

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
01. Februar 2018 (01.02.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/019373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 33/187 (2006.01) C09C 1/30 (2006.01)
C01B 33/193 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/067949

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2016 (27.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: SCHNEIDER, Achim; Mozartstraße 5, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwalt: FRITZ, Helmut et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MODIFIED PRECIPITATED SILICA AND A COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MODIFIZIERTEN FÄLLUNGSKIESELSÄURE UND ZUSAMMENSETZUNG ENTHALTEND DIESE

(57) Abstract: The object of the invention is to provide an economical and also resource-conserving method for the quick and simple production of inexpensive, organically modified silicas, and to provide compositions with high chemical purity containing these silicas. The first part of the object is achieved by providing a method for producing a modified precipitated silica, wherein i) the modification takes place in the reaction mixture, which comprises 1. acid and 2. a compound selected from a precipitated silica and/or $[\text{SiO}_{4/2}]$ starting substances and an organosiliconate as the modifying agent, wherein the modification reaction takes place during or directly after the reaction to produce the precipitated silica, ii) the reaction mixture is subsequently filtered and washed, and iii) the reaction mixture is dried if necessary and wherein an organosiliconate is used as the modifying agent and alkoxysilanes or alkali silicates are used as $[\text{SiO}_{4/2}]$ starting materials. The second part of the object is achieved by providing a composition, characterized in that (a) it contains at least 95 wt% precipitated silica, (b) the carbon content is at least 0.5 wt%, (c) the combined sodium and potassium content is at most 5000 ppm, and (d) the sulfur content is at most 2500 ppm. The compositions according to the invention can be used as a reinforcing filler in cross-linkable silicone rubber compounds, as antiblocking agents, in toners or developers.

(57) Zusammenfassung: Aufgabe der Erfindung ist es, ein wirtschaftliches und darüber hinaus ressourcenschonend arbeitendes Verfahren für die schnelle und einfache Herstellung von kostengünstigen, organisch modifizierten Kieselsäuren, sowie Zusammensetzungen mit hoher chemischer Reinheit enthaltend diese Kieselsäuren zur Verfügung zu stellen. Der erste Teil der Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer modifizierten Fällungskieselsäure, wobei i) die Modifizierung in der Reaktionsmischung, die 1. Säure und 2. eine Verbindung ausgewählt aus einer Fällungskieselsäure und/oder $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe und ein Organosiliconat als Modifizierungsmittel umfasst, erfolgt, wobei die Modifizierungsreaktion während oder unmittelbar nach der Herstellreaktion der Fällungskieselsäure erfolgt, ii) die Reaktionsmischung anschließend gefiltert und gewaschen wird und iii) die Reaktionsmischung gegebenenfalls getrocknet wird und wobei als Modifizierungsmittel ein Organosiliconat verwendet wird und wobei als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe Alkoxysilane oder Alkalisilicate eingesetzt werden. Der zweite Teil der Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung einer Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass (a) sie mindestens 95 Gew.-% Fällungskieselsäure enthält, (b) der Gehalt an Kohlenstoff mindestens 0,5 Gew.-% beträgt, (c) der Gehalt an Natrium und Kalium zusammen höchstens 5000 ppm beträgt und (d) der Gehalt an Schwefel höchstens 2500 ppm beträgt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als verstärkender Füllstoff in vernetzbaren Siliconkautschukmassen, als Antiblockmittel, in Tonern oder Entwicklern verwendet werden.



WO 2018/019373 A1

Verfahren zur Herstellung einer modifizierten Fällungskieselsäure und Zusammensetzung enthaltend diese

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer modifizierten Fällungskieselsäure, wobei i) die Modifizierung in der Reaktionsmischung, die 1. Säure und 2. eine Verbindung ausgewählt aus einer Fällungskieselsäure und/oder $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen und 3. ein Organosiliconat als Modifizierungsmittel umfasst, erfolgt, wobei die Modifizierungsreaktion während oder unmittelbar nach der Herstellreaktion der Fällungskieselsäure erfolgt, ii) die Reaktionsmischung anschließend gefiltert und gewaschen wird und iii) die Reaktionsmischung gegebenenfalls getrocknet wird und wobei als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe Alkoxysilane oder Alkalisilicate eingesetzt werden.

Bei Fällungskieselsäuren handelt es sich um Oxide des Siliciums (SiO_2), die großtechnisch über Fällungsprozesse hergestellt und in einem breiten Anwendungsfeld eingesetzt werden. Aufgrund ihrer strukturellen Beschaffenheit und der damit verbundenen Verstärkungswirkung stellen sie einen elementaren Bestandteil sowohl von organischen Kautschuken, z.B. für den Einsatz in Reifen, als auch in Siliconkautschuken oder anderen polymeren Materialien dar. Nach der notwendigen Vernetzungstemperatur unterscheidet man zwischen Kalt- bzw. Raumtemperatur- (RTV) und Heiß- bzw. Hochtemperatur-vernetzenden (HTV) Siliconkautschuken.

Sie finden darüber hinaus aber auch Verwendung beispielsweise als Free-Flow-Additiv, verstärkender Füllstoff, Carrier, Filterhilfsmittel, zur Rheologiesteuerung oder aufgrund ihrer abrasiven Eigenschaften. Free-Flow-Additive oder Antiblockmittel (Antibackmittel, "anticaking agent") verhindern als Additive in pudrigen oder granulären Materialien Klumpenbildung und ermöglichen dadurch einfaches Verpacken, Transport und Gebrauch.

Je nach gewünschtem Effekt in der Zielanwendung müssen durch die Herstellung bestimmte Eigenschaftsprofile erreicht werden. So wird in zahlreichen Patentanmeldungen beschrieben, dass durch exakte Kontrolle bestimmter Prozessparameter wie z.B.

5 Temperatur, pH-Wert, Dosiergeschwindigkeiten, Kieselsäuren mit einer bestimmten Kombination an Produkteigenschaften hergestellt werden können, die sich wiederum vorteilhaft in den Zielanwendungen auswirken.

In bestimmten Fällen ist über die Kontrolle der strukturellen
10 Eigenschaften hinaus auch eine Oberflächenmodifizierung der Kieselsäure nötig, beispielsweise um die Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix und/oder die Dispergiergüte zu verbessern oder um die Wasseraufnahme zu verringern. Zur Modifizierung kommen typischerweise Stoffe mit organischen, also Kohlenstoff-
15 haltigen Gruppen zum Einsatz. Ein einfacher Weg das Vorliegen einer Modifizierung festzustellen und zu quantifizieren ist die Elementaranalyse auf den Kohlenstoffgehalt.

Schon früh wurde z.B. in DE1229504 auch die Möglichkeit be-
20 schrieben hydrophobe Kieselsäuren durch Zusatz von Organochlorsilanen zu Wasserglas zu erhalten. Diese Methode setzte sich aber im Folgenden nicht durch und fand sich in späteren Patentanmeldungen kaum wieder.

Der technologische Ansatz des Zusatzes von Organochlorsilanen
25 bei der Herstellung der Fällungskieselsäuren aus Wasserglas hat gegenüber der nachträglichen Modifizierung entscheidende Nachteile, da hier kaum Möglichkeiten bestehen die strukturellen Parameter der Fällungskieselsäure zu steuern.

Stattdessen werden in neueren Schriften nahezu ausschließlich
30 mehrstufige Prozesse zur Herstellung von modifizierten Kieselsäuren beschrieben. So beschreibt die Patentanmeldung DE2513608 die nachträgliche Modifizierung einer Fällungskieselsäure mit Alkoxysilanen bei 300 °C. Der nachgelagerte Prozess zur Modifi-
35 zierung ist teuer, da er aufwendige Anlagen zur Handhabung des

Pulvers und einen weiteren thermischen Aufheisschritt beinhaltet.

Wenn möglich und technisch sinnvoll erfolgt die Modifizierung daher oftmals erst *in situ*-während des Einsatzes in der Zielanwendung. So beschreibt z.B. EP1295850 die Herstellung spezieller Kieselsäuren für Reifenkautschuk und die *in situ*-Modifizierung mit einem schwefelhaltigen Organosilan. Dies ist aber nicht immer möglich bzw. wünschenswert.

Für eine Vielzahl an Anwendungen ist eine hohe chemische Reinheit wichtig. So können schlechte Isolierungseigenschaften von Silikonmassen beispielsweise häufig auf ionische Verunreinigungen zurückgeführt werden, die mit dem Füllstoff eingebracht werden. Andere Verunreinigungen können das optische Erscheinungsbild von Silikonkautschuken in Form von Verfärbungen negativ beeinflussen. Und auch bei Anwendungen in elektrofotografischen Tonern können hohe Verunreinigungen das Aufladungsverhalten empfindlich stören.

In den oben ausgeführten Ausführungsformen zur Herstellung oberflächenmodifizierter Kieselsäuren ist es aber nicht möglich nicht flüchtige wasserlösliche Verunreinigungen wie beispielsweise Salze nachträglich zu entfernen, weil die Produkte stark hydrophob sind, d.h. von Wasser nicht benetzt werden. Aufgrund dessen weisen am Markterhältliche organisch modifizierte Fällungskieselsäuren typischerweise hohe Verunreinigungen an Salzen auf, weshalb in empfindlichen Anwendungen meist hochreine aber deutlich teurere pyrogene Kieselsäuren zum Einsatz kommen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein wirtschaftliches und darüber hinaus ressourcenschonend arbeitendes Verfahren für die schnelle und einfache Herstellung von kostengünstigen, organisch modifizierten Kieselsäuren, sowie Zusammensetzungen mit hoher chemischer Reinheit enthaltend diese Kieselsäuren zur Verfügung zu stellen.

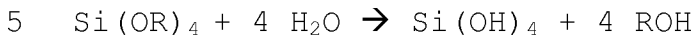
- Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer modifizierten Fällungskieselsäure, wobei i) die Modifizierung in der Reaktionsmischung, die 1. Säure und 2. eine Verbindung ausgewählt aus einer Fällungskieselsäure und/oder $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen und 3. ein Organosiliconat als Modifizierungsmittel umfasst, erfolgt, wobei die Modifizierungsreaktion während oder unmittelbar nach der Herstellreaktion der Fällungskieselsäure erfolgt, ii) die Reaktionsmischung anschließend gefiltert und gewaschen wird und iii) die Reaktionsmischung gegebenenfalls getrocknet wird und wobei als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe Alkoxysilane oder Alkalisilicate eingesetzt werden.
- Als Kieselsäuren werden die Sauerstoffsäuren des Siliciums mit der allgemeinen Summenformel $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$ bezeichnet. Als Summenformel wird häufig $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ angegeben, wobei x ein beliebiger Wert zwischen 0 und 2 sein kann; das Wasser ist bei Kieselsäuren jedoch kein Kristallwasser, sondern kann nur durch eine chemische Reaktion abgespalten werden und bildet sich aus gebundenen Hydroxygruppen. Die großtechnische Herstellung von synthetischem SiO_2 erfolgt hauptsächlich über Fällungsprozesse. So erzeugtes SiO_2 nennt man Fällungskieselsäuren.
- Ein großer Vorteil beim Zur-Verfügung-Stellen von Fällungskieselsäuren besteht darin, dass diese im Gegensatz zu den deutlich teureren pyrogenen Kieselsäuren ein kostengünstiges Produkt darstellen.
- Durch die Modifizierung wird ein besseres Eigenschaftsprofil erreicht, weshalb die Modifizierung der Kieselsäuren in vielen Anwendungen, die beispielsweise geringere Wasseraufnahme oder höhere Reißfestigkeit verlangen, eine Voraussetzung darstellt.

