

(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  
19. Januar 2017 (19.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/009033 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C01B 33/14* (2006.01)    *C01B 33/159* (2006.01)  
*C01B 33/141* (2006.01)    *C09C 1/30* (2006.01)  
*C01B 33/149* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/064966

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Juni 2016 (28.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15176279.6    10. Juli 2015 (10.07.2015)    EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **LORTZ, Wolfgang** [DE/DE]; Feldstraße 9, 63607 Wächtersbach (DE). **FISCHER, Ulrich** [DE/DE]; Am Kreuzberg 26, 63776 Mömbris (DE). **PANZ, Christian** [DE/DE]; Emsstraße 14a, 50389 Wesseling-Berzdorf (DE). **BERGMANN, Gabriele** [DE/DE]; Oberhaagstr. 7a, 63538 Großkrotzenburg (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: **SIO2 CONTAINING DISPERSION WITH HIGH SALT STABILITY**

(54) Bezeichnung : **SIO2 ENTHALTENDE DISPERSION MIT HOHER SALZSTABILITÄT**

(57) Abstract: The invention relates to a dispersion containing particles of a surface modified, hydrophilic silicic acid, wherein A) the particles of the surface modified, hydrophilic silicic acid comprise an aluminum atom and a hydrocarbon group, a) the aluminum atom is bound to a silicon atom of the particle surface by means of an oxygen atom, b) the hydrocarbon group comprises a silicon atom which is bound to a carbon atom of the carbon group, c) the average particle diameter  $d_{50}$  in the dispersion is 40 –200 nm, preferably 60 –150 nm, and B) the pH value of the dispersion is 8 or more.

(57) Zusammenfassung: Dispersion enthaltend Partikel einer oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure, wobei, A) die Partikel der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure ein Aluminiumatom und einen Kohlenwasserstoffrest umfassen, a) das Aluminiumatom über ein Sauerstoffatom an ein Siliciumatom der Partikeloberfläche gebunden ist, b) der Kohlenwasserstoffrest ein Siliciumatom umfasst, welches an ein Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffrestes gebunden ist, c) einen mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  in der Dispersion von 40 – 200 nm, bevorzugt 60 – 150 nm, besitzen und B) der pH-Wert der Dispersion 8 oder mehr ist.



WO 2017/009033 A1

**SiO<sub>2</sub> enthaltende Dispersion mit hoher Salzstabilität**

Die Erfindung betrifft SiO<sub>2</sub> enthaltende Dispersionen mit hoher Salzstabilität, deren Herstellung und Verwendung.

Die Verbesserung der Stabilität von wässrigen Siliciumdioxid-Dispersion ist Gegenstand der  
5 Forschung. Gewöhnlich wird versucht über eine geeignete Oberflächenmodifizierung der Siliciumdioxidpartikel die Dispersion vor Sedimentation und Reagglomeration zu schützen.

So wird beispielsweise in US2004241101 eine stabile pharmazeutische Dispersion offenbart, die mit Polyethylenglykolen oberflächenmodifizierte Siliciumdioxidpartikel enthält. Letztere können beispielsweise erhalten werden, indem man ein mit Ammoniak stabilisiertes kolloidales  
10 Siliciumdioxid mit einem polyethoxylierten Trialkoxysilan zur Reaktion bringt.

Die US2002172827 beschäftigt sich unter anderem mit der Herstellung redispergierbarer, nanoskaliger Siliciumdioxidpartikel. Dabei wird ein negativ geladenes Silicasol mit einem Aluminiumoxid beschichtet. Nachfolgend wird als oberflächenmodifizierendes Mittel Natriumdodecylbenzolsulfonat zugegeben.

15 In WO2004035474 wird ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen, wässrigen Dispersion beansprucht, die durch Mischen von silanisierten, kolloidalen Siliciumdioxidpartikeln mit einem organischen Bindemittel erhalten wird. Als Silanisierungsmittel dient beispielsweise ein Glycidylepoxysilan. Das organische Bindemittel kann ein Polyethylenglykol sein.

In Part. Syst. Charact. 2014, 31, 94–100 werden kolloidale Siliciumdioxidpartikel mit  
20 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan oberflächenmodifiziert um die Salzstabilität zu erhöhen. Auch in Clean Technology, www.ct-si.org, ISBN 978-1-4398-3419-0 (2010) 25-28 wird die Salzstabilität behandelt.

In der WO03/106339 wird eine Fällungskieselsäure beschrieben, die eine BET-Oberfläche von 150 - 400 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-Oberfläche von 140 - 350 m<sup>2</sup>/g und einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 0,2 - 5  
25 Gew.-% aufweist. Diese Kieselsäure kann mit einer Vielzahl von Silanen modifiziert werden und zu hydrophilen als auch zu hydrophoben Produkten führen. Auch das Verhältnis Silan zu Fällungskieselsäure kann über weite Grenzen variiert werden, nämlich 0.5 bis 50 Teile Silan, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure. Die Reaktion kann in der Dispersion der Fällungskieselsäure erfolgen, mit anschließender Trocknung und Temperung. Bedingungen hierzu  
30 werden nicht genannt, die Eigenschaften der Dispersion nicht weiter spezifiziert.

In WO02/22745 wird ein Verfahren zum Grundieren von Stahl offenbart, bei dem ein wässriges, Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Sol mit 0,05–2,0 Gew.-% Aluminiumoxid eingesetzt wird. Das Aluminiumoxid-Siliciumdioxid-Sol kann ein Silan-Kupplungsmittel enthalten, das Alkoxysilan-Gruppen und einen organischen Rest mit einer funktionelle Gruppe, wie eine Amino, Epoxid oder  
35 Isocyanat enthält.

In WO2010/042672 wird eine Beschichtungszusammensetzung für thermoplastische und duroplastische Substrate offenbart, umfassend eine wässrige Dispersion mit einem pH-Wert von weniger als 7,5. Diese enthält oberflächenmodifizierte Siliciumdioxid-Nanoteilchen, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 nm oder weniger, ein Alkoxysilan-Oligomer und ein Silan-  
 5 Kupplungsmittel. Als Oberflächenmodifizierungsmittel kommen solche in Frage, die einen Rest aufweisen, der mit den Silanolgruppen auf der Siliciumdioxidoberfläche reagieren kann, sowie einen hydrophilen Rest, beispielsweise eine Säurerest, eine Ammoniumrest, einen Polyoxyethylenrest oder eine Hydroxylgruppe.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass für etliche Anwendungen die erreichte Salzstabilität nicht  
 10 ausreichend ist. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher eine Dispersion bereitzustellen, die eine verbesserte Salzstabilität aufweist. Aufgabe der Erfindung war ebenso ein Verfahren zur Herstellung dieser Dispersion bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige Dispersion enthaltend Partikel einer oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure, wobei

- 15 A) die Partikel der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure ein Aluminiumatom und einen Kohlenwasserstoffrest umfassen,
- a) das Aluminiumatom über ein Sauerstoffatom an ein Siliciumatom der Partikeloberfläche gebunden ist,
  - b) der Kohlenwasserstoffrest ein Siliciumatom umfasst, welches an ein Kohlenstoffatom des  
 20 Kohlenwasserstoffrestes gebunden ist,
  - c) einen mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  in der Dispersion von 40 – 200 nm, bevorzugt 60 – 150 nm, besitzen und
- B) der pH-Wert der Dispersion 8 oder mehr ist.

Unter oberflächenmodifiziert ist zu verstehen, dass die Kieselsäure an ihrer Oberfläche Gruppen  
 25 trägt, die den Partikeln weitestgehend die hydrophilen Eigenschaften verleiht, die die nicht modifizierte Kieselsäure aufweist. Hierdurch bleibt die wässrige Dispersion stabil. Stabil soll heißen, dass keine nennenswerte Reagglomeration und damit keine Sedimentation erfolgen. Hydrophobierten Partikel würden in einer wässrigen Lösung in kürzester Zeit reagglomerieren und separieren.

