

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 204 789**

51 Int. Cl.:

C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2001 E 01119007 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.01.2016 EP 1193220**

54 Título: **Ácido silícico precipitado dopado**

30 Prioridad:

30.09.2000 DE 10048616

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

22.04.2016

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHUBERT, JÜRGEN, DR.;
HELLWIG, KLAUS-DIETER y
MÜLLER, ASTRID**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 204 789 T5

DESCRIPCIÓN

Ácido silícico precipitado dopado.

- 5 La invención se refiere a ácido silícico precipitado dopado con óxido de aluminio, a un procedimiento para su producción y al uso de este ácido silícico precipitado dopado con aluminio.

10 Son conocidos los ácidos silícicos y los silicatos de aluminio que se obtienen por precipitación en una disolución de silicato de sodio y ácido sulfúrico, una disolución de silicato de sodio y la adición posterior de una sal metálica soluble. En este procedimiento de producción se añaden de manera diferente iones metálicos en forma de sus sales o de sus disoluciones, así por ejemplo, iones de Zr, Ti o Zn. Estos iones también pueden unirse químicamente a los componentes de la superficie del ácido silícico/silicato y no ser arrastrados de la misma con un simple lavado. Estos iones generan cargas catiónicas en la superficie del ácido silícico/silicato y por ello, cuando este se utiliza en el estucado del papel, por ejemplo, papel para impresión por chorro de tinta, son responsables de la fijación de los colorantes, en su mayoría aniónicos, y de los colores brillantes en dicho estucado del papel.

20 Para la utilización en la industria papelera se requieren cargas que, por ejemplo, absorban bien la tinta en los medios para impresión por chorro de tinta y que mantengan el brillo de los colores. Para poder aumentar la velocidad de impresión y reducir el tamaño de los puntos de impresión en la impresión por chorro de tinta, es indispensable que el secado sea rápido. Una posibilidad para satisfacer estos requisitos es la aplicación de recubrimientos que contienen ácido silícico sobre los medios. Estos recubrimientos hacen posible una absorción rápida de la tinta, mejoran la nitidez del punto y facilitan la dispersión circular definida de la gota de tinta. Además, evitan la translucidez o el traspaso de la tinta y crean una elevada densidad de color.

25 Por lo tanto, en la industria papelera se necesitan cargas muy fáciles de dispersar que, por ejemplo, absorban bien la tinta en el papel para impresión por chorro de tinta o en láminas para impresión por chorro de tinta y que mantengan el brillo de los colores.

Descripción de la invención

30 La producción de ácidos silícicos y silicatos dopados y no dopados se ha descrito profusamente, por ejemplo, en los documentos EP 0643015, DE 1172245, EP 0798266, DE 3144299 o DE 1245006.

35 Todas las precipitaciones allí descritas para la producción del ácido silícico incluyen tres pasos de procedimiento: 1) adición de agua y opcionalmente una disolución de silicato de sodio, opcionalmente el ajuste del pH y la conductividad por adición de sales o de sus disoluciones (por ejemplo, sulfato de sodio); 2) fase de precipitación: aquí tiene lugar la precipitación del ácido silícico o del silicato generalmente por adición de un ácido mineral, como el ácido sulfúrico; 3) acidificación de la suspensión de ácido silícico/silicato antes del procesamiento posterior. Las tres fases se caracterizan por un régimen determinado de temperatura, dosificación y pH, por posibles etapas de interrupción y/o intermedias o por la adición de diferentes sales o de sus disoluciones,

45 Para generar sitios catiónicos en la superficie del ácido silícico/silicatos, se añaden iones metálicos, como mínimo bivalentes, al ácido silícico precipitado (documento EP 0493203). Estos metales pueden ser metales alcalinotérreos, metales de tierras raras, metales de transición (por ejemplo, Ti, Zr, Fe, Ni, Zn) o aluminio. Estos metales pueden añadirse como iones en forma de sus sales o de sus disoluciones. En el caso de las sales, estas pueden ser sales orgánicas o complejos, por ejemplo, carbonatos, policarbonatos o también sales inorgánicas, como halogenuros, oxihalogenuros, nitratos, fosfatos, sulfatos, oxisulfatos, hidróxidos, oxihidróxidos.

50 Los iones citados ejercen su efecto sobre todo cuando se integran en la superficie de los ácidos silícicos y/o silicatos (unidos químicamente y/o fijados físicamente). Sin embargo, para ello no es suficiente el tratamiento de un ácido silícico ya precipitado o de un silicato ya precipitado (suspensiones de los mismos) con sales o disoluciones de los citados iones.