Fällungskieselsäuren werden nach dem Fachmann bekannten Verfahren, wie beispielsweise in US 2,657,149, US 2,940,830 und US 4,681,750 beschrieben, aus kondensationsfähigen tetra- oder höherfunktionellen Silanen, Alkoxysilanen, Alkyl- oder Alkalisilicaten (Wassergläser) oder kolloidalen Silica-Partikeln bzw. -Lösungen hergestellt. Die erfindungsgemäße Reaktionsmischung umfasst 1. Säure und 2. die Fällungskieselsäure und/oder $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe und 3. ein Organosiliconat als Modifizierungsmittel, wobei als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe Alkoxysilane oder Alkalisilicate eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Alkoxysilane als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe eingesetzt. In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform werden Alkalisilicate als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe eingesetzt.

$[\text{SiO}_{4/2}]$ -Einheiten bezeichnen Verbindungen, in denen ein Siliciumatom an vier Sauerstoffatome gebunden ist, die wiederum jeweils ein freies Elektron für eine weitere Bindung aufweisen. Es können über das Sauerstoffatom verbundene Einheiten mit Si-O-Si-Bindungen vorliegen. Die freien Sauerstoffatome sind im einfachsten Fall an Wasserstoff oder Kohlenstoff gebunden bzw. die Verbindungen liegen als Salze, bevorzugt Alkalisalze, vor. Als Ausgangsstoff (Vorstufe) zur Bildung von $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Einheiten ($[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoff) werden erfindungsgemäß Alkoxysilane oder Alkalisilicate (Wassergläser) verwendet. Im Rahmen dieser Erfindung bezeichnen die $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Einheiten die Fällungskieselsäure; Alkoxysilane oder Alkalisilicate dienen als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe ihrer Herstellung.

In beiden Fällen, d.h. egal ob Alkoxysilane oder Alkalisilicate als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe dienen, werden in einem ersten Reaktionsschritt zunächst niedermolekulare und lösliche Kieselsäuren gebildet. Der Einfachheit halber werden in den folgenden Reaktionsgleichungen nur monomere Strukturen beschrieben, wenngleich auch lösliche oligomere Strukturen beteiligt sein können.

Werden Alkoxysilane als Ausgangsstoff zur Herstellung von Fällungskieselsäuren eingesetzt, so kann die Hydrolyse in Wasser durch Säuren oder Basen katalysiert werden:

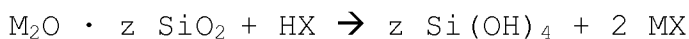


Bevorzugt wird die Hydrolyse in wässrigen Lösungen mineralischer oder organischer Säuren, insbesondere bevorzugt in wässriger Schwefelsäurelösung, Salzsäurelösung oder Kohlensäure durchgeführt.

10 Als Alkoxysilane werden bevorzugt Tetramethoxysilan und insbesondere bevorzugt Tetraethylorthosilicat (TEOS) eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe Wassergläser eingesetzt. Als Wasserglas werden aus einer Schmelze erstarrte, glasartige, also amorphe, wasserlösliche Natrium-, Kalium- und Lithiumsilicate oder ihre wässrigen Lösungen bezeichnet.

Durch Umsetzung mit Säure, insbesondere bevorzugt in wässriger Schwefelsäurelösung, Salzsäurelösung oder Kohlensäure, werden
20 auch hier niedermolekulare lösliche Kieselsäuren gebildet:



wobei z eine beliebige positive Zahl ist.

Besonders die in wässriger Lösung vorliegenden Strukturen sind
25 in Wirklichkeit deutlich komplizierter, als hier dargestellt. Es wurde hier dennoch die geläufige Schreibweise für Wassergläser verwendet. Die genaue Stöchiometrie und die Zusammensetzung des gebildeten Salzes (MX) hängt natürlich von der Qualität des eingesetzten Wasserglases ab und kann hier nur schematisch wieder
30 dergegeben werden.

Es können auch Gemische oder Hydrolyseprodukte der genannten Ausgangsstoffe, insbesondere deren Hydrolyseprodukte mit Wasser und/oder Alkoholen, eingesetzt werden.

Die auf diese Weise gebildete Orthokieselsäure Si(OH)_4 bzw. oligomere Verbindungen reagieren unter geeigneten Reaktionsbedingungen unter Kondensation und bilden partikuläre Feststoffe die im Wesentlichen aus $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten aufgebaut sind:



wobei z eine beliebige positive Zahl ist.

Die Kondensation wird im sauren oder besonders im alkalischen Milieu begünstigt.

- 10 Als Säure können Mineralsäuren, organische Säuren und/oder Kohlendioxid eingesetzt werden.

Der Reaktionsmischung können weitere Stoffe wie beispielsweise Elektrolyte und/oder Alkohole zugesetzt werden. Beim Elektroly-

15 ten kann es sich um ein lösliches anorganisches oder organisches Salz handeln. Zu den bevorzugten Alkoholen zählen u.a. Methanol, Ethanol oder i-Propanol. In einer bevorzugten Ausführungsform werden der Reaktionsmischung als weitere Stoffe zusätzlich zu Wasser, Alkalisilicat, Säure und Organosiliconat

20 nur Elektrolyte und/oder Alkohole zugesetzt, besonders bevorzugt nur Elektrolyte und insbesondere bevorzugt werden der Reaktionsmischung keine weiteren Stoffe zugesetzt.

Bevorzugt enthält die Reaktionsmischung Wasser, Alkalisilicat,

25 Säure und Organosiliconat, besonders bevorzugt Wasser, Alkalisilicat, Säure und Methylsiliconat, insbesondere bevorzugt Wasser, Natriumsilikat (Natriumwasserglas), Schwefelsäure und Natrium-Monomethylsiliconat. Diese Zusammensetzung hat den Vorteil, dass neben dem Produkt lediglich das Salz Natriumsulfat

30 als Nebenprodukt anfällt. Dieses gut wasserlösliche Salz lässt sich relativ einfach vom Produkt trennen, wobei Trennmethoden wie Filtration, Sedimentation und/oder Zentrifugation zum Einsatz kommen können.

Bevorzugt beträgt die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 50 °C und 105 °C, besonders bevorzugt zwischen 75 °C und 95 °C und insbesondere bevorzugt zwischen 85 °C und 95 °C. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktionstemperatur im weiteren Verfahren konstant gehalten

Bevorzugt beträgt der pH-Wert der Reaktionsmischung zwischen pH=8 bis pH=10, besonders bevorzugt zwischen pH=8,5 bis pH=9,5 und insbesondere bevorzugt pH=9. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der pH-Wert während des weiteren Verfahrens konstant gehalten. Zu diesem Zweck wird der Reaktionsmischung bevorzugt weitere Säure, besonders bevorzugt Schwefelsäure oder Salzsäure und insbesondere bevorzugt konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, um der Alkalinität des ggf. zugesetzten Wasserglases entgegenzuwirken.

Die Dosierung der Edukte wie Säure, $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe, Modifizierungsmittel und eventueller weiterer Stoffe erfolgt bevorzugt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit. Konstante Dosiergeschwindigkeit bedeutet, dass sich diese im Verlauf der Dosierzeit bevorzugt um maximal 15%, besonders bevorzugt um maximal 5% und insbesondere bevorzugt um maximal 1% bezogen auf die Durchschnittsgeschwindigkeit, die sich als Quotient der gesamten Dosiermenge und -zeit berechnet, ändert.

Die Dosierung erfolgt bevorzugt über einen Zeitraum von 30 min bis 120 min, besonders bevorzugt über einen Zeitraum von 45 min bis 90 min und insbesondere bevorzugt über einen Zeitraum von 60 min bis 70 min.

Die dosierte Gesamtmenge der $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe wird vorzugsweise so gewählt, dass der Feststoffanteil gerechnet als Masse $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Einheiten 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 Gew.-% der Gesamtmasse der Edukte nicht überschreitet. Insbesondere bevorzugt liegt der Festgehalt gerechnet als Masse $[\text{SiO}_{4/2}]$ -

Einheiten zwischen 4 Gew.-% und 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Reaktionsmischung. Die Masse der Edukte wird gravimetrisch bestimmt.

Die genaue Mikrostruktur der gebildeten Kieselsäuren hängt stark von den genauen Reaktionsbedingungen ab. Am stärksten offenbart sich dies anhand der Veränderung der BET-Oberfläche, die im Wesentlichen umgekehrt proportional zur Größe der Partikel der hergestellten Fällungskieselsäure ist.

Im Allgemeinen werden die Reaktionskomponenten durch einfaches Rühren vermischt. Gut dispergierbare Kieselsäurefüllstoffe mit besonders gleichmäßiger Teilchengröße, spezifischer Oberfläche und "Struktur" lassen sich auch durch Umsetzen von Alkalisilicatlösungen mit Säuren und/oder säureartig wirkenden Stoffen, gegebenenfalls in Gegenwart von Neutralsalzen, dadurch herstellen, dass die Fällung der Kieselsäure durch rasches und intensives Vermischen der Reaktionskomponenten unter Einwirkung hoher Scherkräfte, die von einem steilen Geschwindigkeitsgefälle herrühren, vorgenommen wird. Das hohe Geschwindigkeitsgefälle wird bevorzugt mittels kontinuierlich arbeitender Dispergatoren, wie beispielsweise einer Kolloidmühle erzeugt.

Im 1. Verfahrensschritt (i) zur Herstellung einer modifizierten Fällungskieselsäure erfolgt die Reaktion zur Herstellung einer Fällungskieselsäure und deren Modifizierung im gleichen Ansatz, wobei die Modifizierungsreaktion während oder unmittelbar nach der Herstellreaktion der Fällungskieselsäure erfolgt. Das bedeutet, dass die Modifizierung in der oben beschriebenen Reaktionsmischung, die der Herstellung der Fällungskieselsäure dient, erfolgt. Dieses Verfahren wird im Rahmen dieser Erfindung auch als Eintopf-Verfahren bezeichnet. Das Eintopf-Verfahren ist ein deutlicher Unterschied zum Stand der Technik, der im Allgemeinen mit mehrstufigen, separaten Prozessen arbeitet.

