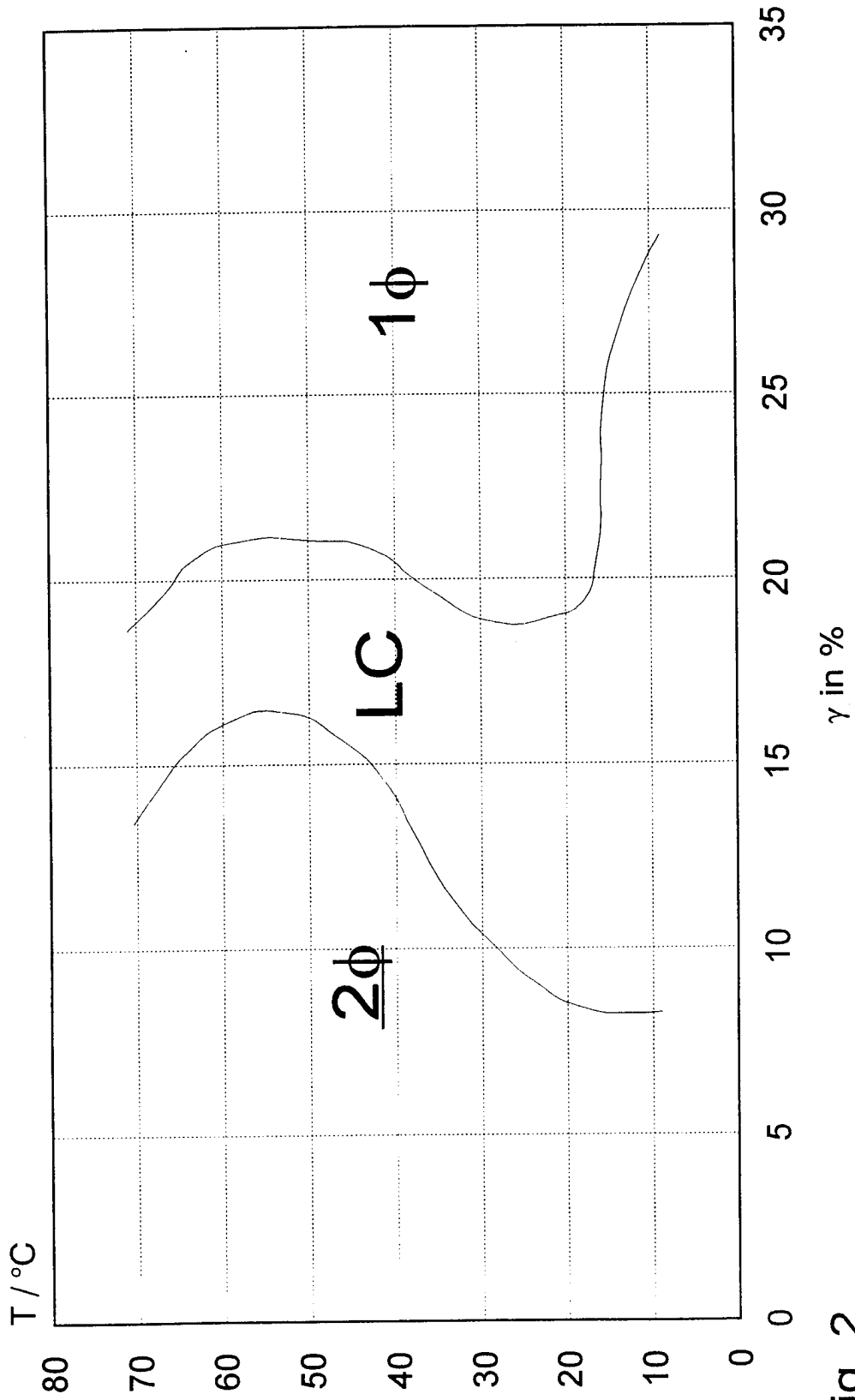


Fig. 2

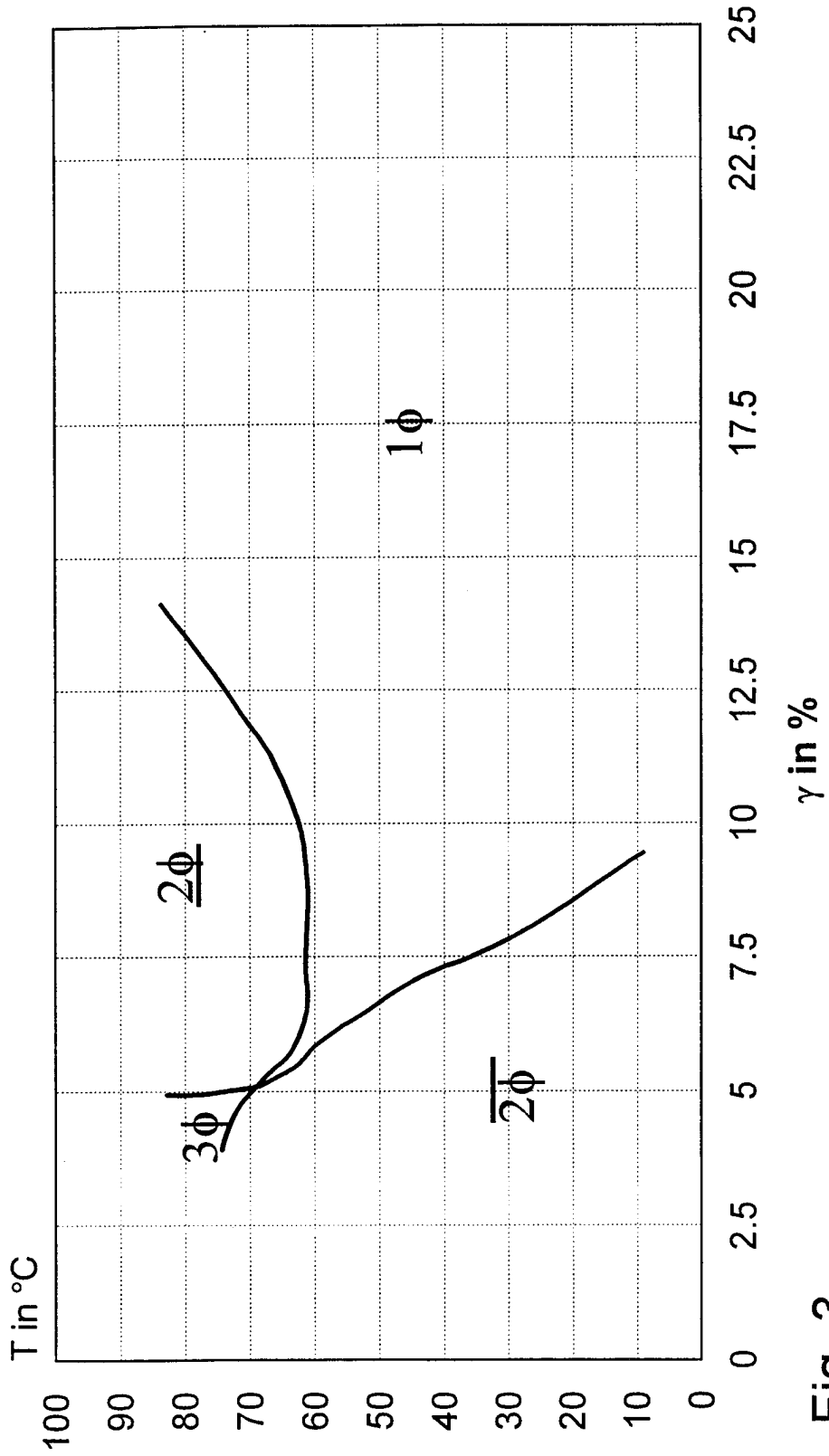


Fig. 3

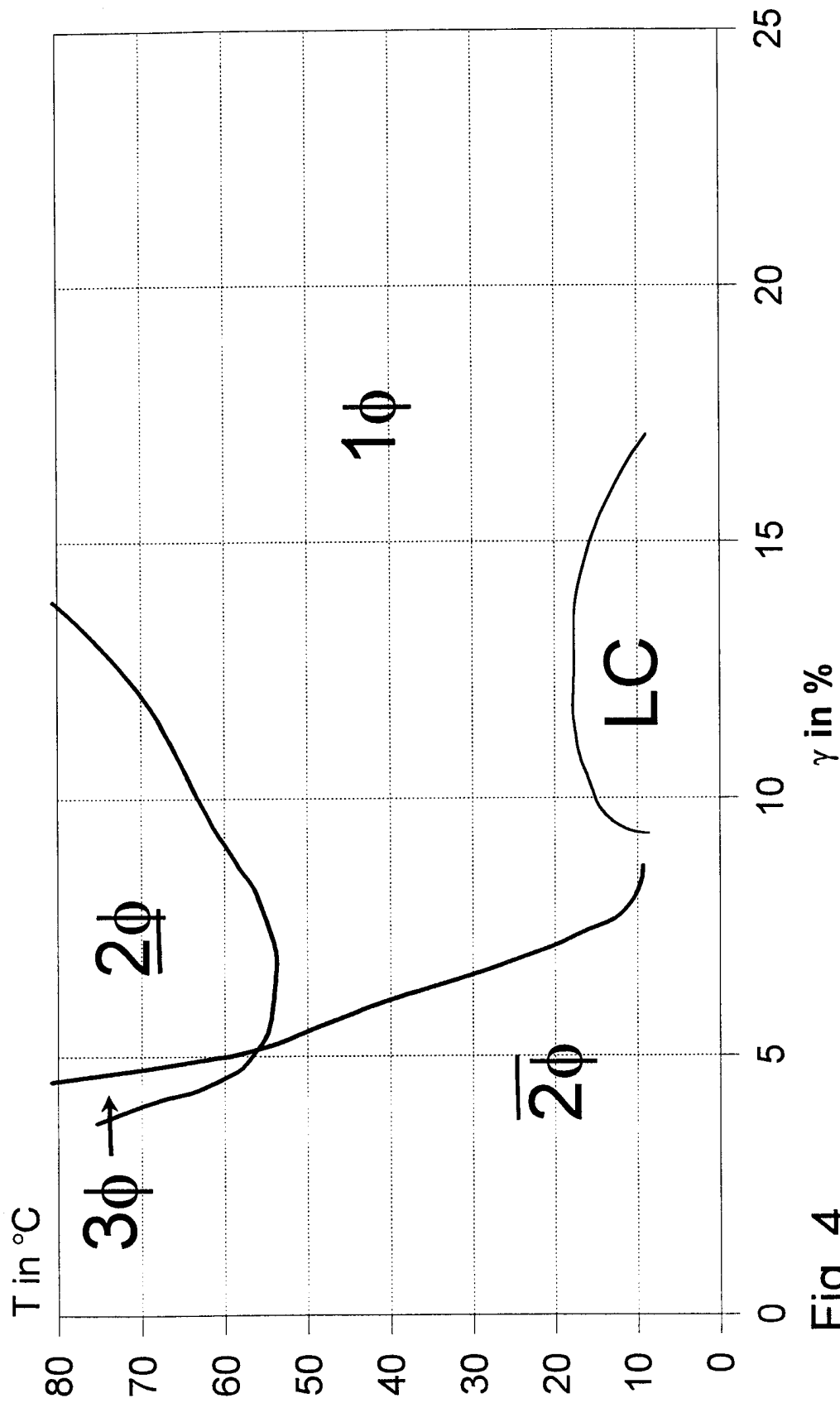
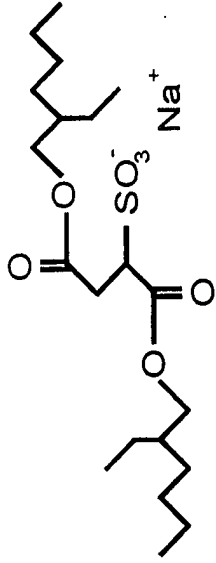


Fig. 4

Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester Natriumsalz
(AOT)

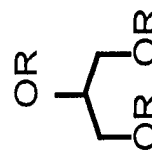


überwiegendes Isomer:
Mittelwert von $j = 6$;



Tergitol[®] TMN 6

Rizinusöl



überwiegend: R =



Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/02340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B09C1/02				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D B09C				
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)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A X A X A	US 5 171 475 A (FREIESLEBEN ERNST R) 15 December 1992 see column 3, line 40 - column 4, line 10 see column 11, line 39 - line 55; claims; table 3 --- WO 94 23012 A (DOW CHEMICAL CO) 13 October 1994 see page 5, line 3 - line 20 see page 8, line 18 - page 13, line 10; claims 1-7; example 14 --- EP 0 418 986 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 27 March 1991 see page 3, line 51 - page 4, line 9; claims 1-14; example 2 --- -/--	1-16 17, 18, 22, 23 1 17-21 17-26		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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. "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"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. "&" document member of the same patent family
"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. "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">4 September 1998</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">15/09/1998</div>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Grittern, A</div>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/02340