55 El documento EP 0492263 da a conocer este tipo de ácidos silícicos o procedimientos. Para su obtención se aplican sales metálicas para el dopado sobre el ácido silícico ya preparado y resuspendido o sobre suspensiones de ácido silícico ya precipitado pero todavía sin filtrar. En ambos casos, se depositan los iones metálicos sobre la superficie de las partículas, pero no tiene lugar una integración química de los metales en el esqueleto del silicato. Los ácidos silícicos dopados preparados de esta manera sangran ligeramente, o mejor dicho, los iones metálicos pueden liberarse de nuevo.

Con frecuencia, es necesario triturar los ácidos silícicos para obtener un tamaño de partícula determinado. Los ácidos silícicos no triturados se someten también en otros pasos del procesamiento a cargas mecánicas (por ejemplo, por mezclado o amasado), que pueden dar lugar a la destrucción parcial de las partículas originales.

5

Si se destruyen las partículas de ácido silícico que sólo están dopadas con metales extraños en la superficie, entonces estas partículas más pequeñas tienen superficies que no presentan ningún átomo extraño.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar ácidos silícicos dopados con aluminio en los que el aluminio estuviera en su mayor parte incluido en el esqueleto del silicato.

10

Por lo tanto, son objeto de la presente invención ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio, en los que las partículas de ácido silícico presentan una superficie BET superior a $300 \text{ m}^2/\text{g}$, un contenido de Al_2O_3 del 0,05 al 0,5 % en peso y un tamaño medio de partícula de 5 a $<15 \text{ }\mu\text{m}$ y en los que el aluminio está distribuido uniformemente en las partículas de ácido silícico.

15

Se prefiere realizar el dopado con Al_2O_3 . El porcentaje de masas cuando se utilizan otros compuestos de aluminio puede referirse a Al_2O_3 .

20 El ácido silícico de la invención presenta preferiblemente los siguientes parámetros que pueden cumplirse de forma independiente o simultánea: contenido de Al_2O_3 del 0,05 al 0,25 % en peso; absorción de DBP de 500 a 200 g/100 g, preferiblemente de 250 a 350 g/100 g; tamaño de partícula de 5 a $12 \text{ }\mu\text{m}$ y especialmente de 10 a $12 \text{ }\mu\text{m}$.

La superficie BET de los ácidos silícicos precipitados de acuerdo con la invención es mayor de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de entre 350 y $800 \text{ m}^2/\text{g}$, prefiriéndose especialmente entre 350 y $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

25

Además, es objeto de la invención un procedimiento para la producción de los ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio, en el que sucesivamente

30 a) se calienta una mezcla de agua y silicato de sodio hasta 70 a $86 \text{ }^\circ\text{C}$ y se le añade ácido sulfúrico hasta la neutralización de la mitad del silicato de sodio,

b) la mezcla se deja envejecer de 30 a 120 minutos,

c) el pH de la mezcla se ajusta a un valor de 3,0 a 7,0 añadiendo ácido sulfúrico,

d) la mezcla se filtra y la torta del filtro se lava,

35 e) la torta del filtro lavada se seca por pulverización y/o se tritura,

con la condición de que en los pasos del procedimiento a) y/o c) se añada una disolución salina de aluminio, el ácido silícico precipitado presente una superficie BET superior a $300 \text{ m}^2/\text{g}$, un contenido de Al_2O_3 del 0,05 al 0,5 % en peso y un tamaño medio de partícula de 5 a $<15 \text{ }\mu\text{m}$, y de que el aluminio esté distribuido uniformemente en las partículas de ácido silícico.

40

Los ácidos silícicos precipitados así obtenidos pueden filtrarse después de su preparación y volverse a utilizar en forma de la torta del filtro dispersada de nuevo en agua o después del secado de la torta del filtro (por ejemplo, en un secador de pulverización, un secador de torre de tobera, un secador rotatorio instantáneo, un turbosecador o un horno de tambor) y su trituración (en seco o en húmedo, por ejemplo en una laminadora de inyección en húmedo).

45

Las citadas sales de aluminio pueden añadirse en forma de sus sales, por ejemplo, en forma de cloruros, nitratos, carbonatos, óxidos, hidróxidos, oxiclорuros, fosfatos, oxihidróxidos, oxisulfatos, policarbonatos y/o sulfatos en diferentes instantes y en diferentes etapas del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, de la precipitación.