Erfindungsgemäß erfolgt die Modifizierungsreaktion während oder unmittelbar nach der Herstellreaktion der Fällungskieselsäure. Erfindungsgemäß bedeutet "unmittelbar" in diesem Zusammenhang, dass die Modifizierung in der Reaktionsmischung, die 1. Säure und 2. die Fällungskieselsäure und/oder $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe und 3. ein Organosiliconat als Modifizierungsmittel umfasst, erfolgt, ohne dass vor der Modifizierungsreaktion ein Verfahrensschritt zum Abtrennen von Salzen und/oder anderen Nebenprodukten durchgeführt wird. Der Begriff "unmittelbar" ist nicht auf *zeitlich* unmittelbar bezogen, ein Rühren oder ein Stehenlassen zwischen den Reaktionsschritten ist nicht ausgeschlossen. Erfindungsgemäß wird vor der Modifizierungsreaktion aber kein Ionenaustausch-, Filtrations-, Wasch-, Destillations- oder Zentrifugationsschritt und kein Resuspendieren durchgeführt. Der Verzicht auf einen vorherigen Verfahrensschritt zum Abtrennen von Salzen und/oder anderen Nebenprodukten hat den großen Vorteil, dass Energiekosten, Zeit und Ressourcen wie beispielsweise Waschlösung bzw. Waschwasser und Lösung bzw. Wasser zum Resuspendieren eingespart werden. Dieses Vorgehen macht die Nutzung weiterer Aggregate überflüssig. Wirtschaftlich ist es von besonderem Interesse, da das erfindungsgemäße Verfahren Zeit spart und somit die Anlagenbelegzeit senkt. Die anderen Nebenprodukte umfassen unter anderem Alkohole.

Bei der Modifizierung oder Modifizierungsreaktion, die im Rahmen dieser Erfindung auch synonym mit Hydrophobierung oder Hydrophobierungsreaktion bezeichnet wird, reagiert die nicht modifizierte Fällungskieselsäure mit einem Modifizierungsmittel. Entsprechend wird auch das Modifizierungsmittel im Rahmen dieser Erfindung synonym mit Modifizierungsmittel, Belegmittel, Belegmittel, Hydrophobierungsmittel oder Silylierungsmittel bezeichnet.

Der Grad der Modifizierung lässt sich durch den Kohlenstoffgehalt nach DIN ISO 10694 bestimmen. Dieser beträgt bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-%. Je nach gewünschter Verwendung der modifizierten Fällungskieselsäure können bestimmte Modifizierungsgrade besonders bevorzugt sein. So beträgt der Kohlenstoffgehalt beispielsweise bei Verwendungen in Silikonkautschuken (besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1 Gew.-% bis 2 Gew.-%. Bei Verwendungen als Antiblockmittel beträgt er besonders bevorzugt 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 5 Gew.-% bis 7 Gew.-%.

Bevorzugt beträgt die Temperatur der Reaktionsmischung bei der Modifizierung weiterhin zwischen 50 °C und 105 °C, besonders bevorzugt zwischen 75 °C und 95 °C und insbesondere bevorzugt zwischen 85 °C und 95 °C. Besonders bevorzugt wird die Reaktionstemperatur während des Verfahrensschritts i konstant gehalten, d.h. sie schwankt um maximal ± 5 °C, besonders bevorzugt um maximal ± 2 °C.

Bevorzugt beträgt der pH-Wert der Reaktionsmischung weiterhin zwischen pH=8 bis pH=10, besonders bevorzugt zwischen pH=8,5 bis pH=9,5 und insbesondere bevorzugt pH=9. Besonders bevorzugt wird der pH-Wert während des Verfahrensschritts i konstant gehalten, d.h. er schwankt um maximal 0,5 Einheiten, besonders bevorzugt um maximal 0,2 Einheiten. Zu diesem Zweck wird der Reaktionsmischung bevorzugt weitere Säure, besonders bevorzugt Schwefelsäure oder Salzsäure und insbesondere bevorzugt konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, um der Alkalinität des ggf. zugesetzten Siliconats entgegenzuwirken.

Bevorzugt findet dieser Verfahrensschritt unter Rühren statt.

Bevorzugt findet dieser Verfahrensschritt unter Einwirkung hoher Scherkräfte, die von einem steilen Geschwindigkeitsgefälle herrühren, statt. Das hohe Geschwindigkeitsgefälle wird bevor-

zugt mittels kontinuierlich arbeitender Dispergatoren wie beispielsweise einer Kolloidmühle erzeugt.

Dieses hat zum Vorteil, dass feinteilige Kieselsäure mit guten Dispergiereigenschaften erhalten wird.

5

Bevorzugt wird das Modifizierungsmittel bei Ansetzen der Reaktionsmischung parallel mit den $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen und der Säure zur Reaktionsmischung gegeben. In diesem Fall ist es besonders bevorzugt, dass der Endpunkt der Dosierung des Modifizierungsmittels gemeinsam mit dem Endpunkt der Dosierung der $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe erfolgt. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform geht der Endpunkt der Dosierung des Modifizierungsmittels über den Endpunkt der Dosierung der $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe hinaus.

15

Im Fall der parallelen Dosierung von Modifizierungsmittel und den $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen ist es, unabhängig davon, ob die Dosierung des Modifizierungsmittels gleichzeitig mit der Dosierung der $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe endet oder darüber hinaus geht, möglich, auf eine weitere separate, zusätzliche, spätere Zugabe des gleichen oder eines weiteren Modifizierungsmittels zur Reaktionsmischung ganz oder teilweise zu verzichten. Es ist besonders bevorzugt, auf eine weitere separate Zugabe des gleichen oder eines weiteren Modifizierungsmittels zur Reaktionsmischung komplett zu verzichten. Wenn das Modifizierungsmittel direkt bei Ansetzen der Reaktionsmischung mit den $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen und der Säure zur Reaktionsmischung dosiert wird, ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders kostengünstig, schnell und einfach.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird während der Überlappungsdauer, d.h. der gemeinsamen Dosierung von $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen und Modifizierungsmittel, die Dosierung der $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe graduell reduziert, wohingegen die des Modifizierungsmittels graduell erhöht wird. Dieses Vorgehen hat

35

den Vorteil, dass durch die kontrollierte Zugabe des Modifizierungsmittels die Modifizierungsreaktion kontrolliert werden kann. Einem theoretischen Denkmodell zum Partikel Aufbau folgend ist der Modifizierungsgrad im Kern der Partikel geringer und steigt dann an. Der Einsatz des im Vergleich zu den $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen kostenintensiveren Modifizierungsmittels ist in diesem Fall besonders effizient.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird das Modifizierungsmittel zeitlich versetzt zur Reaktionsmischung gegeben. Das bedeutet, dass Säure und $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe bei definierter Temperatur und definiertem pH-Wert gezielt dosiert werden (bevorzugte Bedingungen s.o.) und das Modifizierungsmittel erst anschließend sequentiell, also zeitlich versetzt, zudosiert wird. Das bedeutet, dass erst nach vollständig abgeschlossener Dosierung der Säure und $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe das Modifizierungsmittel zur Reaktionsmischung gegeben wird. Die Reaktion zur Herstellung der Fällungskieselsäure und ihre Modifizierung finden zwar im gleichen Ansatz statt (Eintopf-Verfahren), aber es handelt sich um einen Zwei-Stufen-Prozess.

In diesem Fall der zeitlich versetzten Zugabe des Modifizierungsmittels erfolgt die Dosierung bevorzugt über einen Zeitraum von 5-120 min, bevorzugt 5-90 min und insbesondere bevorzugt 10-30 min.

In diesem Fall der zeitlich versetzten Zugabe des Modifizierungsmittels kann das Modifizierungsmittel der Reaktionsmischung in einem Schritt oder in mehreren kleinen Teilmengen zugesetzt werden, wobei es jeweils mit konstanter Dosierate oder mit einer Dosierate, die graduell erhöht wird, zugegeben werden kann.

Der Begriff "zeitlich versetzt" bezieht sich auf die Reaktion. Die Modifizierungsreaktion startet zeitlich versetzt. Bei kon-

tinuierlicher Reaktionsführung spricht man in Bezug auf die Anlagengestaltung von räumlich versetzt (s.u.). D.h. um eine zeitlich versetzte Zugabe zu erreichen, muss die Einspeisung räumlich versetzt erfolgen.

5

Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die Zugabe des Modifizierungsmittels und damit die Modifizierungsreaktion kontrolliert erfolgt.

Wie bereits bei der parallelen Dosierung beschrieben, ist es denkbar, dass durch dieses Vorgehen der Kern der hergestellten Partikel aus dem günstigeren Alkalisilikat gebildet werden kann, während der äußere Teil der Partikel (Schale) evtl. zunehmend modifiziert wird, d.h. eine chemisch gebundene, durch das Modifizierungsmittel übertragende Gruppe aufweist. Dadurch können Primärpartikel hergestellt werden, die in Form eines Kern-Schale-Modells aufgebaut sind. Wirtschaftlich gesehen liegt der Vorteil dieses Verfahrens dann darin, dass überwiegend die spätere Verwendung wesentlich beeinflussende Partikeloberfläche mit dem kostenintensiveren Modifizierungsmittel reagiert.

20

Zusätzlich zur beschriebenen parallelen oder zeitlich versetzten Dosierung von Modifizierungsmittel und $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen sind alle Mischformen denkbar, d.h. dass beispielsweise eine Teilmenge des Modifizierungsmittels parallel und z.B. mit graduell ansteigender Dosierate dosiert wird und eine Teilmenge zeitlich versetzt und z.B. mit konstanter Dosierate. Die Dosierung von Modifizierungsmittel und $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen kann zur Herstellung der modifizierten Fällungsskieselsäure somit beliebig gewählt und dadurch die Partikeleigenschaften kontrolliert werden.

25

30

Entsprechend des theoretischen Denkmodells zum Partikelaufbau (s.o.) können nicht nur nach dem Kern-Schale-Modell aufgebaute Partikel mit von innen nach außen sprunghaft bzw. abrupt ansteigendem Modifizierungsgrad, sondern auch durch eine kontinu-

35

ierliche Zugabe des Modifizierungsmittels nach dem Gradienten-Modell aufgebaute Partikel mit von innen nach außen graduell, bzw. allmählich ansteigendem Modifizierungsgrad hergestellt werden

5

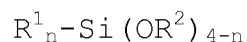
Die Modifizierungsmittel können der Reaktionsmischung in flüssiger Form oder als trockenes Pulver zugefügt werden.

Die Modifizierungsagenzien können dabei in reiner Form oder als
10 Lösungen in Wasser oder bekannten technisch eingesetzten Lösungsmitteln beispielsweise Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, oder i-Propanol, Ethern wie z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran, oder Dioxan, oder Kohlenwasserstoffen wie z.B. Hexanen oder Toluol zugemischt werden.