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 27 962 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 3 March 1994 cited in the application see column 3, line 11 - column 4, line 2; claim 1	1, 2, 4-6, 11, 17, 26
A	----- RAJPUT V S ET AL: "CLEANING OF EXCAVATED SOIL CONTAMINATED WITH HAZARDOUS ORGANIC COMPOUNDS BY WASHING" WATER ENVIRONMENT RESEARCH, vol. 66, no. 6, 1 September 1994, pages 819-827, XP000444717 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02340

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5171475	A	15-12-1992	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
WO 9423012	A	13-10-1994	AU 6528694 A	24-10-1994
			BR 9405958 A	12-12-1995
			EP 0692021 A	17-01-1996
			JP 8508536 T	10-09-1996
			US 5597792 A	28-01-1997
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
EP 0418986	A	27-03-1991	US 5035826 A	30-07-1991
			AT 145936 T	15-12-1996
			AU 630232 B	22-10-1992
			AU 6304090 A	28-03-1991
			CA 2025956 A	23-03-1991
			DE 69029306 D	16-01-1997
			DE 69029306 T	03-07-1997
			DK 418986 T	26-05-1997
			ES 2097132 T	01-04-1997
			GR 90100712 A, B	20-01-1992
			HU 212246 B	29-04-1996
			JP 3207799 A	11-09-1991
			NO 177908 B	04-09-1995
			PH 27194 A	16-04-1993
			PT 95372 A, B	22-05-1991
			US 5523013 A	04-06-1996
			US 5707957 A	13-01-1998
			US 5723431 A	03-03-1998
			US 5741770 A	21-04-1998
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
DE 4227962	A	03-03-1994	CZ 9500416 A	13-12-1995
			WO 9404289 A	03-03-1994
			DE 59308752 D	13-08-1998
			EP 0656817 A	14-06-1995
			PL 307236 A	15-05-1995
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02340

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B09C1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D B09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 171 475 A (FREIESLEBEN ERNST R) 15. Dezember 1992	1-16
X	siehe Spalte 3, Zeile 40 - Spalte 4, Zeile 10 siehe Spalte 11, Zeile 39 - Zeile 55; Ansprüche; Tabelle 3	17,18, 22,23
A	WO 94 23012 A (DOW CHEMICAL CO) 13. Oktober 1994	1
X	siehe Seite 5, Zeile 3 - Zeile 20 siehe Seite 8, Zeile 18 - Seite 13, Zeile 10; Ansprüche 1-7; Beispiel 14	17-21
A	EP 0 418 986 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 27. März 1991	17-26
	siehe Seite 3, Zeile 51 - Seite 4, Zeile 9; Ansprüche 1-14; Beispiel 2	
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 27 962 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 3. März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 11 - Spalte 4, Zeile 2; Anspruch 1	1,2,4-6, 11,17,26
A	RAJPUT V S ET AL: "CLEANING OF EXCAVATED SOIL CONTAMINATED WITH HAZARDOUS ORGANIC COMPOUNDS BY WASHING" WATER ENVIRONMENT RESEARCH, Bd. 66, Nr. 6, 1. September 1994, Seiten 819-827, XP000444717	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angabe der Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02340

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5171475 A	15-12-1992	KEINE	
WO 9423012 A	13-10-1994	AU 6528694 A BR 9405958 A EP 0692021 A JP 8508536 T US 5597792 A	24-10-1994 12-12-1995 17-01-1996 10-09-1996 28-01-1997
EP 0418986 A	27-03-1991	US 5035826 A AT 145936 T AU 630232 B AU 6304090 A CA 2025956 A DE 69029306 D DE 69029306 T DK 418986 T ES 2097132 T GR 90100712 A, B HU 212246 B JP 3207799 A NO 177908 B PH 27194 A PT 95372 A, B US 5523013 A US 5707957 A US 5723431 A US 5741770 A	30-07-1991 15-12-1996 22-10-1992 28-03-1991 23-03-1991 16-01-1997 03-07-1997 26-05-1997 01-04-1997 20-01-1992 29-04-1996 11-09-1991 04-09-1995 16-04-1993 22-05-1991 04-06-1996 13-01-1998 03-03-1998 21-04-1998
DE 4227962 A	03-03-1994	CZ 9500416 A WO 9404289 A DE 59308752 D EP 0656817 A PL 307236 A	13-12-1995 03-03-1994 13-08-1998 14-06-1995 15-05-1995