

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2002.12.20</b>	(73) Titular(es): <b>AKZO NOBEL N.V.</b> <b>P.O. BOX 9300 6800 SB ARNHEM</b>	<b>NL</b>
(30) Prioridade(s): <b>2001.12.21 EP 01850224</b>		
(43) Data de publicação do pedido: <b>2004.09.15</b>	(72) Inventor(es): <b>HANS JOHANSSON-VESTIN</b> <b>JOHAN NYANDER</b> <b>JAN NORDIN</b> <b>FREDRIK SOLHAGE</b>	<b>SE</b> <b>SE</b> <b>SE</b> <b>SE</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2012.02.08</b> <b>088/2012</b>	(74) Mandatário: <b>PEDRO DA SILVA ALVES MOREIRA</b> <b>RUA DO PATROCÍNIO, N.º 94 1399-019 LISBOA</b>	<b>PT</b>

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO AQUOSA CONTENDO SÍLICA E PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA CONTENDO SÍLICA COMPREENDENDO UM POLÍMERO ORGÂNICO ANIÓNICO POSSUINDO, PELO MENOS, UM GRUPO AROMÁTICO E PARTÍCULAS ANIÓNICAS COM BASE EM SÍLICA FORMADAS EM AGREGADOS OU MICROGEL. A COMPOSIÇÃO AQUOSA CONTENDO SÍLICA CONTÉM O POLÍMERO ORGÂNICO ANIÓNICO POSSUINDO, PELO MENOS, UM GRUPO AROMÁTICO E PARTÍCULAS À BASE DE SÍLICA ANIÓNICAS NUMA QUANTIDADE DE PELO MENOS 0,01% EM PESO DO PESO TOTAL DA COMPOSIÇÃO AQUOSA CONTENDO SÍLICA. A COMPOSIÇÃO AQUOSA CONTENDO SÍLICA NÃO CONTÉM SUBSTANCIALMENTE UM AGENTE DE ACABAMENTO REACTIVO COM CELULOSE E O POLÍMERO ORGÂNICO ANIÓNICO POSSUINDO, PELO MENOS, UM GRUPO AROMÁTICO NÃO É UM CONDENSADO ANIÓNICO DE SULFONATO DE NAFTALENO E FORMALDEÍDO. A INVENÇÃO REFERE-SE AINDA A MÉTODOS PARA A PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO AQUOSA CONTENDO SÍLICA E UTILIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO AQUOSA À BASE DE SÍLICA COMO UM AUXILIAR DE DRENAGEM E RETENÇÃO NUM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL. A INVENÇÃO TAMBÉM SE REFERE A UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO AQUOSA CONTENDO FIBRAS CELULÓSICAS E, OPCIONALMENTE, ENCHIMENTO, EM QUE A COMPOSIÇÃO AQUOSA À BASE DE SÍLICA E, PELO MENOS, UM POLÍMERO ORGÂNICO CARREGADO SÃO ADICIONADOS À SUSPENSÃO CELULÓSICA.

## RESUMO

### **"COMPOSIÇÃO AQUOSA CONTENDO SÍLICA E PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL"**

A presente invenção refere-se a uma composição aquosa contendo sílica compreendendo um polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e partículas aniônicas com base em sílica formadas em agregados ou microgel. A composição aquosa contendo sílica contém o polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e partículas à base de sílica aniônicas numa quantidade de pelo menos 0,01% em peso do peso total da composição aquosa contendo sílica. A composição aquosa contendo sílica não contém substancialmente um agente de acabamento reactivo com celulose e o polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático não é um condensado aniônico de sulfonato de naftaleno e formaldeído. A invenção refere-se ainda a métodos para a preparação da composição aquosa contendo sílica e utilização da composição aquosa à base de sílica como um auxiliar de drenagem e retenção num processo para a produção de papel. A invenção também se refere a um processo para a produção de papel a partir de uma suspensão aquosa contendo fibras celulósicas e, opcionalmente, enchimento, em que a composição aquosa à base de sílica e, pelo menos, um polímero orgânico carregado são adicionados à suspensão celulósica.