15

Unter einem Modifizierungsmittel werden in der vorliegenden Anmeldung Organosiliconate, sowie deren Lösungen verstanden.

Erfindungsgemäß bezeichnen Organosiliconate Verbindungen der
20 allgemeinen Formel (I)



wobei R^1 , R^2 und n die folgenden Bedeutungen haben:

R^1 = unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweig-
25 tes, gegebenenfalls funktionalisiertes C_1 - C_{30} -Alkyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C_2 - C_{30} -Alkenyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C_2 - C_{30} -Alkinyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes
30 C_3 - C_{20} -Cycloalkenyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_1 - C_{20} -Heteroalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_5 - C_{22} -Aryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_6 - C_{23} -Alkylaryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_6 - C_{23} -Arylalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_5 - C_{22} -Heterorayl,

35

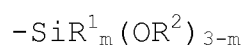
R^2 = unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C_1 - C_{30} -Alkyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C_2 - C_{30} -Alkenyl, lineares oder verzweigtes, gegebenenfalls funktionalisiertes C_2 - C_{30} -Alkynyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_3 - C_{20} -Cycloalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_3 - C_{20} -Cycloalkenyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_1 - C_{20} -Heteroalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_5 - C_{22} -Aryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_6 - C_{23} -Alkylaryl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_6 - C_{23} -Arylalkyl, gegebenenfalls funktionalisiertes C_5 - C_{22} -Heterorayl,

NR_4^{1+} , wobei R^1 unabhängig voneinander die oben genannten Bedeutungen haben kann,

Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-n*y) M^{p+}X^{n-}_y$, wobei M Metallatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, X ein Anion, p Oxidationszahl des Metallatoms M, n eine ganze Zahl aus 1, 2 oder 3 und y eine ganze Zahl aus 0, 1 oder 2 bedeuten,

und/oder

Gruppe der allgemeinen Formel (IIa)



wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander die oben genannten Bedeutungen haben und m unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 bedeuten kann,

$n= 1, 2$ oder 3,

und wenigstens ein Lösungsmittel, wenigstens eine oberflächenaktive Substanz oder eine Mischung davon,

wobei in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) oder in der Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) mindestens ein Rest $R^2NR_4^{1+}$ oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $1/(p-n*y) M^{p+}X^{n-}_y$ mit den oben genannten Bedeutungen für R^1 , p , n , y , M und X ist.

5

Hat R^2 in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mehrmals, beispielsweise mehr als einmal, die Bedeutung einer Gruppe der allgemeinen Formel (IIa), so liegen entsprechende Verbindungen vor, die zwei, drei, vier oder mehr Einheiten mit Si-Atomen
10 tragen. Daher liegen für den Fall, dass R^2 mehrmals eine Gruppe der allgemeinen Formel (IIa) bedeutet, Polysiloxane vor.

Es gilt, dass ein Organosiliconat mindestens eine Si-C-Bindung aufweist, d.h. mindestens ein Rest muss organischer Natur sein.

15

Der besondere Vorteil beim Einsatz von Organosiliconaten als Modifizierungsmittel besteht darin, dass diese hochgradig wasserlöslich und daher für eine homogene Reaktion im wässrigen Medium besonders geeignet sind. Der Einsatz einer wässrigen Lösung der ansonsten festen Stoffe vereinfacht die Handhabung, da
20 mittels Pumpen vergleichsweise einfach eine exakte Dosierung erreicht werden kann.

Typischerweise eingesetzte Modifizierungsmittel sind dagegen schlecht bis gar nicht wasserlöslich. Sie reagieren teilweise
25 spontan und unter starker Wärmeentwicklung heftig mit Wasser, wodurch eine sichere, gleichmäßige und kontrollierte Reaktionsführung deutlich erschwert ist (das trifft beispielsweise auf die oft eingesetzten Chlorsilane zu).

30 Erfindungsgemäß können auch Gemische verschiedener Organosiliconate eingesetzt werden. Gemische werden bevorzugt eingesetzt, wenn funktionelle Gruppen (z.B. Vinyl, Allyl, oder Schwefelhaltige Gruppen wie z.B. C_3H_6SH) eingeführt werden sollen.

35

Bevorzugt wird in das erfindungsgemäße Verfahren als Organosiliconat ein Methylsiliconat, insbesondere bevorzugt ein Monomethylsiliconat eingesetzt.

Der Einsatz von Monomethylsiliconaten ist über das oben Gesagte hinaus besonders vorteilhaft, weil Monomethylsiliconate einfach und in guter Ausbeute aus den leicht verfügbaren und kostengünstigen Stoffen Methyltrichlorsilan, Methyltrimethoxysilan oder Methylsilantriol durch Umsetzung mit alkalisch reagierenden Stoffen ggf. im wässrigen Medium erhalten werden können.

Besonders bevorzugt werden wässrige Lösungen von Monomethylsiliconaten der allgemeinen Form $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OH})_{3-x}\text{OM}_x$ und deren oligomere Kondensationsprodukte eingesetzt, wobei das Gegenion M vorzugsweise Kalium oder Natrium ist und vorzugsweise gilt $x = 0,5-1,5$, besonders bevorzugt $0,8-1,3$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt $x = 0,8-0,9$. x bezieht sich dabei nicht auf 1 Molekül, sondern auf die Gesamtheit der in der Mischung vorliegenden Moleküle.

Die eingesetzte Organosiliconat-Lösung besitzt vorzugsweise eine Dichte von $1,2-1,4 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte kann beispielsweise nach DIN 12791 bestimmt werden.

Die Verunreinigungen der Organosiliconat-Lösung an herstellungsbedingt enthaltenen Alkoholen (z.B. Ethanol oder Methanol) betragen vorzugsweise $< 1 \text{ Gew.-%}$ besonders bevorzugt $< 100 \text{ ppm}$. Die alkoholischen Verunreinigungen können durch quantitative Gaschromatographie (beispielsweise mit dem 6890 Gaschromatographen der Firma Agilent ausgestattet mit einem FID-Detektor und OV-1-Trennsäule) bestimmt werden.

Der Festgehalt der wässrigen Organosiliconat-Lösungen beträgt vorzugsweise 20 Gew.-% bis 70 Gew.-% , besonders bevorzugt 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% .

Der Festgehalt kann mit einem IR-Feuchtebestimmer (beispielsweise mit dem IR-Feuchtebestimmer MA 30 der Firma Sartorius bei einer Messtemperatur von 105 °C) bestimmt werden.

- 5 Der Wirkstoffgehalt gerechnet als $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ in der Reaktionsmischung beträgt vorzugsweise 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 Gew.-% bis 35 Gew.-%.

Der Gehalt an Alkalimetall der Organosiliconat-Lösung beträgt
10 vorzugsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 9 Gew.-% bis 18 Gew.-%. Der Alkaligehalt kann beispielsweise durch Titration mit 0,1 molarer Salzsäure gegen den Indikator Phenolphthalein bestimmt werden. Die Anzahl der dabei basisch reagierenden Gruppen entspricht bei Organosiliconat-Lösungen
15 der Anzahl an Alkalimetallionen.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können mit ausschließlich einem Organosiliconat modifiziert sein, es kann aber auch eine Mischung von zwei oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der
20 Organosiliconate eingesetzt werden.

Die dosierte Gesamtmenge des Modifizierungsmittels wird vorzugsweise so gewählt, dass der Feststoffanteil gerechnet als $[\text{SiO}_{4/2}]_g[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}]_j$ (mit g und j unabhängig voneinander als
25 beliebiger positiver Zahl), d.h. der Feststoffanteil der modifizierten $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Einheiten in der hergestellten modifizierten Fällungskieselsäure, 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-% der Gesamtmasse der Reaktionsmischung nicht überschreitet. Insbesondere bevorzugt liegt der Festgehalt gerechnet als
30 $[\text{SiO}_{4/2}]_m[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}]_n$ zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Reaktionsmischung.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass die Konzentration an modifizierten Gruppen in den Primärpartikeln von innen nach außen
35 zunimmt.

Nach abgeschlossener Inkubationszeit, d.h. nach Verfahrensschritt i und vor Verfahrensschritt ii, ist es bevorzugt, dass der pH-Wert bevorzugt auf einen Wert kleiner als pH=5, besonders bevorzugt auf einen Wert kleiner als pH=4 und insbesondere bevorzugt auf pH=3,5 gesenkt wird.

Zudem wird die Reaktionsmischung nach abgeschlossener Inkubationszeit, d.h. nach Verfahrensschritt i und vor Verfahrensschritt ii, bevorzugt auf eine Temperatur von weniger als 55 °C und besonders bevorzugt auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei während des Abkühlens bevorzugt weiter gerührt wird.

Im 2. Verfahrensschritt (ii) wird die Reaktionsmischung gefiltert und gewaschen. Dieser Verfahrensschritt dient u.a. dem Abtrennen von Salzen, die in der späteren Anwendung der modifizierten Fällungskieselsäure stören würden.

Zum Waschen können Wasser, polare organische Lösungsmittel oder Gemische davon eingesetzt werden, bevorzugt erfolgt das Waschen mit Wasser, besonders bevorzugt mit vollentsalztem, deionisiertem (VE) Wasser, welches dadurch charakterisiert ist, dass es eine Leitfähigkeit von <5 µS/cm, bevorzugt von <3 µS/cm und besonders bevorzugt von $\leq 0,1$ µS/cm aufweist.

Das Waschen kann auf verschiedene Arten erfolgen. Beispielsweise wird der durch Filtration abgetrennte Feststoff solange mit frischem Wasser durchspült, bis ein ausreichend niedriger (vorzugsweise konstanter) Leitfähigkeitswert des Waschwassers von <500 µS/cm, vorzugsweise <100 µS/cm, besonders bevorzugt <10 µS/cm erreicht wird. Die Durchströmung kann kontinuierlich oder portionsweise erfolgen. Eine besonders effiziente Form des Waschens stellt die Redispergierung des Filterkuchens in sauberem Wasser gefolgt von einer weiteren Filtration dar.

Die Leitfähigkeit von Wasser kann mit einem kommerziell erhältlichen Leitfähigkeitsmessgerät gemessen werden. Ein Beispiel für ein Leitfähigkeitsmessgerät, das verwendet werden kann, ist in den Analysemethoden genannt.

5

Es ist gegebenenfalls eine Nachbehandlung mit Reagenzien, die im Stand der Technik bekannt sind und üblicherweise zur Modifizierung eingesetzt werden, möglich.

10 Gegebenenfalls wird die Reaktionsmischung in einem weiteren Verfahrensschritt (iii) getrocknet. Die Trocknungstemperatur beträgt bevorzugt mehr als 100 °C. Der Trockenvorgang ist beendet, wenn das Pulver Gewichtskonstanz erreicht, d.h. dass sich das Gewicht des Pulvers auch beim weiteren Trocknen nicht mehr
15 verändert.