50 La disolución salina de aluminio se puede añadir a la mezcla continuamente durante los pasos del procedimiento a) y/o c). Además, la disolución salina de aluminio se puede añadir a la mezcla en el paso del procedimiento a) y/o c), en cada caso antes de la adición del ácido sulfúrico. En cada forma de realización se garantiza una estructura óptima, o mejor dicho, una buena unión físico-química de los iones a la superficie del ácido silícico/silicato que todavía se encuentra en crecimiento e, incluso con cantidades pequeñas de iones de aluminio, se garantiza una

55

concentración eficaz elevada en la superficie de las partículas de ácido silícico.

Hay que señalar que en esta forma de realizar el dopado, el aluminio solo se puede volver a eliminar destruyendo la estructura del ácido silícico/silicato.

Si las sales de aluminio se añaden durante toda la duración del proceso de precipitación, estas también se incorporarán en las estructuras internas del ácido silícico/silicato. De esta forma, en caso de una trituración opcional posterior (trituración en seco o en húmedo) de los ácidos silícicos de acuerdo con la invención, se obtienen de nuevo partículas que presentan sitios catiónicos en toda su superficie.

5

Sin embargo, los porcentajes de aluminio en las regiones superficiales de las partículas pueden ser muy superiores a los porcentajes en peso calculados a partir de la masa de las partículas, sobre todo cuando la adición tiene lugar al finalizar la adición del ácido sulfúrico.

10 En una forma de realización especial puede trabajarse en uno o varios de los pasos del procedimiento a), b) y c) en condiciones de cizallamiento, por ejemplo, con un reactor Dispax.

La adición del aluminio también puede tener lugar en una disolución de ácido sulfúrico. Convenientemente, se disuelve el sulfato de aluminio en el ácido sulfúrico que también se utiliza para la precipitación del ácido silícico.

15

Los parámetros generales de la reacción de precipitación como temperatura, velocidad de agitación, concentración de la disolución de silicato de sodio inicial o del ácido sulfúrico corresponden a los de la producción de ácidos silícicos precipitados no dopados y pueden encontrarse, por ejemplo, en los documentos DE 1172245, EP 0798266, DE 3144299 o DE 1245006.

20

Uso de los ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio de acuerdo con la invención

Las tintas actuales, sobre todo las que se emplean en todos los tipos de la llamada impresión por chorro de tinta y los procedimientos relacionados, son de naturaleza aniónica. Por lo tanto, con respecto a la fijación del colorante (tintes y pigmentos), el brillo del color, la nitidez y profundidad de la impresión, es de gran importancia que los medios que han de imprimirse presenten en su superficie o en sus regiones superficiales, partículas con una superficie al menos parcialmente catiónica.

Los ácidos silícicos y los silicatos se utilizan hoy en día mucho para las formulaciones para estucado anteriormente mencionadas (por ejemplo, estucado del papel, estucado de láminas). Debido a la frecuente utilización de colorantes aniónicos, para la satisfacción de las necesidades actuales se requiere introducir una modificación en estos ácidos silícicos y silicatos, de manera que en su superficie se generen sitios catiónicos activos, es decir, accesibles.

Debido a la influencia de los iones metálicos incorporados sobre el índice de refracción, se desprenden otras ventajas en cuanto a la utilización en medios transparentes, así por ejemplo, cuando se utilizan ácidos silícicos/silicatos en el estucado de láminas.

Por lo tanto también es objeto de la invención la utilización de los ácidos silícicos dopados con aluminio o los ácidos silícicos dopados producidos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención en papel, láminas y lienzos.

40

Especialmente, pueden utilizarse los ácidos silícicos de la invención para el estucado del papel, por ejemplo, papeles para impresión por chorro de tinta, y para el estucado de otros medios para impresión como, por ejemplo, láminas, láminas para transparencias o para tejidos imprimibles, lienzos o papel en general.

Los ácidos silícicos de la invención pueden utilizarse no sólo como productos secos y eventualmente triturados, sino también como dispersiones. Las principales ventajas para el procesamiento o las ventajas económicas son sobre todo las derivadas de la utilización de las tortas de filtro dispersadas de los ácidos silícicos o silicatos precipitados de acuerdo con la invención.

Los ácidos silícicos precipitados de la invención pueden también hidrofobizarse total o parcialmente mediante el tratamiento con silanos, como se describe por ejemplo en los documentos DE 1172245, EP 0798266, DE 3144299 o DE 1074559.