30 Diese Stabilität soll auch in wässrigen Lösungen mit einer hohen Salzkonzentration und bei erhöhten Temperaturen erhalten bleiben. Für die wässrige Dispersion der vorliegenden Erfindung gilt, dass eine 0,5 gewichtsprozentige wässrige Dispersion in einer, Seewasser simulierenden, Referenzlösung wenigstens einen Monat bei einer Temperatur von 60°C stabil ist. Die Testung der Stabilität erfolgt in einer Referenzlösung, die erhalten wird, indem man bei 23°C zu einem Gemisch  
 35 aus 28,500 g NaCl, 0,220 g NaHCO<sub>3</sub>, 4,066 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,625 g CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O, 3,162 g MgCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, 0,024 g SrCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O und 0,721 g KCl soviel vollentsalztes Wasser gibt, bis man 1000 ml Lösung enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Anteil an Al in der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure  $\leq 0,15$  mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche ist. Besonders bevorzugt ist 0,05 – 0,15 mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche.

5 Bevorzugt können solche Partikel, vor der Oberflächenmodifizierung, aus pyrogenen Prozessen erhalten werden. Dabei werden Siliciumverbindungen in einer Flamme, erzeugt durch die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff, umgesetzt. Die so erhaltenen Pulver werden als „pyrogen“ oder „fumed“ bezeichnet. Bei der Reaktion werden zunächst hochdisperse Primärpartikel gebildet, die im weiteren Reaktionsverlauf zu Aggregaten zusammenwachsen. Die Aggregatdimensionen dieser Pulver ist in der Regel im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die Partikel weisen an der der Oberfläche Hydroxylgruppen  
10 auf. Durch geeignete Vermahlung können diese in den für die vorliegende Erfindung vorteilhaften nm-Bereich überführt werden und nachfolgend mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel behandelt werden.

Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse bezüglich der Salz- und Temperaturstabilität der wässrigen Dispersion mit einer oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure erhalten  
15 werden, welche in der Dispersion, einen mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  von 40 – 200 nm aufweist. Der mittlere Partikeldurchmesser kann mit den üblichen dem Fachmann bekannten Methoden der Lichtstreuung zur Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen in Dispersionen bestimmt werden.

Die oberflächenmodifizierte, hydrophile Kieselsäure kann in Form isolierter Einzelpartikel und/oder  
20 in Form von aggregierten Partikeln vorliegen. Im Falle von aggregierten Partikeln beschreibt der mittlere Partikeldurchmesser die Dimension des Aggregates.

Die in der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion vorliegende oberflächenmodifizierte, hydrophile Kieselsäure ist unter anderem dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenmodifizierung einen Kohlenwasserstoffrest umfasst, der über ein C-Atom an ein Si-  
25 Atom an gebunden ist. Die Kohlenwasserstoffrest ist so zu wählen, dass die oberflächenmodifizierte Kieselsäure in der wässrigen Dispersion hydrophile Eigenschaften aufweist. Dies ist beispielsweise von der Anzahl der Kohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffrestes und dem Vorhandensein von funktionellen, hydrophilen Gruppen, wie Hydroxy-, Ether-, Amin- oder Carboxylgruppen abhängig. Bevorzugt ist der Kohlenwasserstoffrest  
30 durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen. Besonders bevorzugt ist das Heteroatom des O oder N ist.

Der Kohlenstoffgehalt der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure beträgt bevorzugt 3 – 25 Gew.-%.

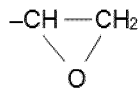
Bevorzugt wird eine Oberflächenmodifizierung aus der Gruppe bestehend aus  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}_m-\text{R}$   
35 ausgewählt, wobei Si das Si-Atom ist, welches über ein C-Atom an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, und

$n = 1, 2, 3$  und  $m = 0, 1$

R ein Rest ist, der keine hydrophobe Eigenschaften verleiht, und bevorzugt

für den Fall, dass  $m = 1$  ist

5 R = -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C(=O)OCH<sub>3</sub>, -C(=O)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -O-C(=O)CH<sub>3</sub>,  
-O-C(=O)CH<sub>3</sub>, -O-C(=O)CH=CH<sub>2</sub>, -O-C(=O)CH=CH(CH<sub>3</sub>), -C(=O)CH<sub>3</sub>, -C(=O)H, NH<sub>2</sub>;



und für den Fall, dass  $m=0$  ist, R den vorgenannten Resten entspricht, jedoch ohne -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Y = -(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sub>o</sub>-,  $o = 1 - 30$ , R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,

besonders bevorzugt  $o = 5 - 15$  und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H;

10 -(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>)<sub>p</sub>-,  $p = 1 - 30$ , R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = unabhängig

oder ein Gemisch der vorgenannten Reste R und Y ist.

In der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion beträgt der Anteil an Wasser bevorzugt 50 - 90 Gew.-% und an oberflächenmodifizierter, hydrophiler Kieselsäure bevorzugt 10 - 50 Gew.-%. Je nach der geplanten weiteren Verwendung kann der Anteil an oberflächenmodifizierter, hydrophiler

15 Kieselsäure weiter reduziert werden.

Die flüssige Phase kann neben Wasser noch geringe Anteile von Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol enthalten. Der Anteil an Alkohol beträgt in der Regel weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt 3 - 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Dispersion.

Der pH-Wert der flüssigen Phase der Dispersion beträgt 8 oder mehr, bevorzugt 8 - 12, besonders

20 bevorzugt 9 - 11.

Die erfindungsgemäße wässrige Dispersion kann geringe Mengen, weniger als 100 ppm, an üblichen Dispergiemitteln enthalten. Die Anwesenheit von Dispergiemitteln ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch nicht gewünscht. Der stabilisierende Effekt der erfindungsgemäßen Dispersion liegt allein in der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure begründet.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion, bei dem man eine hydrophile Kieselsäure, welche an der Oberfläche Hydroxylgruppen aufweist, in einem wässrigen Lösungsmittel dispergiert und nachfolgend ein Mittel zur Oberflächenmodifizierung hinzufügt, bei dem ein Si-Atom über ein C-Atom an einen Kohlenwasserstoffrest und das Si-Atom weiterhin an ein oder mehrere Hydroxygruppen,

30 Alkoxygruppen, Halogenidgruppen oder Mischungen daraus gebunden ist, und das Gemisch zur Reaktion bringt und gegebenenfalls das Hydrolyseprodukt abtrennt.

Die Menge des Oberflächenmodifizierungsmittels richtet sich nach dem gewünschten Verhältnis von Kieselsäure zu Oberflächenmodifizierungsmittel. Als geeignete Größe erweist sich der Kohlenstoffanteil der oberflächenmodifizierten Kieselsäure. Dieser ist bevorzugt 3 - 25 Gew.-%.

Dabei ist die Menge der bei der Hydrolyse abgespaltenen Hydroxygruppen, Alkoxygruppen oder Halogenidgruppen zu berücksichtigen.

- Zur Dispergierung stehen dem Fachmann etliche Methoden zur Verfügung. Zur Herstellung feinteiliger Dispersionen stehen beispielsweise Vorrichtungen wie Ultraschallsonden, Kugelmühlen, 5 Rührwerkskugelmühlen, Rotor-/Statormaschinen, Planetenknetter/-mixer oder Hochenergiemühlen oder Kombinationen zur Verfügung. So kann beispielsweise mittels eines Rotor-/Statorsystems eine Vordispersion hergestellt werden, die in einem nachfolgend Schritt mittels einer Hochenergiemühle weiter vermahlen wird. Durch diese Kombination können beispielsweise extra feine Dispersionen mit einem Partikeldurchmesser von 200 nm oder weniger hergestellt werden. 10 Bei einer Hochenergiemühle wird eine unter einem hohen Druck stehende Vordispersion in zwei oder mehrere Ströme geteilt, die dann über eine Düse entspannt werden und exakt aufeinandertreffen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Kieselsäure bereits in Form einer wässrigen Dispersion einzubringen.

- 15 In der Regel wird das Gemisch zur Reaktion gebracht, indem man einen pH-Wert von 11 oder mehr einstellt, das Gemisch bei einer Temperatur von 50 – 95°C über einen Zeitraum von 1 – 30 Minuten thermisch behandelt und nachfolgend gegebenenfalls einen pH-Wert von 8 – 10 einstellt.

- Bei dem in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Kieselsäure handelt es sich um eine, bei der an der Oberfläche Hydroxylgruppen vorliegen. Vorzugsweise wird eine pyrogene 20 Kieselsäure eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll der Begriff „Kieselsäure“ auch Mischoxide und dotierte Kieselsäuren umfassen, deren Hauptbestandteil mit einem Anteil von mehr als 50 Gew.-%, besser mehr als 90 Gew.-%, am besten mehr als 99 Gew.-%, Siliciumdioxid ist.