## DESCRIÇÃO

### "COMPOSIÇÃO AQUOSA CONTENDO SÍLICA E PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL"

A presente invenção refere-se a uma composição aquosa contendo sílica compreendendo um polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e partículas aniónicas com base em sílica. A invenção refere-se ainda a um método para a preparação da composição aquosa contendo sílica, utilizações da composição aquosa contendo sílica e a um processo de fabrico de papel.

#### Antecedentes da Invenção

Na técnica do fabrico de papel, uma suspensão aquosa contendo fibras celulósicas e, opcionalmente, enchimentos e aditivos, referida como stock, é introduzida numa caixa de alimentação que ejecta o stock num formador de fio. A água é drenada do stock através de um formador de fio de modo a que uma rede húmida de papel seja formada no fio. A rede de papel formada é desidratada e seca na secção de secagem da máquina de papel. Os auxiliares de drenagem e retenção são convencionalmente introduzidos no stock de modo a facilitar a drenagem e para aumentar a adsorção de partículas finas nas fibras celulósicas, de modo a que as partículas finas sejam retidas com as fibras no fio.

O documento US 4388150 divulga um ligante no fabrico de papel compreendendo um complexo de amido catiónico e ácido salicílico coloidal para produzir um papel possuindo uma resistência aumentada e níveis melhorados de retenção de minerais adicionados e fabrico de papel fino.

O documento US 4750974 divulga um ligante coarcervado para utilização no fabrico de papel compreendendo uma combinação terciária de um amido catiónico, um polímero aniónico de elevado peso molecular e uma sílica dispersa.

O documento US 5368833 divulga sílica sol contendo partículas de sílica modificadas com alumínio com uma área superficial específica elevada e um elevado conteúdo de microgel.

O documento US 5567277 divulga uma composição compreendendo um fornecimento celulósico aquoso, um polímero catiónico de elevado peso molecular e um polímero aniónico compreendendo lenhina modificada.

O documento US 6022449 divulga a utilização de poliisocianatos dispersáveis em água com grupos aniónicos e/ou potencialmente aniónicos e compostos catiónicos e/ou potencialmente catiónico no acabamento de papel.

O documento EP 0418015 A1 divulga uma composição de acabamento contendo uma emulsão aquosa em combinação com um dispersante ou emulsificador aniónico. Utilizando uma poliacrilamida aniónica, amido aniónico ou sílica coloidal, a densidade de carga aniónica na composição de acabamento pode ser aumentada.

O documento US 5670021 refere-se a um processo para a produção de papel através de formação e desidratação de uma suspensão de celulose, em que a desidratação ocorre na presença de um silicato de metal alcalino e uma resina fenólica adicionada ao mesmo tempo na suspensão.

O documento US 6033524 divulga um método para aumentar a retenção e drenagem de componentes de enchimento num fornecimento de fabrico de papel num processo de fabrico de papel compreendendo a adição ao fornecimento de uma lama de componentes de enchimento, contendo também um estimulador fenólico.

O documento US 6315824 refere-se a uma composição dispersa compreendendo uma fase hidrofóbica e uma fase aquosa, a composição a ser estabilizada por um agente estabilizante de coacervato coloidal catiónico, compreendendo o agente de estabilizante de coarcevato um componente aniónico e um componente catiónico.

O documento EP 0953680 A1 refere-se a um processo para a produção de papel a partir de uma suspensão, compreendendo a adição à suspensão de um polímero orgânico catiónico.

O documento US 5185062 divulga um processo de fabrico de papel incluindo os passos de adição à lama de fabrico de papel de um polímero catiónico de elevado peso molecular e depois um polímero aniónico de peso molecular médio.

O documento US 4313790 refere-se a um processo para a produção de papel que consiste na adição à mana de matéria-prima

de fabrico de papel de lenhina kraft ou lenhina kraft modificada e poli(oxietileno).

O documento US 6165259 refere-se a uma dispersão aquosa contendo um dispersante e uma fase dispersa contendo um material hidrofóbico, compreendendo o dispersante um composto aniónico e um composto catiónico.