Para su utilización en la producción de papel también se pueden añadir a las dispersiones de los ácidos silícicos de acuerdo con la invención los aditivos habituales en la industria papelera, como por ejemplo, polialcoholes, alcohol polivinílico, polímeros sintéticos o naturales, pigmentos (TiO₂, óxidos de hierro, filtro metálico de Al), pero también ácidos silícicos no dopados (ácidos silícicos precipitados o Aerosil).

Otro objeto de la invención son las formulaciones de tintas para el estucado del papel que contienen alcohol

polivinílico y los ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio de acuerdo con la invención con una superficie BET superior a 300 m²/g, en los que el aluminio está uniformemente distribuido en las partículas de ácido silícico, en forma de una suspensión con un contenido de sólidos del 10 al 30 % en peso. Los ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio se pueden producir como se ha descrito. Las formulaciones de las tintas para estucado de acuerdo con la invención pueden contener otros componentes como agua, látex, estireno-acrilato, acetato de polivinilo y/o polivinilpirrolidona.

Además los ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio de acuerdo con la invención pueden utilizarse como agentes de mateado en los barnices.

Como barnices se pueden utilizar, por ejemplo, los barnices de resinas alquídicas u otros barnices de secado al homo.

Los siguientes ejemplos servirán como aclaración de la invención pero sin limitar su alcance.

La fórmula estándar descrita contiene además del ácido silícico precipitado, ácido silícico preparado por vía pirógena, que también contribuye a aumentar el brillo de la tinta. Así, es evidente que al utilizar el ácido silícico precipitado de acuerdo con la invención se pueden conseguir mejores resultados incluso sin añadir ácido silícico pirógeno.

Descripción de la invención:

Ejemplos comparativos A1, A3 y ejemplo A2:

En el recipiente de precipitación se añaden 47 kg de agua y 16 kg de silicato de sodio (d = 1,35 g/cm³, módulo SiO₂ : Na₂O = 3,3) y la mezcla se calienta agitando hasta 75 °C. A este recipiente de precipitación se añade ácido sulfúrico (50 %, d = 1,340 g/cm³) durante 30 minutos con una velocidad desde 41,2 ml/min. Simultáneamente, en esta primera etapa de precipitación se añade sulfato de aluminio (d = 1,284 g/cm³, 7,38 % en peso) a través de una segunda zona de adición. Después de 25 minutos de precipitación se conecta la cizalla mecánica (reactor Dispax).

Poco después de finalizar la adición del ácido comienza a precipitar por floculación el ácido silícico. La adición de ácido queda interrumpida durante 60 minutos (etapa de espera). A continuación tiene lugar otra adición de ácido a 47,2 ml/min durante un período de tiempo de otros 35 minutos, añadiendo simultáneamente sulfato de aluminio. La suspensión de ácido silícico generada así presenta un pH de 3,4 y un contenido de sólidos de 73,5 g/l. Se desconecta la cizalla mecánica.

La suspensión se hace pasar a través de un filtro de presión y el sulfato se elimina por lavado. La torta del filtro se seca por pulverización y el polvo se tritura hasta un valor d₅₀ de 10,5 a 11,5 μm y a continuación se tamiza.

El producto seco tiene las siguientes características físico-químicas:

Característica	Unidad	Ejemplo comparativo A1	Ejemplo A2	Ejemplo comparativo A3
Disolución de Al ₂ (SO ₄) ₃	[l]	0	0,26	2,25
Velocidad de adición	[ml/min]	0		
pH		6,0	7,1	6,4
Superficie específica	[m ² /g]	280	315	305
Absorción de DBP	[g/100g]	320	310	240
Densidad de masa apisonada	[g/l]	70	70	110
Granulometría (Malvern)				
d ₁₀	[μm]	5,1	4,8	4,7
d ₅₀	[μm]	11,4	11,0	10,1
d ₉₀	[μm]	21,2	20,7	18,3
Contenido de Al ₂ O ₃	[%]	0	0,5	3,8

Ejemplos comparativos B1, B3 y ejemplo B2

Se prepara la formulación de tintas para estucado a base de ácido silícico puro con un contenido de sólidos del 15 % o también del 14 % al 18 %. La medición de la viscosidad según Brookfield se realiza a 5, 10, 20, 50 y 100 rpm un día después de preparar la tinta para estucado. La aplicación de las tintas para estucado producidas tiene lugar sobre un papel bruto estándar con el secado y calandrado posterior de las muestras de papel. La realización de la prueba de impresión a cuatro colores tiene lugar con las impresoras HP DeskJet 550 C y Epson Stylus Color 800.