- Geeignete Mischoxidkomponenten sind beispielsweise Al oder Ti. Besonders geeignet ist ein Si-Al- 25 Mischoxid, bei dem ein Al-Atom Bestandteil der Partikeloberfläche ist und dessen Gewichtsverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  0,1:99,9 – 5:95 ist.

- Weiterhin können mit Alkalimetall, insbesondere mit Kalium, dotierte Kieselsäuren eingesetzt werden. Der Anteil an Kalium, gerechnet als  $\text{K}_2\text{O}$ , beträgt 0,005–5 Gew.-%, die BET-Oberfläche von 100 bis 350  $\text{m}^2/\text{g}$ . Solche Kieselsäuren sind beispielsweise in WO2008/071462, EP1216956 30 oder WO2006/134014 offenbart. Diese Kieselsäuren weisen einen sehr niedrigen Aggregationsgrad auf und sind trotz hoher BET-Oberfläche leicht zu dispergieren.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird das Mittel zur Oberflächenmodifizierung bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{X}_{4-a}[\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}_m-\text{R}]_a$  ausgewählt, mit

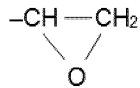
- a = 1,2,3; bevorzugt a = 1; n = 1, 2, 3; m = 0, 1, 35 X = H, OH,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{H}_3$ ,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ; Cl,

$Y = -(OCR^1R^2-CR^3R^4)_o-$ ,  $o = 1 - 30$ ,  $R^1, R^2, R^3, R^4 =$  unabhängig voneinander H oder  $CH_3$ ,  
 besonders bevorzugt  $o = 5 - 15$  und  $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$ ;

$-(OCR^1R^2-CR^3R^4-CR^5R^6)_p-$ ,  $p = 1 - 30$ ,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 =$  unabhängig voneinander H oder  $CH_3$ ,

- 5 R ein Rest ist, der keine hydrophobe Eigenschaften verleiht, und bevorzugt für den Fall, dass  $m = 1$  ist

$R = -H, -CH_3, -C_2H_5, -OH, -OCH_3, -OC_2H_5, -C(=O)OCH_3, -C(=O)OC_2H_5, -O-C(=O)CH_3,$   
 $-O-C(=O)CH_3, -O-C(=O)CH=CH_2, -O-C(=O)CH=CH(CH_3), -C(=O)CH_3, -C(=O)H, NH_2;$



- 10 und für den Fall, dass  $m=0$  ist, R den vorgenannten Resten entspricht, jedoch ohne  $-H, -CH_3, -C_2H_5$ .

$Y = -(OCR^1R^2-CR^3R^4)_o-$ ,  $o = 1 - 30$ ,  $R^1, R^2, R^3, R^4 =$  unabhängig voneinander H oder  $CH_3$ ,  
 besonders bevorzugt  $o = 5 - 15$  und  $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$ ;

$-(OCR^1R^2-CR^3R^4-CR^5R^6)_p-$ ,  $p = 1 - 30$ ,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 =$  unabhängig

oder ein Gemisch der vorgenannten Reste R und Y ist.

- 15 Es ist ebenso denkbar, dass Y verzweigte Polyethylenglykole umfasst. Hierbei stellt R und wenigstens einer der Reste  $R^1-R^6$  eine  $-(OCH_2-CH_2)_r-$ Gruppierung dar, mit  $r = 5 - 15$ .

Besonders bevorzugt kann das Mittel zur Oberflächenmodifizierung aus der Gruppe bestehend aus  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3-OCH_3$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_3-OCH_3$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_{6-9}-OCH_3$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_{9-12}-OCH_3$ ,  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_{21-24}-OCH_3$  und

- 20  $(CH_3CH_2O)_3Si(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_{8-12}OH$  ausgewählt sein.

Weiterhin kann das Mittel zur Oberflächenmodifizierung aus der Gruppe bestehend aus

$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$ ,  $(RO)_3Si-(CH_2)_3-CH-CH_2-NH_2$ ,  $(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ ,

$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2NH(CH_2)-NH_2$ ,  $(RO)_3Si-(CH_2)_3-N-[(CH_2)_2NH(CH_2)-NH_2]_2$ ,

$R = CH_3, C_2H_5$ , ausgewählt sein.

- 25 Weiterhin sind zur Oberflächenmodifizierung wässrige Zusammensetzungen geeignet, die

Organopolysiloxane mit Glycidetheralkylresten, Acryloxyalkylresten und/oder

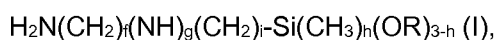
Methacryloxyalkylresten enthalten. Weiterhin kann das Organopolysiloxan als weitere funktionelle

Gruppen Aminoalkyl-Reste oder Alkyl-Reste oder Aminoalkyl- und Alkyl-Rest enthalten.

Vorzugsweise trägt dabei jedes Silicium im Organopolysiloxan eine funktionelle Gruppe. Die

- 30 organopolysiloxanhaltige Zusammensetzungen können erhalten werden durch Mischen

wasserlöslicher Organosilane der Formel I

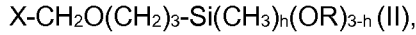


wobei  $0 \leq f \leq 6$ ,  $g = 0$  falls  $f = 0$ ,  $g = 1$  falls  $f > 1$ ,  $0 \leq i \leq 6$ ,  $0 \leq h \leq 1$  und R eine Methyl-, Ethyl-,

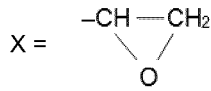
Propyl- oder Isopropyl-Gruppe sind, bevorzugt Aminopropyltriethoxysilan,

- 35 mit

wasserlöslichen, jedoch in wässrigem Medium nicht stabilen Organosilanen der Formel II

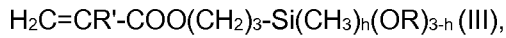


wobei  $0 \leq h \leq 1$  ist und R einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropyl-Rest darstellt, bevorzugt Glycidylxypropyltrimethoxysilan und



und/oder

- 5 Organosilanen der Formel III



wobei  $0 \leq h \leq 1$  ist, R einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropyl-Rest und R' einen Methyl- oder Wasserstoff-Rest darstellen, bevorzugt Methacryloxypropyltrimethoxysilan,

und nicht wasserlöslichen Organosilanen der Formel IV

- 10  $\text{R}''\text{-Si}(\text{CH}_3)_h(\text{OR})_{3-h}$  (IV),

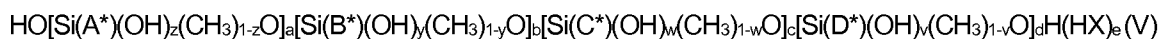
wobei  $0 \leq h \leq 1$  ist, R einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropyl-Rest und R'' einen linearen, verzweigten oder cyclischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen, bevorzugt Propyltrimethoxysilan,

in dem molaren Verhältnis  $M = a/(b+c+d)$ , wobei a die Summe der Molzahlen der Organosilane

- 15 gemäß Formel I, b die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel II sowie c die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel III und d die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel IV sind, mit  $0 \leq M \leq 3$  und mindestens  $b > 0$  oder  $c > 0$ .

Das Gemisch wird mit einem Wasser/Säure-Gemisch versetzt, der pH-Wert der Reaktionsmischung auf einen Wert zwischen 1 und 8 eingestellt und der Alkohol entfernt.

- 20 Die organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzungen können idealisiert dargestellt werden gemäß der Formel



wobei A\* einen Aminoalkyl-Rest abgeleitet aus der Formel I,

B\* einen Glycidetheralkyl-Rest abgeleitet aus der Formel II,

- 25 C\* einen Acryloxyalkyl- oder Methacryloxyalkyl-Rest abgeleitet aus der Formel III und

D\* einen Alkyl-Rest gemäß der allgemeinen Formel IV bedeuten,

HX eine Säure darstellt, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist,

v gleich 0 oder 1 und w gleich 0 oder 1 und y gleich 0 oder 1 und z gleich 0 oder 1 und  $a+b+c+d \geq 4$  und  $a \leq e \leq 2a$  sind, mit  $0 \leq a/(b+c+d) \leq 3$ , genügen.