Será vantajoso ser capaz de proporcionar auxiliares de drenagem e retenção com desempenho melhorado. Será também vantajoso proporcionar retenção e drenagem com boa estabilidade de armazenamento. Deverá ainda ser vantajoso ser capaz de proporcionar um processo de fabrico de papel com desempenho melhorado de drenagem e/ou retenção.

#### A Invenção

De acordo com a presente invenção foi inesperadamente verificado que o efeito de uma drenagem e/ou retenção melhorada de uma suspensão celulósica num fio pode ser obtida utilizando uma composição aquosa contendo sílica compreendendo, pelo menos, um polímero orgânico aniónico com, pelo menos, um grupo aromático que é um poliuretano e um agregado aniónico ou partículas à base de sílica formadas em microgel. A composição aquosa contendo sílica é útil no processo para a produção de papel de todos os tipos de stocks, em particular stocks possuindo conteúdos elevados de sais (condutividade elevada) e substâncias coloidais. A composição aquosa contendo sílica é também útil no processo de fabrico de papéis com um elevado grau de recuperação de água branca, *i. e.*, reciclagem extensiva de água branca e fornecimento limitado de água fresca. Deste modo,

a presente invenção torna possível aumentar a velocidade da máquina de papel e a utilização de uma dosagem mais baixa de aditivos para produzir um efeito correspondente de drenagem e/ou retenção, levando, deste modo, a um processo de fabrico de papel melhorado e benefícios económicos.

Os termos “auxiliar de drenagem e retenção”, como aqui utilizado, referem-se a um ou mais componentes, que quando adicionados a uma suspensão celulósica aquosa, produzem uma melhor drenagem e/ou retenção em relação à que é obtida quando não se adiciona o referido um ou mais componentes. Todos os tipos de stocks, em particular stocks possuindo conteúdos elevados em sais (condutividade elevada) e substâncias coloidais, irá obter um melhor desempenho na drenagem e retenção pela adição da composição de acordo com a presente invenção. Isto é importante no processo de fabrico de papel com um elevado grau de recuperação de água branca, *i. e.*, reciclagem extensiva de água branca e fornecimento limitado de água fresca.

De acordo com a presente invenção é proporcionada uma composição aquosa contendo sílica compreendendo um polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático que é um poliuretano e partículas aniónicas com base em sílica compreendendo partículas com base em sílica formadas em agregados ou microgel. A composição aquosa contendo sílica contém o polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e as partículas aniónicas com base em sílica, calculado como  $\text{SiO}_2$ , numa quantidade de, pelo menos, 0,01% em peso com base no peso total da composição aquosa contendo sílica. A composição não contém substancialmente um agente de acabamento reactivo com celulose.

É ainda proporcionada uma composição aquosa contendo sílica obtenível por mistura de um polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático que é um poliuretano com um sol alcalino aquoso estabilizado à base de sílica possuindo um valor de S no intervalo de cerca de 5 a cerca de 50% contendo partículas à base de sílica formadas em agregados ou microgel aniónicos. A composição de sílica aquosa contendo sílica obtida contém o polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e as partículas com base em sílica, calculadas como  $\text{SiO}_2$ , numa quantidade de, pelo menos, 0,01% em peso com base no peso total da composição aquosa contendo sílica. A composição não contém substancialmente um agente de acabamento reactivo com celulose e esse referido polímero orgânico aniónico não é condensado aniónico de sulfonato de naftaleno e formaldeído.

É ainda proporcionado um método para preparação de uma composição aquosa contendo sílica que compreende a mistura substancialmente na ausência de um agente de acabamento reactivo com celulose com um polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático que é um poliuretano com partículas com base em sílica compreendendo partículas à base de sílica formadas em agregados ou microgel aniónicos, para proporcionar uma composição aquosa contendo sílica contendo o polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e as partículas com base em sílica, calculadas como  $\text{SiO}_2$ , numa quantidade de, pelo menos, 0,01% em peso, com base no peso total da composição aquosa contendo sílica com a condição de que o polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático, não é um condensado aniónico de sulfonato de naftaleno e formaldeído.