La evaluación global incluye la procesabilidad, el comportamiento de nivelación, la adhesión del estuco, el comportamiento de absorción y la imprimibilidad.

10 Para la producción, por ejemplo, de las tintas para estucado para impresión por chorro de tinta, especialmente de la fórmula estándar, se añaden 30 partes de alcohol polivinílico (PVA) a la cantidad de agua total y se disuelven a 95 °C. A continuación, se añade el ácido silícico o la mezcla de ácidos silícicos (ácido silícico precipitado y pirógeno) y se dispersa a 1.000 rpm y a continuación a 3.000 rpm durante 30 minutos.

15 Las tintas para estucado no se mezclan con aditivos y coaglutinantes, como suele ser habitual. La fórmula de las tintas para estucado no se ha mejorado adicionalmente en cuanto a características óptimas. Las fórmulas de tintas para estucado para diferentes medios se indican, por ejemplo, en la información técnica n° 1212 de Degussa-Hüls, sector comercial. El uso de acuerdo con la invención de los ácidos silícicos precipitados puede extrapolarse a otras fórmulas.

20 El estucado de la muestra tiene lugar mediante un Dow-Coater a 50 m/min, en hojas (DIN A4). Los papeles secados en el secador de túnel Dow se satinan mediante una calandra a 0,9 MPa / 45 °C.

Los papeles se imprimieron con una impresora HP 550 C y con una impresora Epson Stylus Color 800 en modo de cuatro colores.

Característica	Unidad	Ejemplo comparativo B1	Ejemplo B2	Ejemplo comparativo B3	Fórmula estándar
Ácido silícico precipitado		Ejemplo A1	Ejemplo A2	Ejemplo A3	Sip. 30/MOX 170
Contenido de sólidos	[g/l]	14	16	18	15
Viscosidad (Brookfield) después de agitar [mPa·s]	5 rpm	10.240	6.880	720	360
	10 rpm	5.680	4.520	640	420
	20 rpm	3.180	3.000	640	385
	50 rpm	1.620	1.830	680	300
	100 rpm	1.030	1.315	680	250
Adherencia del estuco		media	media	media	buena
Lisura del estuco		media-áspera	media	lisa	lisa-media

Evaluación de la imprimibilidad con la impresora HP 550C

Característica	Unidad	Ejemplo comparativo B1	Ejemplo B2	Ejemplo comparativo B3	Fórmula estándar
Intensidad del color	Magenta/amarillo/ciano	3+	1	3+	2
	Negro	2-	2+	2-	2
Nitidez del punto	Negro sobre color	2	2+	2+	3
Transición	Color sobre color	1	1	1	1
Nitidez del punto	Impresión negra	2-	2+	2-	2
	Contornos negros	2+	2+	2+	3-
Media tinta		1-	1	1	2+
Suma de la evaluación		14	10	13,25	15,25

Evaluación de la imprimibilidad con la impresora Epson Stylus Color 800

Característica	Unidad	Ejemplo comparativo B1	Ejemplo B2	Ejemplo comparativo B3	Fórmula estándar
Intensidad del color	Magenta/amarillo/ciano	2-	2+	2+	2
	Negro	1-	1	1	2+
Nitidez del punto	Negro sobre color	2+	1	1	2
Transición	Color sobre color	1-	1	1	1
Nitidez del punto	Impresión negra	1-	1	1	2+
	Contornos negros	1-	1	1	2+
Media tinta		1-	1	1	1-
Suma de la evaluación		11,75	7,75	7,75	11,75

La evaluación global de la viscosidad del estuco y de la imprimibilidad demuestra las ventajas de los ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio de acuerdo con la invención en relación con su uso en medios para impresión por chorro de tinta.