- 30 Die organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzungen weisen bevorzugt einen pH-Wert von 1 – 8, besonders bevorzugt von 3 – 6 auf.

Aus der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion kann durch Abtrennen der flüssigen Phase, beispielsweise durch Sprühtrocknung, ein leicht redispersierbares, oberflächenmodifiziertes Pulver erhalten werden. Dieses Pulver kann durch geringen Energieeintrag, beispielsweise durch Rühren,

- 35 in eine wässrige Phase eingearbeitet werden, ohne dass es zu einer bemerkenswerten

Aggregation der Partikel kommt. Die Partikeldurchmesser in dieser Dispersion können bei 40 – 200 nm liegen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine oberflächenmodifizierte, hydrophile Kieselsäure, die

- 5 a) ein Aluminiumatom aufweist, welches über ein Sauerstoffatom an ein Siliciumatom der Partikeloberfläche gebunden ist,
- b) ein Kohlenwasserstoffrest enthält, der ein Siliciumatom umfasst, welches an ein Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffrestes gebunden ist,
- c) eine BET-Oberfläche von 40 – 500 m<sup>2</sup>/g aufweist und
- 10 d) einen mittleren Partikeldurchmesser d<sub>50</sub> in der Dispersion von 40 – 200 nm, bevorzugt 60 – 150 nm, besitzt und
- e) eine Oberflächenmodifizierung aufweist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Y<sub>m</sub>-R ist, wobei Si das Si-Atom ist, welches über ein C-Atom an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, und
- 15 n = 1, 2, 3; m = 0, 1,  
 X = H, OH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl,  
 Y = -(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sub>o</sub>-, o = 1 – 30, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,  
 -(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>)<sub>p</sub>-, p = 1 – 30, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,
- 20 R ein Rest ist, der keine hydrophobe Eigenschaften verleiht, und bevorzugt für den Fall, dass m = 1 ist  
 R = -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C(=O)OCH<sub>3</sub>, -C(=O)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -O-C(=O)CH<sub>3</sub>,  
 -O-C(=O)CH<sub>3</sub>, -O-C(=O)CH=CH<sub>2</sub>, -O-C(=O)CH=CH(CH<sub>3</sub>), -C(=O)CH<sub>3</sub>, -C(=O)H, NH<sub>2</sub>;
- $$\begin{array}{c} \text{-CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$
- 25 und für den Fall, dass m=0 ist, R den vorgenannten Resten entspricht, jedoch ohne -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.  
 Y = -(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sub>o</sub>-, o = 1 – 30, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,  
 besonders bevorzugt o = 5 – 15 und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H;  
 -(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>)<sub>p</sub>-, p = 1 – 30, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = unabhängig  
 oder ein Gemisch der vorgenannten Reste R und Y ist
- 30 Die BET-Oberfläche der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure beträgt 40 – 500 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 80 – 300 m<sup>2</sup>/g. Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion und der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure jeweils als Bestandteil von pharmazeutischen Zubereitungen, kosmetischen Zubereitungen,

- 35 wasserbasierender Farbe und Lacke, von Reinigungsmitteln, von Geschirrspülmitteln und von Streichfarben in der Papierindustrie.

## Beispiele

## Salzstabilität bei 60°C

In 900 g voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) werden 28,500 g NaCl, 0,220 g NaHCO<sub>3</sub>, 4,066 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,625 g CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O, 3,162 g MgCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, 0,024 g SrCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, 0,721 g KCl

5 gelöst und mit VE-Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

99,5 g dieser Lösung werden in einer 125 ml Weithalsflaschen aus NALGENE® FEP (Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer; Thermo Scientific) vorgelegt und 0,5 g der zu prüfenden Dispersion hinzugegeben und durch Schütteln homogenisiert. Das Gemisch wird bei 60°C im Trockenschrank gelagert und das Auftreten eines Niederschlages visuell kontrolliert.

## 10 Einsatzstoffe

AERODISP® W 7512 S, Evonik Industries, ist eine saure, niedrigviskose, wässrige Kieselsäure-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 %. Der zugrundeliegende Feststoff ist AEROSIL® 200, Evonik Industries, eine pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g.

15 AERODISP® W 7520 N, Evonik Industries, ist eine mit Natronlauge stabilisierte, niedrigviskose, wässrige Kieselsäure-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20%. Der zugrundeliegende Feststoff ist AEROSIL® 200, Evonik Industries, eine pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g.

AERODISP® W 7330 N, Evonik Industries, ist eine mit Natronlauge stabilisierte, wässrige Kieselsäure-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30%. Der zugrundeliegende Feststoff ist

20 AEROSIL® 130, Evonik Industries, eine pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 130 m<sup>2</sup>/g.

AERODISP® W 7320 N, Evonik Industries, ist eine mit Natronlauge stabilisierte, wässrige Kieselsäure-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20%. Der zugrundeliegende Feststoff ist

25 AEROSIL® 130, Evonik Industries, eine pyrogene Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 130 m<sup>2</sup>/g.

## Dispersion von kalium-dotierter Kieselsäure

In einem 100 l Edelstahl-Ansatzbehälter werden 45,0 kg Wasser vorgelegt. Anschließend werden mit Hilfe des Saugrüssels der Ystral Conti-TDS 3 (Statorschlitze: 4 mm Kranz und 1 mm Kranz, Rotor/Stator-Abstand ca. 1 mm) unter Scherbedingungen 30 kg kalium-dotierte Kieselsäure

30 eingesaugt. Die kalium-dotierte Kieselsäure entspricht Beispiel P1 aus WO2008/071462. Sie weist eine BET-Oberfläche von 216 m<sup>2</sup>/g. Der K-Anteil beträgt 0,12 Gew.-%, berechnet als K<sub>2</sub>O. Nach Beendigung der Zugabe wird der Einsaugstutzen geschlossen und noch bei 3000 U/min 20 min lang nachgeschert. Mit 20 kg Wasser wird die Dispersion verdünnt und mit Natronlauge der pH-Wert 10,0 eingestellt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt um einen SiO<sub>2</sub>-Gehalt von

35 25 Gew.-% zu erreichen und noch einmal ca. 5 Minuten zwecks Homogenisierung nachgeschert.

AERODISP® W 630, Evonik Industries, ist eine wässrige Aluminiumoxid-Dispersion mit einem pH-Wert von 3 – 5 und einem Feststoffgehalt von 30%. Der zugrundeliegende Feststoff ist AEROXIDE® Alu C, Evonik Industries, ein pyrogenes Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 100 m<sup>2</sup>/g.

- 5 Natriumaluminatlösung, 10 Gew.-%, hergestellt aus wasserfreiem technischem Natriumaluminat, Sigma-Aldrich, und VE-Wasser. Einige wenige unlösliche Rückstände werden durch Filtration entfernt.

LUDOX® SM 30, Grace, ist eine wässrige, mit NaOH stabilisierte, kolloidale Silicadispersion mit einer Partikelgröße von 8 nm und einem Gehalt an SiO<sub>2</sub> von 30 Gew.-%.

- 10 LUDOX® HS 40, Grace, ist eine wässrige, mit NaOH stabilisierte, kolloidale Silicadispersion mit einer Partikelgröße von 12 nm und einem Gehalt an SiO<sub>2</sub> von 40 Gew.-%.

LUDOX® CL, Grace, ist eine wässrige Dispersion von mit Al umhüllten, kolloidalem Silica mit 22 nm Partikelgröße. Der pH ist 3,5 – 4,5, der Feststoffgehalt 39 – 43 Gew.-%.

Mittel zur Oberflächenmodifizierung

- 15 OM1: 2-[Methoxy(polyethyleneoxy)<sub>6-9</sub>propyl] trimethoxysilan  
 OM2: Hydrolysat aus 3-Glycidylpropyl-Trimethoxysilan gemäß Beispiel 1, EP-A-832911  
 OM3: DYNASYLAN® GLYMO, Evonik Industries

Wasser: es handelt es sich um vollentsalztes Wasser; Natronlauge: 25 Gew.-% NaOH; Salzsäure: 20 Gew.-% HCl

- 20 Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Zu einer verdünnten Natriumaluminatlösung aus 10 g VE-Wasser und 2,37 g der filtrierte Natriumaluminatlösung werden 40 g AERODISP® W 7320 langsam und unter Rühren zugetropft. Nach der Zugabe läßt man noch 10 Minuten nachrühren. Dann gibt man 5,90 g OM2 hinzu. Anschließend wird für 10 Minuten auf 90°C erhitzt und der pH-Wert mit Salzsäure auf 9

- 25 eingestellt.