Das Trockengut kann in einer bevorzugten Verfahrensweise im Anschluss an die Reinigung vermahlen werden. Hierbei können Aggregate wie Stiftmühlen, Sichtertermühlen, Hammermühlen, Gegenstrommühlen, Prallmühlen oder Vorrichtungen zur Mahlsichtung zum Einsatz kommen.
20

Die einzelnen Verfahrensschritte können als diskontinuierlicher (Batch-Prozess) oder kontinuierlicher Prozess durchgeführt werden. Aus technischen Gründen bevorzugt ist eine diskontinuierliche Reaktionsführung. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Anlagen sehr einfach und wenig störanfällig sind. Es können Standard-Rührwerke verwendet werden. Von der Keimbildung der Partikel bis hin zum fertigen Produkt liegt eine sehr gut
25 definierte enge Verteilung der „Wachstumszeit“ vor, eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung homogener Produkte.
30

Für den Batch-Prozess wird Wasser vorgelegt und aufgeheizt. Anschließend werden die Edukte wie u.a. Säure, $[\text{SiO}_{4/2}]$ -
35 Ausgangsstoffe und gegebenenfalls weitere Stoffe zudosiert. Pa-

rallel oder zeitlich versetzt wird das Modifizierungsmittel zudosiert. Nach erfolgtem Verfahrensschritt i) wird die gesamte Mischung entnommen, gefiltert und gewaschen (ii), gegebenenfalls getrocknet (iii) und/oder gemahlen.

5

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform erfolgen die Verfahrensschritte in einem kontinuierlichen Prozess.

Der kontinuierliche Prozess umfasst:

- 10 (a) die kontinuierliche Einspeisung der Edukte wie beispielsweise Alkalisilicat und Säure in eine Reaktionszone, die von flüssigem Medium durchströmt wird;
- (b) die kontinuierliche Einspeisung von Organosiliconat parallel mit den Edukten aus (a) oder bezogen auf die Anlage räumlich versetzt (um bezogen auf die Reaktionsmischung eine zeitlich versetzte Zugabe zu erreichen) in die Reaktionszone;
- 15 (c) die kontinuierliche Abführung des gebildeten Produkts;
- (d) gegebenenfalls das kontinuierliche Filtern und oder Waschen;
- (e) gegebenenfalls das kontinuierliche Trocknen.

20

Die einfachste Form eines Reaktors zur Durchführung von kontinuierlichen chemischen Prozessen ist ein Rohr- oder Kesselreaktor. WO 2011/106289 beschreibt beispielsweise die kontinuierliche Kieselsäureherstellung in einem Loop-Reaktor, der auch in diesem Verfahren eingesetzt werden kann.

25

Insbesondere bevorzugt wird ein Taylor-Couette-Reaktor, wie er beispielsweise in DE 101 51 777 beschrieben ist, eingesetzt. Dieser besteht in der Regel aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, wobei der äußere Hohlzylinder ruht und der innere Vollzylinder rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Wie in DE 101 51 777 detailliert beschrieben, beträgt im stationären Zustand, d.h. Zustand des Reaktors nach dem Anfahren (bei vollständiger Füllung des Reaktors mit den Reaktanden), die Taylorzahl 50-50.000, bevorzugt 500-20.000, besonders bevorzugt

35

3.000-10.000 und die Reynoldszahl (axial) 0,0724 bis 7,24, bevorzugt 0,1348-2,69, besonders bevorzugt 0,4042-1,35. Die mittlere Verweilzeit im Taylor-Reaktor kann zwischen 5 und 500 Minuten liegen. Bevorzugt wird der Reaktor in senkrechter Position mit einem Durchfluss von unten nach oben oder oben nach unten betrieben.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem Herstellung und Modifizierung der Fällungskieselsäure in einem Topf erfolgen, besteht darin, dass das Verfahren besonders kostengünstig, schnell und einfach in der Handhabung ist, sowie ressourcenschonend arbeitet. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist, dass sich Zusammensetzungen herstellen lassen, die eine hohe chemische Reinheit aufweisen. Trotz der Modifizierung der Kieselsäure lassen sich nicht flüchtige wasserlösliche Verunreinigungen wie Natrium, Kalium und Schwefel in Verfahrensschritt (ii) leicht entfernen. Dabei ist es insbesondere vorteilhaft, dass schon unter üblichen Waschbedingungen, d.h. mit geringen Mengen des Waschmediums bzw. in wenigen Waschschritten eine gute Abtrennung von ionischen Verunreinigungen erreicht werden kann, die sich z.B. in einer konstanten geringen Leitfähigkeit des Waschmediums äußert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass (a) sie mindestens 95 Gew.-% Fällungskieselsäure enthält, (b) der Gehalt an Kohlenstoff mindestens 0,5 Gew.-% beträgt, (c) der Gehalt an Natrium und Kalium zusammen höchstens 5000 ppm beträgt und (d) der Gehalt an Schwefel höchstens 2500 ppm beträgt.

Vorzugsweise ist die Zusammensetzung durch das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren herstellbar.

Die Zusammensetzung enthält mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 99 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-% Fällungskieselsäure.

- 5 Durch die Bestimmung der elementaren Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mittels Elementaranalyse kann die Anwesenheit der Elemente bestätigt werden (genaue Bestimmung z.B. der durch Modifizierung eingeführten Gruppen s.u.).
- 10 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass ihr Gehalt an Kohlenstoff mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% beträgt. Der Kohlenstoffgehalt der erfindungsgemäßen Zusammen-
- 15 zung beträgt bevorzugt höchstens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt höchstens 5 Gew.-%. Der Kohlenstoffgehalt beruht im Wesentlichen auf der Modifizierung der Fällungskieselsäure mit organischen Resten.

Der Kohlenstoffgehalt der Zusammensetzung kann mittels Elementar-

20 taranalyse, d.h. in einer Verbrennungsanalyse in einem entsprechenden Analysator bestimmt werden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass ihr Gehalt an Natrium und Kalium zusammen höchstens 5000

25 ppm, bevorzugt höchstens 2500 ppm und besonders bevorzugt höchstens 1000 ppm beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gehalt an Natrium höchstens 5000 ppm, besonders bevorzugt höchstens 2500 ppm

30 und insbesondere bevorzugt höchstens 1000 ppm.

In einer alternativ bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gehalt an Kalium höchstens 5000 ppm, besonders bevorzugt höchstens 2500 ppm und insbesondere bevorzugt höchstens 1000 ppm.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass ihr Gehalt an Schwefel höchstens 2500 ppm, bevorzugt höchstens 500 ppm, besonders bevorzugt höchstens 250 ppm und insbesondere bevorzugt höchstens 25 ppm beträgt.

5

Der Gehalt der Elemente Natrium, Kalium und Schwefel kann mittels Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Die Methode nutzt die Eigenschaft der Elemente, aus einem induktiv gekoppelten Plasma (meist Argon) Energie aufnehmen zu können. Unter Abgabe einer charakteristischen Strahlung fallen die Atome aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand zurück. Diese Multielementmethode hat eine sehr geringe Nachweisgrenze.

10

15

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält im Wesentlichen organisch modifizierte Fällungskieselsäure. Im Gegensatz zu den im Stand der Technik verfügbaren Zusammensetzungen zeichnet sie sich durch eine hohe chemische Reinheit aus.

20

Dadurch hat sie beispielsweise den Vorteil, dass deutlich weniger auf Na, K und S beruhende ionische Verunreinigungen in einen Füllstoff eingebracht werden. Derartige Silikonmassen zeichnen sich dadurch durch wesentlich bessere Isolierungseigenschaften aus. Auch das optische Erscheinungsbild von Silikonkautschuken oder das Aufladungsverhalten bei Anwendungen in elektrofotografischen Tonern wird durch einen geringeren Anteil an ionischen Verunreinigungen in der Zusammensetzung positiv beeinflusst.

25

30

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung stellt daher auch in empfindlichen Anwendungen, in denen meist hochreine aber deutlich teurere pyrogene Kieselsäuren eingesetzt werden, eine kostengünstige Alternative dar.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Fällungskieselsäure bevorzugt aus $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Einheiten und $[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}]$ -Einheiten aufgebaut ist.

35

Wie oben bereits angesprochen, kann das Vorhandensein der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Silicium mittels Elementaranalyse festgestellt und quantifiziert werden. Mittels Elementaranalyse oder CHN-Analyse werden in einem entsprechenden Analysator die Gewichtsprozent der chemischen Elemente bestimmt und daraus die Verhältnisformel berechnet.

Mittels Kernresonanzspektroskopie kann am Festkörper das Vorliegen von verschiedenen $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ -Einheiten überprüft, sowie eine Abschätzung der Mengenverhältnisse vorgenommen werden. Hierbei kann mittels ^{13}C NMR Spektroskopie der Substituent R identifiziert werden und mittels ^{29}Si NMR Spektroskopie aufgrund der unterschiedlichen Verschiebungsbereiche die Anzahl der Substituenten x in den $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ -Einheiten mit $x = 0 - 4$ bestimmt werden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische BET-Oberfläche der Fällungskieselsäure bevorzugt $50 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $300 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere bevorzugt $150 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $250 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.

Da die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mit mindestens 99 Gew.-% bzw. 99,5 Gew.-% sogar einen noch höheren Anteil an Fällungskieselsäure enthält, kann die spezifische Oberfläche von einer Probe dieser Zusammensetzung direkt vermessen werden und entspricht der BET-Oberfläche der enthaltenen Fällungskieselsäure.

Die spezifische Oberfläche kann nach der BET-Methode entsprechend DIN 9277/66131 und 9277/66132 bestimmt werden.