É ainda proporcionado um método para preparação de uma composição aquosa contendo sílica que compreende a mistura de um polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático que é um poliuretano e uma densidade de carga de, pelo menos, 0,1 meq/g de polímero seco, com partículas com base em sílica compreendendo as formadas em agregados ou microgel aniônicos, para proporcionar uma composição aquosa contendo sílica contendo o polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e as partículas com base em sílica, calculado como  $\text{SiO}_2$ , numa quantidade de, pelo menos, 0,01% em peso, com base no peso total da composição aquosa contendo sílica, com a condição de que o polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático, não é um condensado aniônico de sulfonato de naftaleno e formaldeído.

É ainda proporcionado um método para preparação de uma composição aquosa contendo sílica que compreende a dessalinização de uma solução aquosa de um polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático que é um poliuretano, mistura no polímero orgânico aniônico dessalinizado possuindo, pelo menos, um grupo aromático com partículas com base em sílica compreendendo partículas à base de sílica formadas em agregados ou microgel aniônicos, para proporcionar uma composição aquosa contendo sílica contendo o polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e as partículas à base de sílica formadas em agregados ou microgel aniônicos, calculadas como  $\text{SiO}_2$ , numa quantidade de, pelo menos, 0,01% em peso, com base no peso total da composição aquosa contendo sílica com a condição de que o polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático, não é um condensado aniônico de sulfonato de naftaleno e formaldeído.

É ainda proporcionada uma composição aquosa contendo sílica obtenível pelos métodos de acordo com a invenção.

A invenção refere-se ainda à utilização da composição aquosa contendo sílica da invenção, como agente de floculação, em combinação com, pelo menos, um polímero orgânico catiónico na produção de pasta e papel e para purificação de água.

De acordo com a invenção é ainda proporcionado um processo para a produção de papel a partir da suspensão contendo fibras celulósicas e, opcionalmente, enchimentos, compreendendo a adição à suspensão de, pelo menos, um polímero orgânico catiónico e uma composição aquosa contendo sílica de acordo com a invenção.

A composição aquosa contendo sílica compreende, pelo menos, um polímero orgânico aniónico com, pelo menos, um grupo aromático, que é um poliuretano. O grupo aromático do polímero aniónico pode estar presente na estrutura do polímero ou num grupo substituinte que é ligado à estrutura do polímero (cadeia principal). Os exemplos de grupos aromáticos adequados incluem grupos arilo, aralquilo e alquilarilo e seus derivados, e. g., fenilo, tolilo, naftilo, fenileno, xilileno, benzilo, feniloetilo e derivados destes grupos. Os grupos anionicamente carregados podem estar presentes no polímero aniónico ou nos monómeros utilizados para preparar o polímero aniónico. Os grupos anionicamente carregados podem ser grupos portadores de grupos de carga aniónica ou grupos ácidos portadores de uma carga aniónica quando dissolvidos ou dispersos em água. Estes grupos são aqui colectivamente referidos como grupos aniónicos, tais como fosfato, fosfonato, sulfato, ácido sulfónico, sulfonato, ácido carboxílico, carboxilato, alcóxido e grupos

fenólicos, *i. e.*, fenóis substituídos com hidroxilo e naftilos. Os grupos portadores de uma carga aniónica são normalmente sais de um metal alcalino, alcalino-terroso ou amónia.

Os polímeros aniónicos contendo um ou mais grupos aromáticos que são poliuretanos de acordo com a invenção, podem ser adequadamente seleccionados do grupo consistindo em polímeros de crescimento por passos. O termo "polímero de crescimento por passos", como aqui utilizado, refere-se a um polímero obtido por polimerização por passos, sendo também referido como um polímero de reacção por passos e polimerização por reacção por passos, respectivamente. O polímero aniónico é um polímero de crescimento por passos que é um poliuretano. Os polímeros aniónicos, de acordo com a invenção, podem ser lineares, ramificados ou ligados de forma cruzada. De um modo preferido, o polímero aniónico é solúvel em água ou dispersível em água.