0,064 mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche; d<sub>50</sub> = 128 nm; Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 4 Wochen.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Zu 10 g Wasser werden 2,19 g der Natriumaluminatlösung gegeben. Nun wird unter Rühren tropfenweise 40 g AERODISP® W 7512 S hinzu gegeben und nach der Zugabe 10 Minuten weiter gerührt. Nun werden 3,1 g OM3 tropfenweise hinzugegeben und unter Rühren auf 90°C aufgeheizt. Nach 10 Min läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und der pH-Wert wird mit Salzsäure auf 9 gestellt.

- 30

0,064 mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche; d<sub>50</sub> = 109 nm; Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 9 Wochen

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

- 35 Zu 10 g Wasser werden 2,19 g der Natriumaluminatlösung gegeben. Nun wird unter Rühren tropfenweise 40 g AERODISP® W 7512 S hinzugegeben und nach der Zugabe 10 Minuten weiter gerührt. Nun werden 6,8 g OM1 tropfenweise hinzugegeben und unter Rühren auf 90°C

aufgeheizt. Nach 10 Min läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und der pH-Wert wird mit Salzsäure auf 9 eingestellt.

0,064 mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche; d<sub>50</sub> = 111 nm; Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 3 Monate

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

- 5 Zu 10 g Wasser werden 3,64 g der Natriumaluminatlösung gegeben. Nun wird unter Rühren tropfenweise 40 g AERODISP® W 7520 N hinzu gegeben und nach der Zugabe 10 Minuten weiter gerührt. Nun werden 6,8 g OM1 tropfenweise hinzugegeben und unter Rühren auf 90°C aufgeheizt. Nach 10 Min läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und der pH-Wert wird mit Salzsäure auf 9 gestellt. 0,064 mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche; d<sub>50</sub> = 101 nm; Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 4 Wochen

10 Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Es werden 400 g Wasser vorgelegt und mit Hilfe eines Dissolvers 45,5 g der Natriumaluminatlösung und 200 g der Dispersion von kaliumdotierter Kieselsäure eingearbeitet. Dieses wird insgesamt 4 mal durchgeführt, in Summe also 182 g Natriumaluminatlösung und 800 g der Dispersion. Mit der letzten Zugabe steigt die Viskosität stark an. Nun werden OM1 unter

15 Rühren hinzu gegeben wobei die Dispersion wieder dünnflüssig wird. Nun wird auf 90°C aufgeheizt und für 30 Minuten die Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Salzsäure ein pH von 9 eingestellt.

0,128 mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche; d<sub>50</sub> = 72 nm; Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 4 Wochen

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

- 20 Es werden zu 10 g Wasser werden 1,185 g der Natriumaluminatlösung gegeben. Nun werden 10 g AERODISP® W 7320 N langsam und unter Rühren hinzugegeben. Nun folgt wieder eine Zugabe von 1,185 g der Natriumaluminatlösung und 10 g AERODISP® W 7320 N. Dieses Procedere wird noch zweimal wiederholt, so dass insgesamt 4,74 g der Natriumaluminatlösung und 40 g AERODISP® W 7320 N eingesetzt werden. Anschließend wird die erhaltene Dispersion 30
- 25 Minuten bei 85°C gealtert.

Nach Zugabe von 7,36 g OM1 zugegeben und es wird noch weitere 15 Minuten bei 85°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Salzsäure ein pH von 9 eingestellt.

0,128 mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche; d<sub>50</sub> = 119 nm; Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 1 Woche

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

- 30 Zu 40 g Wasser werden unter Rühren 1 g der Natriumaluminatlösung und dann 5 g eines Kieselsols, hergestellt aus 20 g Ludox® HS 40 von Grace und 20 g Wasser, zugegeben. Diese schrittweise Zugabe wird so oft wiederholt bis insgesamt 8 g der Natriumaluminatlösung und 40 g des Kieselsoles hinzugegeben wurden. Es entstehen bei der Zugabe der Natriumaluminatlösung kleine Flocken, die sich nach Zugabe der Dispersion wieder langsam auflösen. Nun wird bei 70°C
- 35 für 3 Stunden weiter gerührt.

Anschließend werden 10 g OM2 hinzugegeben und auf 90°C aufgeheizt. Nach 10 Minuten bei 90°C läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und stellt den pH-Wert mit Salzsäure auf pH 9 ein.

0,127 mg Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche; Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 3-4 Tage

## Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Zu 67 g AERODISP® W 7512 S werden langsam und unter Rühren 11,3 g OM1 gegeben. Es tritt zuerst ein Viskositätsanstieg auf der aber bei weiterer Zugabe wieder abnimmt. Nun wird mit Natronlauge unter Rühren ein pH von 11 eingestellt und die Mischung auf 90°C erwärmt. Nach 10 Minuten bei 90°C wird abgekühlt und mit Salzsäure ein pH von 9 eingestellt.  
5 Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 1 Tag

## Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Zu 40 g AERODISP® W 7520 N werden langsam und unter Rühren 11,3 g OM1 zugegeben. Nun wird mit Natronlauge unter Rühren ein pH von 11 eingestellt und die Mischung auf 90°C erwärmt. Nach 10 Minuten bei 90°C wird abgekühlt und mit Salzsäure ein pH von 9 eingestellt.  
10 Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 1 Tag

## Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Zu 100 g einer mit Wasser auf 10 Gew.-% verdünnten LUDOX® 30 SM Dispersion werden bei 80°C innerhalb von 3 Stunden 4,3 g OM1 unter Rühren hinzu getropft. Es wird bei 80°C 6 Stunden weiter gerührt.  
15 Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 1 Tag

## Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

Zu 249 g LUDOX® HS 40 werden 30 g OM1 gegeben. Die Dispersion wird auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur 16 Stunden gerührt.  
20 Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 1 Tag

## Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel)

26,7 g LUDOX® CL werden mit 13,3 g Wasser auf 20 Gew.-% verdünnt. Zu diesem Sol werden langsam und unter Rühren 13,0 g OM1 zugegeben. Nun wird mit Natronlauge unter Rühren ein pH von 11 eingestellt und die Mischung auf 90°C erwärmt. Nach 10 Minuten bei 90°C wird abgekühlt und mit Salzsäure ein pH von 9 eingestellt.  
25 Nach zwei Tagen bei 60°C tritt ein wolkiger Niederschlag auf.  
0,174 Al/m<sup>2</sup> BET-Oberfläche (berechnet aus Angaben des Herstellers)  
Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 2 Tage

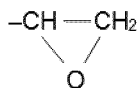
## Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

30 26,7 g AERODISP® W 630 werden mit 13,3 g Wasser auf 20 % verdünnt. Zu dieser Dispersion werden langsam und unter Rühren 5,67 g OM1 zugegeben. Nun wird mit Natronlauge unter Rühren ein pH von 11 eingestellt und die Mischung auf 90°C erwärmt. Nach 10 Minuten bei 90°C wird abgekühlt und mit Salzsäure ein pH von 9 eingestellt.  
Stabilität in Referenzlösung bei 60°C: 1 Tag

35 Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen der Beispiele 1 – 4 weisen eine sehr gute Stabilität in der Referenzlösung bei erhöhter Temperaturen auf. Diese Stabilität ist bei den Vergleichsbeispielen 5 – 13 nicht gegeben.