Eine sehr sensitive Methode um lösliche Verunreinigungen zu quantifizieren stellt die Bestimmung der Leitfähigkeit einer Probe dar. Häufig wird hierzu die Leitfähigkeit einer 4%igen Dispersion in Wasser herangezogen. Da modifizierte Kieselsäuren

schlecht bis gar nicht von Wasser benetzt werden, wird die Leitfähigkeit der Probe in einem Methanol/Wasser-Gemisch bestimmt. Dazu wird eine kleine Probenmenge (5 g Zusammensetzung) mit 10 g Methanol gemischt und erst anschließend mit 85 g VE-
5 Wasser verdünnt. Zum Erreichen einer homogenen Mischung wird der Ansatz abwechselnd gut gemischt und eine längere Zeit stehen gelassen. Vor der Leitfähigkeitsmessung mit einer Leitfähigkeitsmesszelle wird der Ansatz nochmals aufgeschüttelt. Die Leitfähigkeit kann mit jedem beliebigen Leitfähigkeitsmessgerät
10 gemessen werden. Sie wird für eine Referenztemperatur von 20 °C bestimmt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeit ihrer methanolisch-wässrigen Dispersion bevorzugt höchstens 500 S/cm, besonders bevorzugt
15 höchstens 100 S/cm und insbesondere bevorzugt höchstens 25 S/cm beträgt.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden stark hydrophobe Kieselsäuren die in dem angegebenen Methanol/Wasser-Gemisch nicht lösbar
20 sind nicht umfasst.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Zusammensetzung als verstärkender Füllstoff in vernetzbaren Siliconkautschukmassen, als Antiblockmittel, in Tonern oder Entwicklern.
25

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als Antiblockmittel für in Wasser redispersierbare Polymerpulver auf Basis von Schutzkolloid stabilisierten Polymeren von ethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet werden.
30

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als verstärkender Füllstoff in vernetzbaren Siliconkautschukmassen eingesetzt werden. Geeignete vernetzbare Siliconkautschukmassen sind im
35

Stand der Technik seit langem bekannt. Dabei spielt der Vernetzungsmechanismus keine Rolle. Geeignet sind alle Arten wie additionsvernetzende, peroxidisch vernetzende, kondensationsvernetzende, strahlenvernetzende und strahleninduziert vernetzende Siliconkautschukmassen.

Besonders bevorzugt wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einer HTV-Formulierung eingesetzt.

Die Erfindung betrifft des Weiteren den Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Entwicklern oder Tonern, z.B. in magnetischen 1-Komponenten und 2-Komponenten Tonern, aber auch in nichtmagnetischen Tonern. Diese Toner können aus Harzen, wie Polyester-, Styrol- und Acrylharzen oder deren Mischungen bestehen, und bevorzugt zu Partikelverteilungen von 1-100 µm vermahlen sein oder können solche Harze sein, die in Polymerisationsverfahren in Dispersionen oder Emulsionen oder Lösungen oder in Masse zu Partikelverteilungen von bevorzugt 1-100 µm hergestellt werden. Derartige Toner oder Entwickler können eingesetzt werden bevorzugt bei allen Non-Impact-Print Verfahren, wie elektrofotografischen Print- und Druckverfahren. Des Weiteren sind sie auch einsetzbar bei direkten Bildübertragungsverfahren.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Analysemethoden:**Bestimmung der BET-Oberfläche**

Die spezifische Oberfläche wurde bestimmt nach der BET-Methode
5 entsprechend DIN 9277/66131 und 9277/66132 unter Verwendung ei-
nes SA™ 3100 Analysators der Firma Beckmann-Coulter.

Bestimmung des Kohlenstoffgehalts (%C)

Die Elementaranalyse auf Kohlenstoff erfolgte nach DIN ISO
10 10694 unter Verwendung eines CS-530 Elementaranalysators der
Firma Eltra GmbH (D-41469 Neuss).

Bestimmung der Leitfähigkeit von Wasser

Die Leitfähigkeit wurde mit einem SG3 Seven Go™ conductivity
15 Messgerät der Firma Mettler-Toledo AG, 8603 Schwarzenbach,
Schweiz ausgestattet mit einem InLab®738 Sensor bestimmt.

Bestimmung der Leitfähigkeit einer 5%igen Dispersion in einem Methanol/Wasser-Gemisch

20 In eine 250 ml PE-Dose mit Schraubdeckel wurden genau 5,00 g
Probe eingewogen, mit 10,0 g Methanol gemischt und mit 85,0 g
VE-Wasser verdünnt. Das geschlossene Gefäß wurde gut geschüt-
telt, um eine homogene Mischung zu erhalten und im Anschluss
eine Stunde ruhen lassen.
25 Nach 60 Minuten Wartezeit wurde die Probe erneut aufgeschüttelt
und anschließend die Leitfähigkeit bestimmt. Zur Bestimmung kam
ein SevenGo -SG3 Messgerät der Firma Mettler-Toledo AG ausge-
stattet mit InLab®738 Sensor zum Einsatz. Die Messung erfolgte
bei 27 °C und wurde durch Temperaturkompensation im Messgerät
30 auf eine Referenztemperatur von 20 °C umgerechnet.

Bestimmung des Natrium-, Kalium- und Schwefel-Gehalts

Die Proben (ca. 5 g) wurden exakt eingewogen, mit 50-100 ml VE-
Wasser aufgeschlämmt und mit 30 ml einer 40%igen HF-Lösung
35 (suprapur) versetzt. Die Mischung wurde auf der Heizplatte bei

150 °C zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 1 ml 65%-iger Salpetersäure (suprapur) aufgenommen und mit VE-Wasser auf exakt 5 ml aufgefüllt. Die Elementarbestimmung erfolgte mittels ICP-OES (**I**nductively-**C**oupled **P**lasma **O**ptical **E**mission **S**pectrometry) an einem Perkin-Elmer Optima 7300 V ICP-OES Spektrometer. Das Gerät wurde zuvor jeweils mit vier Kalibrierlösungen geeicht.

Der Elementgehalt in ppm (mg/kg) wurde erhalten durch:

Elementgehalt = $(MW * 1000) / (EW * 200)$ mit MW = Messwert in mg/l und EW = Einwaage in g

Beispiele

Schwefelsäure, HF-Lösung und Salpetersäure wurden in der Qualität p.a., bzw. suprapur von VWR International bezogen. Salzsäure wurde in der Qualität p.a. von Acros Organics bezogen. Das eingesetzte vollentsalzte (deionisierte) Wasser (VE-Wasser) wies eine Leitfähigkeit von $\leq 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ auf. Soweit nicht anders erwähnt werden die Verfahrensschritte bis zum Filtrations- und Waschschrift unter Rühren durchgeführt.

Beispiel 1:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g deionisiertes, vollentsalztes Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min^{-1}) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 60 min mit konstanter Dosierrate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 30 min analog 19,5 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden zweistündigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Druckfilternutsche über einen K100-Filter (beides von Seitz) abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Ana-

lysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 2:

5 In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschlie-

10 ßend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natrium-silkatlösung 38/40) innerhalb von 60 min mit konstanter Dosier-rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 30 min analog 39 g einer wässrigen Kalium-

15 Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden zweistündigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiter-

20 hin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert

25 des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

30

Beispiel 3:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender

35 GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschlie-

ßend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natrium-silkatlösung 38/40) innerhalb von 61 min mit konstanter Dosier-rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss
5 wurde innerhalb von 30 min analog 78 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 75-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch
10 Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-
15 Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den
20 Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 4:

25 In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschlie-ßend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natrium-
30 silkatlösung 38/40) innerhalb von 60 min mit konstanter Dosier-rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 95 min analog 245 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als
35 SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 90-

minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 5:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 180 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilikatlösung 38/40) innerhalb von 60 min mit konstanter Dosier-rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 30 min analog 13,5 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden zweistündigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit

VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den
5 Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 6:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-
10 Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 130 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natrium-
silkatlösung 38/40) innerhalb von 30 min mit konstanter Dosier-
15 rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 15 min analog 39 g einer wässrigen Kalium-
Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 105-
20 minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch
Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf
25 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-
Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert
des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde
30 im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den
Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 7:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 80 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 60 min mit konstanter Dosier-
rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 30 min analog 78 g einer wässrigen Kalium-
Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 75-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 80 °C eingestellt und der pH-Wert durch
Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch
Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 80 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit
VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in
Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 8:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 61 min mit konstanter Dosier-
rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 8 gehalten. Im Anschluss

wurde innerhalb von 30 min analog 78 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 60-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 8 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 9:

In einem 2l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilikatlösung 38/40) innerhalb von 40 min mit konstanter Dosier-rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 20 min analog 78 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 90-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf

3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 10:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 61 min mit konstanter Dosier-rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde die Mischung zum Rückfluss erhitzt und innerhalb von 30 min analog 39 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 60-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten und weiterhin unter Rückfluss gerührt. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der

Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 11:

5 In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschlie-
10 ßend gleichzeitig 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilikatlösung 38/40) und 78 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) innerhalb von 61 min mit konstanter Dosierate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. In der anschlie-
15 ßenden 90-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der
20 weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff
25 wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 12:

30 In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschlie-
35 ßend gleichzeitig 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH

als Natriumsilkatlösung 38/40) und 10 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) innerhalb von 61 min mit konstanter Dosier-
5 re dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 30 min analog 68 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 60-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung
10 weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter
15 Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet.
20 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 13:

25 In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 60 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natrium-
30 silkatlösung 38/40) innerhalb von 12 min mit konstanter Dosier-
rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Anschließend wurden unter weiterem Rühren gleichzeitig 201 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) und 53
35 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei

Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) innerhalb von 42 min mit konstanter Dosierate dosiert, wobei die Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C temperiert wurde. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde auch hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 7 min analog g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 60-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 120 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 14:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 60 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 13 min mit konstanter Dosierate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Anschließend wurde unter weiterem Rühren während eines Zeitraums von 90 min die Dosierung von Wasserglas kontinuierlich verlangsamt, so dass am Ende insgesamt 200 g Wasserglas dosiert wurden (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40). Die Do-

siergeschwindigkeit betrug zu Beginn der 90 min 2,2 g/min und am Ende 0,0 g/min. Parallel wurden in der gleichen Zeit 53 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) mit zunehmender Geschwindigkeit dosiert. Das heißt die Dosierrate betrug zu Beginn der 90 min 0,0 g/min und am Ende 1,2 g/min. Die Reaktionsmischung wurde hierbei weiterhin auf 90 °C temperiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde auch hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 7 min analog 9 g einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 60-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 120 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 15:

In einem 2 l-Glaskolben mit Planschliffdeckel wurden 900 g VE-Wasser im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (900 min⁻¹) mit einer PTFE-Bola-Ankerrührwelle der Firma Bohlender GmbH (Modell C 384-08) wurden bei dieser Temperatur anschließend 261 g Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 61 min mit konstanter Dosierrate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 98%iger Schwefelsäure wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss

wurde innerhalb von 32 min analog 280 g einer wässrigen Natrium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Dow Corning Inc. als XIAMETER® OFS-0772) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 165-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis ein konstanter Leitfähigkeitswert des Waschwassers erreicht wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 16:

In einem 40 l-Universal-Rührwerk (Stahl/Emaille) ausgestattet mit einem Propeller Flügelrührer wurden 18 kg VE-Wasser auf 90 °C erhitzt. Unter Rühren (250 min^{-1}) wurden bei dieser Temperatur 5,23 kg Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 60 min mit konstanter Dosierate dosiert. Zeitgleich wurden parallel 1,01 kg 98%ige Schwefelsäure dosiert, wodurch der pH-Wert weitgehend konstant gehalten wurde ($\text{pH} = 9,0-9,3$). Die Mischung wurde weitere 15 min bei 90 °C gerührt und dann unter Rühren bei 90 °C innerhalb von 55 min 1,56 kg einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) und 0,59 kg 98%ige Schwefelsäure dosiert ($\text{pH} = 8,9-9,6$). Die Mischung wurde 1 h bei 90 °C und $\text{pH} = 9$ nachgerührt und dann durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure unter Rühren auf $\text{pH} = 3,5$ angesäuert. Nach Abkühlen auf 50 °C wurde über eine Kammerfilterpresse unter Verwendung von K100-Filterplatten abfiltriert, pH-neutral

gewaschen und mit Stickstoff trockengeblasen. Der Filterkuchen wurde auf Blechen im Trockenschrank bei 150 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach Abkühlen auf Raumtemperatur an einer ZPS50-Sichtermühle der Firma Hosokawa-Alpine vermahlen
5 (Mühle: 20.000 min⁻¹; Siebter: 16.000 min⁻¹). Anschließend wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 17:

10 In einem 40 l-Universal-Rührwerk (Stahl/Emaile) ausgestattet mit einem Propeller Flügelrührer wurden 18 kg VE-Wasser auf 75 °C erhitzt. Unter Rühren (250 min⁻¹) wurden bei dieser Temperatur 5,23 kg Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 60 min mit konstanter Dosier-
15 sierrate dosiert. Zeitgleich wurden parallel 1,01 kg 98%ige Schwefelsäure dosiert, wodurch der pH-Wert weitgehend konstant gehalten wurde (pH = 9,1-9,3). Die Mischung wurde weitere 10 min bei 75°C gerührt und dann unter Rühren innerhalb von 50 min 1,52 kg einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) und 0,59 kg 98%ige
20 Schwefelsäure dosiert (pH = 9,1-9,5). Die Mischung wurde 1 h bei 75 °C und pH = 9 nachgerührt und dann durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure unter Rühren zur weiterhin auf 75 °C temperierten Reaktionsmischung auf pH = 3,2 angesäuert. Nach Ab-
25 kühlen auf 50 °C wurde über eine Kammerfilterpresse unter Verwendung von K100-Filterplatten abfiltriert, pH-neutral gewaschen und mit Stickstoff trockengeblasen. Der Filterkuchen wurde auf Blechen im Trockenschrank bei 150 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach Abkühlen auf Raumtemperatur an einer
30 ZPS50-Sichtermühle der Firma Hosokawa-Alpine vermahlen (Mühle: 20.000 min⁻¹; Siebter: 16.000 min⁻¹). Anschließend wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Beispiel 18:

In einem 40 l-Universal-Rührwerk (Stahl/Emaille) ausgestattet mit einem Propeller Flügelrührer wurden 18 kg VE-Wasser auf 90 °C erhitzt. Unter Rühren (250 min^{-1}) wurden bei dieser Temperatur 5,23 kg Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 120 min mit konstanter Dosier-
5 rate dosiert. Zeitgleich wurden parallel 0,99 kg 98%ige Schwefelsäure dosiert, wodurch der pH-Wert weitgehend konstant gehalten wurde ($\text{pH} = 9,0-9,2$). Die Mischung wurde weitere 10 min bei 90 °C gerührt und dann unter Rühren innerhalb von 60
10 min 1,52 kg einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) und 0,59 kg 98%ige Schwefelsäure dosiert ($\text{pH} = 9,0-9,5$), wobei die Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C temperiert wurde. Die Mischung wurde 1 h bei 90 °C und $\text{pH} = 9$ nachgerührt und dann durch Zugabe
15 von 98%iger Schwefelsäure bei 90 °C unter Rühren auf $\text{pH} = 3,0$ angesäuert. Nach Abkühlen auf 50 °C wurde über eine Kammerfilterpresse unter Verwendung von K100-Filterplatten abfiltriert, pH-neutral gewaschen und mit Stickstoff trockengeblasen. Der Filterkuchen wurde auf Blechen im Trockenschrank bei
20 150 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach Abkühlen auf Raumtemperatur an einer ZPS50-Sichtermühle der Firma Hosokawa-Alpine vermahlen (Mühle: 20.000 min^{-1} ; Sieb: 16.000 min^{-1}). Anschließend wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

25

Beispiel 19:

In einem 6 l-Doppelmantelreaktor wurden 4,32 kg VE-Wasser auf 90 °C erhitzt. Der Reaktor war mit einer Umförderleitung ausgestattet, wobei kontinuierlich ein Teil der Reaktionsmischung
30 durch ein Ultraturrax T25-Dispergieraggregat (20.000 min^{-1}) der Firma IKA®-Werke GmbH & CO. KG geleitet wurde. Unter Rühren mit einem Turbinenrührer (400 min^{-1}) wurden bei 90 °C anschließend 1,25 kg Wasserglas (erhältlich bei Wöllner GmbH als Natriumsilkatlösung 38/40) innerhalb von 61 min mit konstanter Dosier-
35 rate dosiert. Durch entsprechende Dosierung von 62%iger Schwefelsäu-

re wurde hierbei der pH-Wert auf 9 gehalten. Im Anschluss wurde innerhalb von 41 min analog 0,37 kg einer wässrigen Kalium-Methylsilikonatlösung (erhältlich bei Wacker Chemie AG als SILRES® BS16) zugesetzt. Hierbei und in der anschließenden 60-minütigen Nachrührphase wurde die Temperatur der Reaktionsmischung weiterhin auf 90 °C eingestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure bei 9 konstant gehalten. Durch Zugabe von 98%iger Schwefelsäure wurde unter Rühren der weiterhin auf 90 °C temperierten Reaktionsmischung der pH-Wert auf 3,5 abgesenkt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur wurde der Feststoff in einer Seitz-Druckfilternutsche über einen K100-Filter abgetrennt und mit VE-Wasser nachgewaschen bis die Leitfähigkeitswert des Waschwassers auf 20 µS/cm abgesenkt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde im Trockenschrank bei 130 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff wie in den Analysemethoden beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Analytische Daten der aus den in den Beispielen beschriebenen Verfahren hergestellten Zusammensetzungen

Beispiel	C-gehalt [%]	Spezifische Oberfläche des Metalloxyds [m ² /g]	Na-Gehalt [ppm]	K-Gehalt [ppm]	S-Gehalt [ppm]	Leitfähigkeit [µS/cm]
1	1,2	154	1500	910	<20	15
2	2,2	139	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	3,7	126	1100	1900	<20	18
4	8,4	99	1400	3100	<20	19
5	1,2	190	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
6	3,6	203	n.b.	n.b.	n.b.	10
7	3,8	140	1200	550	<20	13

8	4	107	1400	2500	<20	18
9	3, 9	151	750	1400	<20	n.b.
10	2, 2	126	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
11	4, 1	121	360	890	<20	10
12	3, 7	123	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
13	2, 4	164	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
14	2, 5	156	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
15	7, 1	89	1200	4	23	14
16	3, 7	107	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
17	3, 9	173	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
18	3, 9	92	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
19	4	114	790	1500	20	13
V*	n.b.	n.b.	5500	69	2500	680

n.b., nicht bestimmt

V*, Vergleich, Bestimmung von Sipernat D17 (hydrophobe Fällungsskieselsäure, kommerziell erhältlich bei Evonik)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer modifizierten Fällungskieselsäure, wobei
 - 5 i) die Modifizierung in der Reaktionsmischung, die
 1. Säure und
 2. eine Verbindung ausgewählt aus einer Fällungskieselsäure und/oder $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen und
 3. ein Organosiliconat als Modifizierungsmittelumfasst, erfolgt,
10 wobei die Modifizierungsreaktion während oder unmittelbar nach der Herstellreaktion der Fällungskieselsäure erfolgt,
 - ii) die Reaktionsmischung anschließend gefiltert und gewaschen wird und
15 iii) die Reaktionsmischung gegebenenfalls getrocknet wird, wobei als $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffe Alkoxysilane oder Alkalisilicate eingesetzt werden.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel mit konstanter Dosiergeschwindigkeit zugegeben wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur während des Verfahrensschritts i konstant gehalten wird.
25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert während des Verfahrensschritts i konstant gehalten wird.
30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel parallel mit der Säure und den $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Ausgangsstoffen zur Reaktionsmischung
35 gegeben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel zeitlich versetzt zur Reaktionsmischung gegeben wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Organosiliconat um ein Methylsiliconat handelt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte in einem diskontinuierlichen Prozess erfolgen.
10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte in einem kontinuierlichen Prozess erfolgen.
15
10. Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) sie mindestens 95 Gew.-% Fällungskieselsäure enthält,
 - b) der Gehalt an Kohlenstoff mindestens 0,5 Gew.-% beträgt,
20
 - c) der Gehalt an Natrium und Kalium zusammen höchstens 5000 ppm beträgt und
 - d) der Gehalt an Schwefel höchstens 2500 ppm beträgt.
- 25 11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällungskieselsäure aus $[\text{SiO}_4/2]$ -Einheiten und $[(\text{CH}_3)\text{SiO}_3/2]$ -Einheiten aufgebaut ist.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 oder 11,
30 dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische BET-Oberfläche der Fällungskieselsäure 50-400 m^2/g beträgt.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Leitfähigkeit ihrer methanolisch-wässrigen Dispersion höchstens 500 S/cm beträgt.
35

14. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 13 als verstärkender Füllstoff in vernetzbaren Siliconkautschukmassen, als Antiblockmittel, in Tonern oder Entwicklern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/067949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B33/187 C01B33/193 C09C1/30
ADD.

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)

C01B C09C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 33 09 272 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 20 September 1984 (1984-09-20) example 1 the whole document	1-9
X	----- EP 1 048 696 A2 (DOW CORNING [US]) 2 November 2000 (2000-11-02) claim 1; examples 2, method 1 the whole document	1-9
X	----- GB 2 001 303 A (DEGUSSA) 31 January 1979 (1979-01-31) examples 1,2 the whole document	1-9
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

12 April 2017

Date of mailing of the international search report

30/06/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Straub, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067949

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 657 149 A (ILER RALPH K) 27 October 1953 (1953-10-27) example 1 the whole document	1-9
X	----- EP 1 561 728 A1 (DEGUSSA [DE]) 10 August 2005 (2005-08-10) claim 1 the whole document	10-13
X	----- EP 1 281 733 A1 (DEGUSSA [DE]) 5 February 2003 (2003-02-05) claim 1 the whole document	10-13
X	----- US 4 273 589 A (NAUROTH PETER ET AL) 16 June 1981 (1981-06-16) claims 1, 2 the whole document	10-13
X	----- EP 1 295 906 A1 (DEGUSSA [DE]) 26 March 2003 (2003-03-26) claim 1 the whole document	10-14
X	----- EP 1 333 053 A2 (DEGUSSA [DE]) 6 August 2003 (2003-08-06) claims 1, 12 the whole document -----	10-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2016/067949**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

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

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

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

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.