Intensidad del color		Nitidez del punto		Transición		Nitidez del punto		Impresión de media tinta					
		Negro		Negro sobre color		Color sobre color		Impresión negra		Contornos negros			
1+	Brillante, muy intenso	1	Tono de color total, muy intenso	1	Separación clara, nitidez de buena a muy buena	1	Separación clara, claramente delimitado	1	Tono de color total, muy intenso	1	Separación clara, nitidez de buena a muy buena	1	Tono gris, óptimo, claro, líneas finas delimitadas
		1	Mate, muy intenso	2	Ligera continuidad, nitidez todavía de buena a media	2	Ligera continuidad, todavía buena delimitación	2	Ligera continuidad, nitidez todavía de buena a media	2	Ligera continuidad, nitidez todavía de buena a media	2	Tono gris, difuminado, líneas finas delimitadas
2	Mate, pálido			3	Continuo, algo difuminado	3	Continuo, algo difuminado					3	Tono gris, óptimo, claro, líneas finas difuminadas
3+	Brillante, manchado	4	Tono de color desteñido, pálido	4	Sangrado, continuo, difuminado			4	Tono de color desteñido, pálido	4	Sangrado, continuo, difuminado	4	Tono gris, óptimo, claro, líneas finas difuminadas
3	Mate, manchado			5	Continuidad marcada, apenas legible	5	Continuidad marcada	5		5	Continuidad marcada, apenas legible	5	Tono gris oscuro a negro, líneas finas difuminadas
3-	Muy intenso, jaspeado	6	Tono de color muy desteñido y/o jaspeado	6	Continuidad muy marcada, poco nítido, ilegible	6	Continuidad muy marcada, nuevos tonos de color en la zona de solapamiento	6	Tono de color muy desteñido y/o jaspeado	6	Continuidad muy marcada en la superficie, poco nítido, ilegible	6	Tono gris con penetración de negro, líneas finas apenas reconocibles
4	Mate, jaspeado												
5	Pálido, jaspeado												
6	Muy mate y/o jaspeado												

REIVINDICACIONES

1. Ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio, **caracterizados** porque las partículas de ácido silícico presentan una superficie BET superior a 300 m²/g, un contenido de Al₂O₃ del 0,05 al 0,5 % en peso y un tamaño medio de partícula de 5 a <15 µm y porque el aluminio está distribuido uniformemente en las partículas de ácido silícico.
2. Ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque el ácido silícico precipitado está dopado con Al₂O₃.
3. Ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados** porque las partículas de ácido silícico dopado presentan un tamaño medio de partícula de 5 a 12 µm.
4. Ácido silícico precipitado dopado con aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el ácido silícico dopado presenta una absorción de DBP de 500 a 200 g/100 g.
5. Procedimiento para la producción de ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio, **caracterizado** porque sucesivamente
 - a) se calienta una mezcla de agua y silicato de sodio hasta 70 a 86 °C y se le añade ácido sulfúrico hasta la neutralización de la mitad del silicato de sodio,
 - b) la mezcla se deja envejecer de 30 a 120 minutos,
 - c) el pH de la mezcla se ajusta a un valor de 3,0 a 7,0 añadiendo ácido sulfúrico,
 - d) la mezcla se filtra y la torta del filtro se lava,
 - e) la torta del filtro lavada se seca por pulverización y/o se tritura,
 con la condición de que en los pasos del procedimiento a) y/o c) se añada una disolución salina de aluminio, el ácido silícico precipitado presente una superficie BET superior a 300 m²/g, un contenido de Al₂O₃ del 0,05 al 0,5 % en peso y un tamaño medio de partícula de 5 a <15 µm, y de que el aluminio esté distribuido uniformemente en las partículas de ácido silícico.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque la disolución salina de aluminio se añade a la mezcla de agua y silicato de sodio en el paso del procedimiento a) antes del ácido sulfúrico.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque la disolución salina de aluminio se añade de forma continua durante los pasos de procedimiento a) y/o c).
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque la disolución salina de aluminio se añade en el paso del procedimiento c) antes de la adición del ácido sulfúrico.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque al menos uno o varios pasos del procedimiento a), b) y c) se hacen con cizallamiento.
10. Uso de ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio con una superficie BET superior a 300 m²/g, un contenido de Al₂O₃ del 0,05 al 0,5 % en peso y un tamaño medio de partícula de 5 a <15 µm, en los que el aluminio está distribuido uniformemente en las partículas de ácido silícico, en papel, láminas y lienzos.
11. Uso de ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio con una superficie BET superior a 300 m²/g, un contenido de Al₂O₃ del 0,05 al 0,5 % en peso y un tamaño medio de partícula de 5 a <15 µm, en los que el aluminio está distribuido uniformemente en las partículas de ácido silícico, como agente para el mateado de barnices.
12. Formulación de tintas para el estucado del papel que contienen alcohol polivinílico y ácidos silícicos precipitados dopados con aluminio con una superficie BET superior a 300 m²/g, un contenido de Al₂O₃ del 0,05 al 0,5 % en peso y un tamaño medio de partícula de 5 a <15 µm, en los que el aluminio está distribuido uniformemente en las partículas de ácido silícico, en forma de una suspensión con un contenido de sólidos del 10 al 30 % en peso.