**Patentansprüche**

1. Wässrige Dispersion enthaltend Partikel einer oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 A) die Partikel der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure ein Aluminiumatom und einen Kohlenwasserstoffrest umfassen,
- a) das Aluminiumatom über ein Sauerstoffatom an ein Siliciumatom der Partikeloberfläche gebunden ist,
- b) der Kohlenwasserstoffrest ein Siliciumatom umfasst, welches an ein Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffrestes gebunden ist,
- 10 c) einen mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  in der Dispersion von 40 – 200 nm, besitzen und
- B) der pH-Wert der Dispersion 8 oder mehr ist.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil Al in der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure  $\leq 0,15 \text{ mg Al/m}^2 \text{ BET-Oberfläche}$  ist.
- 15 3. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenstoffgehalt der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure 3 – 25 Gew.-% beträgt.
4. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoffrest durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen ist.
- 20 5. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe bestehend aus  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}_m-\text{R}$  ausgewählt ist, wobei das Siliciumatom über ein Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffrestes gebunden ist, und
- $n = 1, 2, 3$  und  $m = 0, 1$
- 25  $\text{Y} = -(\text{OCR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4)_o-$ ,  $o = 1 - 30$ ,  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 =$  unabhängig voneinander H oder  $\text{CH}_3$ ,  
 $-(\text{OCR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^5\text{R}^6)_p-$ ,  $p = 1 - 30$ ,  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6 =$  unabhängig voneinander H oder  $\text{CH}_3$ ,
- R ein Rest ist, der keine hydrophobe Eigenschaften verleiht, oder ein Gemisch der vorgenannten Reste R und Y ist.
- 30 6. Wässrige Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass für den Fall, dass  $m = 1$  ist
- $\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{OH}, -\text{OCH}_3, -\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3, -\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3,$   
 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3, -\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3), -\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3, -\text{C}(=\text{O})\text{H}, \text{NH}_2$



und für den Fall, dass  $m=0$  ist, R den vorgenannten Resten entspricht, jedoch ohne -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

$Y = -(OCR^1R^2-CR^3R^4)_o^-$ ,  $o = 1 - 30$ ,  $R^1, R^2, R^3, R^4 =$  unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>, besonders bevorzugt  $o = 5 - 15$  und  $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$ ;

5  $-(OCR^1R^2-CR^3R^4-CR^5R^6)_p^-$ ,  $p = 1 - 30$ ,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 =$  unabhängig sind.

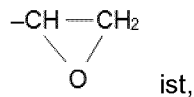
7. Wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Dispersion der Anteil an Wasser 50 - 90 Gew.-% und an oberflächenmodifizierter Kieselsäure 10 - 50 Gew.-% beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 bis 7, 10 dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer wässrigen Lösung eines Alkalialuminates, bevorzugt Natriumaluminat, eine Kieselsäure, welche an der Oberfläche der Partikel jeweils Hydroxylgruppen tragende Siliciumatome aufweist, gibt und reagieren läßt und nachfolgend ein Mittel zur Oberflächenmodifizierung hinzufügt, bei dem ein Siliciumatom über ein Kohlenstoffatom an 15 einen Kohlenwasserstoffrest und das Siliciumatom weiterhin an ein oder mehrere Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Halogenidgruppen oder Mischungen daraus gebunden ist, das Gemisch zur Reaktion bringt, den pH-Wert gegebenenfalls einstellt und das Hydrolyseprodukt gegebenenfalls abtrennt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kieselsäure in Form einer 20 wässrigen Dispersion einbringt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch zur Reaktion bringt, indem man einen pH-Wert von 11 oder mehr einstellt, das Gemisch bei einer Temperatur von 50 – 95°C über einen Zeitraum von 1 – 30 Minuten thermisch behandelt und nachfolgend gegebenenfalls einen pH-Wert von 8 oder mehr 25 einstellt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine pyrogene Kieselsäure einsetzt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Si-Al-Mischoxid einsetzt, bei dem ein Al-Atom Bestandteil der Partikeloberfläche ist 30 und dessen Gewichtsverhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 0,1:99,9 – 5:95 ist.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man eine kalium-dotierte Kieselsäure mit einem Gehalt an Kalium, gerechnet als K<sub>2</sub>O, von 0,005–5 Gew.-%, und einer BET-Oberfläche von 100 bis 350 m<sup>2</sup>/g einsetzt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zur Oberflächenmodifizierung aus der Gruppe bestehend aus  $X_{4-a}[\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}_m-\text{R}]_a$  ausgewählt ist, und  
 $a = 1, 2, 3$ ; bevorzugt  $a = 1$ ;  $n = 1, 2, 3$ ;  $m = 0, 1$ ,
- 5  $X = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{H}_3, \text{OCH}(\text{CH}_3)_2, \text{Cl},$   
 $\text{Y} = -(\text{OCR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4)_o-$ ,  $o = 1 - 30$ ,  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 =$  unabhängig voneinander H oder  $\text{CH}_3$ ,  
 $-(\text{OCR}^1\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^5\text{R}^6)_p-$ ,  $p = 1 - 30$ ,  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6 =$  unabhängig voneinander H oder  $\text{CH}_3$ ,  
 $\text{R}$  ein Rest ist, der keine hydrophobe Eigenschaften verleiht,  
10 oder ein Gemisch der vorgenannten Reste  $\text{R}$  und  $\text{Y}$  ist
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass  
 $\text{R} =$  für den Fall, dass  $m = 1$  ist  
 $-\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{OH}, -\text{OCH}_3, -\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3, -\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3,$   
 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3, -\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3), -\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3, -\text{C}(=\text{O})\text{H}, \text{NH}_2;$   
  
15 ist,  
und für den Fall, dass  $m=0$  ist, die vorgenannten Reste  $\text{R}$  ohne  $-\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$  sind.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zur Oberflächenmodifizierung aus der Gruppe bestehend aus  
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6-9}-\text{OCH}_3,$   
20  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9-12}-\text{OCH}_3, (\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{21-24}-\text{OCH}_3,$   
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{8-12}\text{OH}$  ausgewählt ist.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zur Oberflächenmodifizierung aus der Gruppe bestehend aus  
 $(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2, (\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2, (\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2,$   
25  $(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)-\text{NH}_2, (\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-[(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)-\text{NH}_2]_2,$   
 $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5,$  ausgewählt ist.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zur Oberflächenmodifizierung eine wässrige Zusammensetzung ist, die Organopolysiloxane mit Glycidetheralkylresten, Acryloxyalkylresten und/oder  
30 Methacryloxyalkylresten, wobei jedes Silicium im Organopolysiloxan eine funktionelle Gruppe trägt.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Organopolysiloxan einsetzt, welches erhältlich ist, durch Mischen wasserlöslicher Organosilane der Formel I  
35  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_f(\text{NH})_g(\text{CH}_2)_j-\text{Si}(\text{CH}_3)_h(\text{OR})_{3-h}$  (I),

- wobei  $0 \leq f \leq 6$ ,  $g = 0$  falls  $f = 0$ ,  $g = 1$  falls  $f > 1$ ,  $0 \leq i \leq 6$ ,  $0 \leq h \leq 1$  und R eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropyl-Gruppe sind,  
mit  
wasserlöslichen Organosilanen der Formel II
- 5 X-CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>h</sub>(OR)<sub>3-h</sub> (II),  
wobei  $0 \leq h \leq 1$  ist und R einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropyl-Rest darstellt, und/oder Organosilanen der Formel III  
H<sub>2</sub>C=CR'-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>h</sub>(OR)<sub>3-h</sub> (III),  
wobei  $0 \leq h \leq 1$  ist, R einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropyl-Rest und R' einen Methyl-  
10 oder Wasserstoff-Rest darstellen,  
und nicht wasserlöslichen Organosilanen der Formel IV  
R''-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>h</sub>(OR)<sub>3-h</sub> (IV),  
wobei  $0 \leq h \leq 1$  ist, R einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropyl-Rest und R'' einen linearen, verzweigten oder cyclischen Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen,  
15 in dem molaren Verhältnis  $M = a/(b+c+d)$ , wobei a die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel I, b die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel II sowie c die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel III und d die Summe der Molzahlen der Organosilane gemäß Formel IV sind, mit  $0 \leq M \leq 3$  und mindestens  $b > 0$  oder  $c > 0$ .
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 man ein Organopolysiloxan einsetzt, welches erhältlich ist, durch Mischen von Aminopropyltriethoxysilan und Glycidylxypropyltrimethoxysilan.
21. Verfahren nach den Ansprüchen 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass  
man ein Organopolysiloxan einsetzt, welches erhältlich ist, durch Mischen von Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Propyltrimethoxysilan.
- 25 22. Wässrige Dispersion erhältlich, indem man zu einer wässrigen Lösung eines Alkalialuminates, eine Kieselsäure, welche an der Oberfläche der Partikel jeweils Hydroxylgruppen tragende Siliciumatome aufweist, gibt und reagieren läßt und nachfolgend ein Mittel zur Oberflächenmodifizierung hinzufügt, bei dem ein Siliciumatom über ein Kohlenstoffatom an einen Kohlenwasserstoffrest und das Siliciumatom weiterhin an ein oder  
30 mehrere Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Halogenidgruppen oder Mischungen daraus gebunden ist, das Gemisch zur Reaktion bringt, den pH-Wert gegebenenfalls einstellt und das Hydrolyseprodukt gegebenenfalls abtrennt.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass  
das Alkalialuminat Natriumaluminat ist.
- 35 24. Oberflächenmodifizierte Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, dass sie  
a) ein Aluminiumatom aufweist, welches über ein Sauerstoffatom an ein Siliciumatom der Partikeloberfläche gebunden ist,