The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-9

Method for producing a modified precipitated silica, wherein

i) the modification is carried out in the reaction mixture, which comprises

1. acid and

2. a compound selected from a precipitated silica and/or $[\text{SiO}_4/2]$ starting materials and

3. an organosiliconate as a modifying agent,

wherein the modification reaction is carried out during or immediately after the production reaction of the precipitated silica,

ii) the reaction mixture is subsequently filtered and washed, and.

iii) the reaction mixture is optionally dried, wherein alkoxysilanes or alkaalisilicates are used as $[\text{SiO}_4/2]$ starting materials.

2. Claims 10-13

Composition, characterized in that

a) it contains at least 95 wt.% of a precipitated silica,

b) the carbon content is at least 0.5 wt.%,

c) the content of sodium and potassium combined is at most 5000 ppm, and

d) the sulfur content is at most 2500 ppm.

3. Claim 14

Use of the composition according to one of the claims 10 to 13 as a reinforcing filler in cross-linkable silicone rubber materials, as antiblocking agents, in toners or developers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/067949

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 3309272	A1	20-09-1984	DE	3309272 A1		20-09-1984
			EP	0125418 A1		21-11-1984
EP 1048696	A2	02-11-2000	DE	60016661 D1		20-01-2005
			DE	60016661 T2		06-10-2005
			EP	1048696 A2		02-11-2000
			JP	2000327321 A		28-11-2000
			US	6184408 B1		06-02-2001
GB 2001303	A	31-01-1979	BE	868524 A1		27-12-1978
			CA	1117734 A		09-02-1982
			DE	2729244 A1		04-01-1979
			ES	468615 A1		01-08-1979
			FR	2395952 A1		26-01-1979
			GB	2001303 A		31-01-1979
			JP	S632886 B2		21-01-1988
			JP	S5411899 A		29-01-1979
			NL	7802850 A		03-01-1979
			SE	432094 B		19-03-1984
US 2657149	A	27-10-1953	NONE			
EP 1561728	A1	10-08-2005	AT	348074 T		15-01-2007
			CA	2495735 A1		03-08-2005
			DE	102004005411 A1		18-08-2005
			DK	1561728 T3		10-04-2007
			EP	1561728 A1		10-08-2005
			ES	2279299 T3		16-08-2007
			JP	4778244 B2		21-09-2011
			JP	2005231990 A		02-09-2005
			KR	20060041660 A		12-05-2006
			TW	200528396 A		01-09-2005
			US	2005192395 A1		01-09-2005
			US	2011172343 A1		14-07-2011
EP 1281733	A1	05-02-2003	AT	368708 T		15-08-2007
			BR	0202882 A		03-06-2003
			CN	1405085 A		26-03-2003
			DE	10138492 A1		13-02-2003
			EP	1281733 A1		05-02-2003
			ES	2290216 T3		16-02-2008
			JP	4440520 B2		24-03-2010
			JP	2003160327 A		03-06-2003
			KR	20030012822 A		12-02-2003
			TW	I296995 B		21-05-2008
			US	2003162881 A1		28-08-2003
US 4273589	A	16-06-1981	BE	856177 A1		27-12-1977
			CA	1109640 A		29-09-1981
			DE	2628975 A1		29-12-1977
			ES	460113 A1		16-08-1978
			ES	467824 A1		16-10-1978
			FR	2356596 A1		27-01-1978
			GB	1546325 A		23-05-1979
			JP	S532398 A		11-01-1978
			JP	S632887 B2		21-01-1988
			JP	S56164008 A		16-12-1981
			NL	7705498 A		30-12-1977

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/067949

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
		SE 431762 B	27-02-1984	
		US 4273589 A	16-06-1981	

EP 1295906	A1	26-03-2003	CN 1408771 A	09-04-2003
			EP 1295906 A1	26-03-2003
			JP 2003192895 A	09-07-2003
			KR 20030025874 A	29-03-2003
			TW 593481 B	21-06-2004
			US 2003181565 A1	25-09-2003

EP 1333053	A2	06-08-2003	AT 366285 T	15-07-2007
			BR 0300154 A	09-09-2003
			CA 2417459 A1	30-07-2003
			DE 10203500 A1	07-08-2003
			EP 1333053 A2	06-08-2003
			JP 4241065 B2	18-03-2009
			JP 2003253120 A	10-09-2003
			KR 20030066367 A	09-08-2003
			KR 20090115783 A	06-11-2009
			TW I280253 B	01-05-2007
			US 2003195290 A1	16-10-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B33/187 C01B33/193 C09C1/30
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B C09C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 33 09 272 A1 (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND [DE]) 20. September 1984 (1984-09-20) Beispiel 1 das ganze Dokument	1-9
X	EP 1 048 696 A2 (DOW CORNING [US]) 2. November 2000 (2000-11-02) Anspruch 1; Beispiele 2, method 1 das ganze Dokument	1-9
X	GB 2 001 303 A (DEGUSSA) 31. Januar 1979 (1979-01-31) Beispiele 1,2 das ganze Dokument	1-9
	----- -/-	



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

12. April 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/06/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Straub, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 657 149 A (ILER RALPH K) 27. Oktober 1953 (1953-10-27) Beispiel 1 das ganze Dokument	1-9
X	----- EP 1 561 728 A1 (DEGUSSA [DE]) 10. August 2005 (2005-08-10) Anspruch 1 das ganze Dokument	10-13
X	----- EP 1 281 733 A1 (DEGUSSA [DE]) 5. Februar 2003 (2003-02-05) Anspruch 1 das ganze Dokument	10-13
X	----- US 4 273 589 A (NAUROTH PETER ET AL) 16. Juni 1981 (1981-06-16) Ansprüche 1, 2 das ganze Dokument	10-13
X	----- EP 1 295 906 A1 (DEGUSSA [DE]) 26. März 2003 (2003-03-26) Anspruch 1 das ganze Dokument	10-14
X	----- EP 1 333 053 A2 (DEGUSSA [DE]) 6. August 2003 (2003-08-06) Ansprüche 1, 12 das ganze Dokument -----	10-14

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☒ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9

Verfahren zur Herstellung einer modifizierten Fällungskieselsäure, wobei

- i) die Modifizierung in der Reaktionsmischung, die
 1. Säure und
 2. eine Verbindung ausgewählt aus einer Fällungskieselsäure und/oder $[\text{SiO}_4/2]$ -Ausgangsstoffen und
 3. ein Organosiliconat als Modifizierungsmittel umfasst, erfolgt,
- wobei die Modifizierungsreaktion während oder unmittelbar nach der Herstellreaktion der Fällungskieselsäure erfolgt,
- ii) die Reaktionsmischung anschließend gefiltert und gewaschen wird und
- iii) die Reaktionsmischung gegebenenfalls getrocknet wird, wobei als $[\text{SiO}_4/2]$ -Ausgangsstoffe Alkoxysilane oder Alkalisilicate eingesetzt werden.

2. Ansprüche: 10-13

Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) sie mindestens 95 Gew.-% Fällungskieselsäure enthält,
- b) der Gehalt an Kohlenstoff mindestens 0,5 Gew.-% beträgt,
- c) der Gehalt an Natrium und Kalium zusammen höchstens 5000 ppm beträgt und
- d) der Gehalt an Schwefel höchstens 2500 ppm beträgt.

3. Anspruch: 14

Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 13 als verstärkender Füllstoff in vernetzbaren Siliconkautschukmassen, als Antiblockmittel, in Tonern oder Entwicklern.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/067949

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3309272	A1	20-09-1984	DE	3309272 A1		20-09-1984
			EP	0125418 A1		21-11-1984

EP 1048696	A2	02-11-2000	DE	60016661 D1		20-01-2005
			DE	60016661 T2		06-10-2005
			EP	1048696 A2		02-11-2000
			JP	2000327321 A		28-11-2000
			US	6184408 B1		06-02-2001

GB 2001303	A	31-01-1979	BE	868524 A1		27-12-1978
			CA	1117734 A		09-02-1982
			DE	2729244 A1		04-01-1979
			ES	468615 A1		01-08-1979
			FR	2395952 A1		26-01-1979
			GB	2001303 A		31-01-1979
			JP	S632886 B2		21-01-1988
			JP	S5411899 A		29-01-1979
			NL	7802850 A		03-01-1979
			SE	432094 B		19-03-1984

US 2657149	A	27-10-1953	KEINE			

EP 1561728	A1	10-08-2005	AT	348074 T		15-01-2007
			CA	2495735 A1		03-08-2005
			DE	102004005411 A1		18-08-2005
			DK	1561728 T3		10-04-2007
			EP	1561728 A1		10-08-2005
			ES	2279299 T3		16-08-2007
			JP	4778244 B2		21-09-2011
			JP	2005231990 A		02-09-2005
			KR	20060041660 A		12-05-2006
			TW	200528396 A		01-09-2005
			US	2005192395 A1		01-09-2005
			US	2011172343 A1		14-07-2011

EP 1281733	A1	05-02-2003	AT	368708 T		15-08-2007
			BR	0202882 A		03-06-2003
			CN	1405085 A		26-03-2003
			DE	10138492 A1		13-02-2003
			EP	1281733 A1		05-02-2003
			ES	2290216 T3		16-02-2008
			JP	4440520 B2		24-03-2010
			JP	2003160327 A		03-06-2003
			KR	20030012822 A		12-02-2003
			TW	I296995 B		21-05-2008
			US	2003162881 A1		28-08-2003

US 4273589	A	16-06-1981	BE	856177 A1		27-12-1977
			CA	1109640 A		29-09-1981
			DE	2628975 A1		29-12-1977
			ES	460113 A1		16-08-1978
			ES	467824 A1		16-10-1978
			FR	2356596 A1		27-01-1978
			GB	1546325 A		23-05-1979
			JP	S532398 A		11-01-1978
			JP	S632887 B2		21-01-1988
			JP	S56164008 A		16-12-1981
			NL	7705498 A		30-12-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/067949

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
			SE		431762	B	27-02-1984	
			US		4273589	A	16-06-1981	

EP 1295906	A1	26-03-2003	CN		1408771	A	09-04-2003	
			EP		1295906	A1	26-03-2003	
			JP		2003192895	A	09-07-2003	
			KR		20030025874	A	29-03-2003	
			TW		593481	B	21-06-2004	
			US		2003181565	A1	25-09-2003	

EP 1333053	A2	06-08-2003	AT		366285	T	15-07-2007	
			BR		0300154	A	09-09-2003	
			CA		2417459	A1	30-07-2003	
			DE		10203500	A1	07-08-2003	
			EP		1333053	A2	06-08-2003	
			JP		4241065	B2	18-03-2009	
			JP		2003253120	A	10-09-2003	
			KR		20030066367	A	09-08-2003	
			KR		20090115783	A	06-11-2009	
			TW		I280253	B	01-05-2007	
			US		2003195290	A1	16-10-2003	