- 5 b) ein Kohlenwasserstoffrest enthält, der ein Siliciumatom umfasst, welches an ein Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffrestes gebunden ist,  
 c) eine BET-Oberfläche von 40 – 500 m<sup>2</sup>/g aufweist und  
 d) einen mittleren Partikeldurchmesser d<sub>50</sub> in der Dispersion von 40 – 200 nm besitzt und  
 5 e) eine Oberflächenmodifizierung aufweist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Y<sub>m</sub>-R ist, wobei Si das Si-Atom ist, welches über ein C-Atom an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, und n = 1, 2, 3; m = 0, 1;  
 Y = -(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sub>o</sub>-, o = 1 – 30, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub>,  
 -(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>)<sub>p</sub>-, p = 1 – 30, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = unabhängig  
 10 voneinander H oder CH<sub>3</sub>,  
 R ein Rest ist, der keine hydrophobe Eigenschaften verleiht,  
 oder ein Gemisch der vorgenannten Reste R und Y ist.

- 15 25. Oberflächenmodifizierte Kieselsäure nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass R = für den Fall, dass m = 1 ist  
 -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C(=O)OCH<sub>3</sub>, -C(=O)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -O-C(=O)CH<sub>3</sub>, -O-C(=O)CH<sub>3</sub>, -O-C(=O)CH=CH<sub>2</sub>, -O-C(=O)CH=CH(CH<sub>3</sub>), -C(=O)CH<sub>3</sub>, -C(=O)H, NH<sub>2</sub>;



- und für den Fall, dass m=0 ist, die vorgenannten Reste R ohne -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sind.
- 20 26. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 bis 7 und der oberflächenmodifizierten Kieselsäure gemäß Anspruch 23 oder 24 jeweils als Bestandteil von pharmazeutischen Zubereitungen, kosmetischen Zubereitungen, von Systemen wasserbasierender Farbe und Lacke, von Reinigungsmitteln, von Geschirrspülmitteln und von Streichfarben in der Papierindustrie.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2016/064966
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C01B33/14 C01B33/141 C01B33/149 C01B33/159 C09C1/30 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C C01B				
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				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 2004/037964 A1 (DAVIES GERALD HOWARD [GB] ET AL) 26 February 2004 (2004-02-26) paragraphs [0020] - [0023]; claims 1-3,10 the whole document -----	1-7		
X	US 2013/071649 A1 (HAGER PATRICK J [US] ET AL) 21 March 2013 (2013-03-21) paragraphs [0089] - [0093]; claim 1 the whole document -----	1-7		
X	US 2006/093541 A1 (UHRLANDT STEFAN [US] ET AL) 4 May 2006 (2006-05-04) paragraphs [0031] - [0045], [0086]; claims 1,8 the whole document -----	1-7		
----- -/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 150px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                             "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                              "E" earlier 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                         </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                             "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                              "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                              "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art                              "&amp;" document member of the same patent family                         </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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
"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	Date of mailing of the international search report			
23 August 2016	03/11/2016			
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/EP2016/064966

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/092765 A1 (HAGER PATRICK J [US] ET AL) 15 April 2010 (2010-04-15) paragraphs [0090] - [0093] the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2016/064966

**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 extra 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.:

1-7

**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 1-7

Aqueous dispersion containing particles of a surface-modified, hydrophilic silicic acid, characterized in that A) the particles of the surface-modified, hydrophilic silicic acid comprise an aluminum atom and a hydrocarbon group, a) the aluminum atom is bound to a silicon atom of the particle surface via an oxygen atom, b) the hydrocarbon group comprises a silicon atom which is bound to a carbon atom of the hydrocarbon group, c) the average particle diameter  $d_{50}$  in the dispersion is 40 - 200 nm, and B) the pH value of the dispersion is 8 or more.

---

2. Claims 8-21

Method for preparing the aqueous dispersion according to claims 1 to 6, characterized in that A) a silicic acid, which comprises silicon atoms carrying in each case hydroxyl groups at the surface of the particles, is added to an aqueous solution of an alkali aluminate, preferably sodium aluminate, allowing them to react and, subsequently, adding an agent for surface modification, in which a silicon atom is bound to a hydrocarbon group via a carbon atom, the silicon atom being further bound to one or a plurality of hydroxy groups, alkoxy groups, halide groups or mixtures thereof, and reacting the mixture and optionally adjusting the pH value and optionally separating the hydrolysis product.

---

3. Claims 22, 23

Aqueous dispersion which is obtained by adding silicic acid, which comprises silicon atoms carrying in each case hydroxyl groups at the surface of the particles, to an aqueous solution of an alkali aluminate, preferably sodium aluminate, allowing them to react and, subsequently, adding an agent for surface modification, in which a silicon atom is bound to a hydrocarbon group via a carbon atom, the silicon atom being further bound to one or a plurality of hydroxy groups, alkoxy groups, halide groups or mixtures thereof, and reacting the mixture and optionally adjusting the pH value and optionally separating the hydrolysis product.

---

4. Claims 24, 25

Surface-modified silicic acid, as further defined in claim 24.

---

5. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claims 1-6 as a constituent of pharmaceutical preparations.

---

## 6. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claim 16 as a constituent of pharmaceutical preparations.

---

## 7. Claim 26 (in part)

Use of the surface-modified silicic acid according to claim 17 as a constituent of pharmaceutical preparations.

---

## 8. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claims 1-6 as a constituent of cosmetic preparations.

---

## 9. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claim 16 as a constituent of cosmetic preparations.

---

## 10. Claim 26 (in part)

Use of the surface-modified silicic acid according to claim 17 as a constituent of cosmetic preparations.

---

## 11. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claims 1-6 as constituent of systems of water-based ink and paints.

---

## 12. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claim 16 as a constituent of systems of water-based ink and paints.

---

## 13. Claim 26 (in part)

Use of the surface-modified silicic acid according to claim 17 as a constituent of systems of water-based ink and paints.

---

## 14. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claims 1-6 as a constituent of cleaning agents.

---

## 15. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claim 16 as a constituent of cleaning agents.

---

## 16. Claim 26 (in part)

Use of the surface-modified silicic acid according to claim 17 as a constituent of cleaning agents.

---

## 17. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claims 1-6 as a constituent of dishwashing agents.

---

## 18. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claim 16 as a constituent of dishwashing agents.

---

## 19. Claim 26 (in part)

Use of the surface-modified silicic acid according to claim 17 as a constituent of dishwashing agents.

---

## 20. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claims 1-6 as a constituent of coating colors in the paper industry.

---

## 21. Claim 26 (in part)

Use of the aqueous dispersion according to claim 16 as a constituent of coating colors in the paper industry.

---

22. Claim 26 (in part)

Use of the surface-modified silicic acid according to claim 17 as a constituent of coating colors in the paper industry.

---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2016/064966
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004037964	A1	26-02-2004	AT 313602 T 15-01-2006
			AU 9381001 A 26-03-2002
			AU 2001293810 B2 28-09-2006
			BR 0113808 A 29-07-2003
			CA 2421944 A1 21-03-2002
			CN 1455805 A 12-11-2003
			DE 60116117 T2 31-08-2006
			DK 1317515 T3 01-05-2006
			EP 1317515 A1 11-06-2003
			ES 2253428 T3 01-06-2006
			HK 1057229 A1 24-03-2006
			JP 5207575 B2 12-06-2013
			JP 2004509228 A 25-03-2004
			KR 20030034168 A 01-05-2003
			MX PA03002172 A 24-07-2003
			NO 20031125 A 12-05-2003
			PL 360653 A1 20-09-2004
			TW 555823 B 01-10-2003
			US 2004037964 A1 26-02-2004
			WO 0222745 A1 21-03-2002
ZA 200302007 B 25-06-2004			
US 2013071649	A1	21-03-2013	NONE
US 2006093541	A1	04-05-2006	AT 315537 T 15-02-2006
			AU 2003242650 A1 31-12-2003
			EP 1513768 A1 16-03-2005
			ES 2253703 T3 01-06-2006
			JP 4571858 B2 27-10-2010
			JP 2005533735 A 10-11-2005
			US 2006093541 A1 04-05-2006
			WO 03106339 A1 24-12-2003
US 2010092765	A1	15-04-2010	CA 2740066 A1 15-04-2010
			CN 102239222 A 09-11-2011
			EP 2344597 A1 20-07-2011
			JP 2012505295 A 01-03-2012
			KR 20110069842 A 23-06-2011
			RU 2011113237 A 20-11-2012
			US 2010092765 A1 15-04-2010
			WO 2010042672 A1 15-04-2010

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064966

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C01B33/14 C01B33/141 C01B33/149 C01B33/159 C09C1/30  
ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09C C01B

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	US 2004/037964 A1 (DAVIES GERALD HOWARD [GB] ET AL) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Absätze [0020] - [0023]; Ansprüche 1-3,10 das ganze Dokument -----	1-7
X	US 2013/071649 A1 (HAGER PATRICK J [US] ET AL) 21. März 2013 (2013-03-21) Absätze [0089] - [0093]; Anspruch 1 das ganze Dokument -----	1-7
X	US 2006/093541 A1 (UHRLANDT STEFAN [US] ET AL) 4. Mai 2006 (2006-05-04) Absätze [0031] - [0045], [0086]; Ansprüche 1,8 das ganze Dokument -----	1-7
	----- -/--	



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

23. August 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2016

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

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064966

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2010/092765 A1 (HAGER PATRICK J [US] ET AL) 15. April 2010 (2010-04-15) Absätze [0090] - [0093] das ganze Dokument -----	1-7

**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:  
1-7

**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: 1-7

Wässrige Dispersion enthaltend Partikel einer oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure, dadurch gekennzeichnet, dass A) die Partikel der oberflächenmodifizierten, hydrophilen Kieselsäure ein Aluminiumatom und einen Kohlenwasserstoffrest umfassen, a) das Aluminiumatom über ein Sauerstoffatom an ein Siliciumatom der Partikeloberfläche gebunden ist, b) der Kohlenwasserstoffrest ein Siliciumatom umfasst, welches an ein Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffrestes gebunden ist, d) einen mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  in der Dispersion von 40 - 200 nm, besitzen und B) der pH-Wert der Dispersion 8 oder mehr ist.

---

2. Ansprüche: 8-21

Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer wässrigen Lösung eines Alkalialuminates, bevorzugt Natriumaluminat, eine Kieselsäure, welche an der Oberfläche der Partikel jeweils Hydroxylgruppen tragende Siliciumatome aufweist, gibt und reagieren läßt und nachfolgend ein Mittel zur Oberflächenmodifizierung hinzufügt, bei dem ein Siliciumatom über ein Kohlenstoffatom an einen Kohlenwasserstoffrest und das Siliciumatom weiterhin an ein oder mehrere Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Halogenidgruppen oder Mischungen daraus gebunden ist, das Gemisch zur Reaktion bringt, den pH-Wert gegebenenfalls einstellt und das Hydrolyseprodukt gegebenenfalls abtrennt.

---

3. Ansprüche: 22, 23

Wässrige Dispersion erhältlich, indem man zu einer wässrigen Lösung eines Alkalialuminates, bevorzugt Natriumaluminat, eine Kieselsäure, welche an der Oberfläche der Partikel jeweils Hydroxylgruppen tragende Siliciumatome aufweist, gibt und reagieren läßt und nachfolgend ein Mittel zur Oberflächenmodifizierung hinzufügt, bei dem ein Siliciumatom über ein Kohlenstoffatom an einen Kohlenwasserstoffrest und das Siliciumatom weiterhin an ein oder mehrere Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Halogenidgruppen oder Mischungen daraus gebunden ist, das Gemisch zur Reaktion bringt, den pH-Wert gegebenenfalls einstellt und das Hydrolyseprodukt gegebenenfalls abtrennt.

---

4. Ansprüche: 24, 25

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Oberflächenmodifizierte Kieselsäure, wie weiter in Anspruch 24 definiert.

---

## 5. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 - 6 als Bestandteil von pharmazeutischen Zubereitungen.

---

## 6. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 16 als Bestandteil von pharmazeutischen Zubereitungen.

---

## 7. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der oberflächenmodifizierten Kieselsäure gemäß Anspruch 17 als Bestandteil von pharmazeutischen Zubereitungen.

---

## 8. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 - 6 als Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen.

---

## 9. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 16 als Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen.

---

## 10. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der oberflächenmodifizierten Kieselsäure gemäß Anspruch 17 als Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen.

---

## 11. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 - 6 als Bestandteil von Systemen wasserbasierender Farbe und Lacke.

---

## 12. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 16 als Bestandteil von Systemen wasserbasierender Farbe und Lacke.

---

## 13. Anspruch: 26(teilweise)

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Verwendung der oberflächenmodifizierten Kieselsäure gemäß Anspruch 17 als Bestandteil von Systemen wasserbasierender Farbe und Lacke.

---

14. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 - 6 als Bestandteil von Reinigungsmitteln.

---

15. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 16 als Bestandteil von Reinigungsmitteln.

---

16. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der oberflächenmodifizierten Kieselsäure gemäß Anspruch 17 als Bestandteil von Reinigungsmitteln.

---

17. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 - 6 als Bestandteil von Geschirrspülmitteln.

---

18. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 16 als Bestandteil von Geschirrspülmitteln.

---

19. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der oberflächenmodifizierten Kieselsäure gemäß Anspruch 17 als von Geschirrspülmitteln.

---

20. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß der Ansprüche 1 - 6 als Bestandteil von Streichfarben in der Papierindustrie.

---

21. Anspruch: 26(teilweise)

Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 16 als Bestandteil von Streichfarben in der Papierindustrie.

---

22. Anspruch: 26(teilweise)

**WEITERE ANGABEN**

**PCT/ISA/ 210**

Verwendung der oberflächenmodifizierten Kieselsäure gemäß  
Anspruch 17 als von Streichfarben in der Papierindustrie.

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/064966

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004037964	A1	26-02-2004	
		AT 313602 T	15-01-2006
		AU 9381001 A	26-03-2002
		AU 2001293810 B2	28-09-2006
		BR 0113808 A	29-07-2003
		CA 2421944 A1	21-03-2002
		CN 1455805 A	12-11-2003
		DE 60116117 T2	31-08-2006
		DK 1317515 T3	01-05-2006
		EP 1317515 A1	11-06-2003
		ES 2253428 T3	01-06-2006
		HK 1057229 A1	24-03-2006
		JP 5207575 B2	12-06-2013
		JP 2004509228 A	25-03-2004
		KR 20030034168 A	01-05-2003
		MX PA03002172 A	24-07-2003
		NO 20031125 A	12-05-2003
		PL 360653 A1	20-09-2004
		TW 555823 B	01-10-2003
		US 2004037964 A1	26-02-2004
		WO 0222745 A1	21-03-2002
		ZA 200302007 B	25-06-2004
-----			
US 2013071649	A1	21-03-2013	KEINE
-----			
US 2006093541	A1	04-05-2006	
		AT 315537 T	15-02-2006
		AU 2003242650 A1	31-12-2003
		EP 1513768 A1	16-03-2005
		ES 2253703 T3	01-06-2006
		JP 4571858 B2	27-10-2010
		JP 2005533735 A	10-11-2005
		US 2006093541 A1	04-05-2006
		WO 03106339 A1	24-12-2003
-----			
US 2010092765	A1	15-04-2010	
		CA 2740066 A1	15-04-2010
		CN 102239222 A	09-11-2011
		EP 2344597 A1	20-07-2011
		JP 2012505295 A	01-03-2012
		KR 20110069842 A	23-06-2011
		RU 2011113237 A	20-11-2012
		US 2010092765 A1	15-04-2010
		WO 2010042672 A1	15-04-2010
-----			