Os exemplos de polímeros aniónicos de crescimento por passos de acordo com a presente invenção incluem polímeros de condensação, *i. e.*, polímeros obtidos por polimerização de crescimento por condensação por passos, *e. g.*, condensados de um aldeído, tal como formaldeído com um ou mais compostos aromáticos contendo um ou mais grupos aniónicos e outros comonómeros opcionais úteis na polimerização por condensação, tais como ureia e melamina. Os exemplos de compostos aromáticos adequados contendo grupos aniónicos compreendem compostos contendo grupos aniónicos, tal como compostos fenólicos, *e. g.*, fenol, resorcinol e seus derivados, ácidos aromáticos e seus sais.

Os exemplos de polímeros aniónicos de crescimento por passos adequados de acordo com a presente invenção incluem polímeros de

adição, *i. e.*, polímeros obtidos por polimerização de crescimento por adição por passos, *e. g.*, poliuretanos aniônicos preparados a partir de uma mistura de monómeros compreendendo isocianatos aromáticos e/ou álcoois aromáticos. Os exemplos de isocianatos aromáticos adequados incluem diisocianatos, *e. g.*, tolueno-2,4- e 2,6-diisocianatos e difenilmetano-4,4'-diisocianato. Os exemplos de álcoois aromáticos adequados incluem álcoois di-hídricos, *i. e.*, dióis, *e. g.*, bisfenol A, fenildietanolamina, monotereftalato de glicerol e monotereftalato de trimetilpropano. Os álcoois aromáticos mono-hídricos aromáticos, tais como fenol e seus derivados podem também ser empregues. A mistura de monómeros pode também conter isocianatos e/ou álcoois não aromáticos, normalmente diisocianatos e dióis, por exemplo, qualquer dos conhecidos como sendo úteis na preparação de poliuretanos. Os exemplos de monómeros adequados contendo grupos aniônicos incluem os produtos de reacção monoéster de trióis, *e. g.*, trimetiletano, trimetilpropano e glicerol, com ácidos dicarboxílicos ou seus anidridos, *e. g.*, ácido succínico e anidrido, ácido tereftálico e anidrido, tais como monossuccinato de glicerol, monotereftalato de glicerol, monossuccinato de trimetilpropano, monotereftalato de trimetilpropano, N,N-bis-(hidroxietil)-glicina, ácido di-(hidroximetil)proptónico, ácido N,N-bis-(hidroxietil)-2-aminoetanossulfónico e semelhantes, opcionalmente e normalmente, em combinação com reacção com uma base, tais como hidróxidos de metal alcalino e alcalino-terroso, *e. g.*, hidróxido de sódio, amónia ou uma amina, *e. g.*, trietilamina, formando, deste modo, um contra-íão de metais alcalinos, alcalinos-terrosos ou de amónia.

O peso molecular médio do polímero aniónico pode variar dentro de amplos limites dependendo, *inter alia*, do tipo de

polímero utilizado e normalmente é, pelo menos, cerca de 500, adequadamente acima de cerca de 800 e, de um modo preferido, acima de cerca de 1000. O limite superior não é crítico; pode ser cerca de 10000000, normalmente 1000000, de modo adequado, 500000, de um modo preferido, 200000 e de um modo mais preferido, 100000.

O polímero aniónico pode ter um grau de substituição aniónica ( $DS_A$ ) variando num vasto intervalo dependendo de, *inter alia*, o tipo de polímero utilizado. A  $DS_A$  é normalmente de 0,01 a 2,0, de um modo adequado, de 0,02 a 1,8 e, de um modo preferido, de 0,025 a 1,5; e o grau de substituição de aromáticos ( $DS_D$ ) pode ser de 0,001 a 1,0, normalmente de 0,01 a 0,8, de um modo adequado, de 0,02 a 0,7 e, de um modo preferido, de 0,025 a 0,5. No caso do polímero aniónico conter grupos catiónicos, o grau de substituição catiónica ( $DS_C$ ) pode ser, por exemplo, de 0 a 0,2, de um modo adequado, de 0 a 0,1 e, de um modo preferido, de 0 a 0,05, possuindo o polímero aniónico uma carga global aniónica. Normalmente, a carga aniónica do polímero aniónico está no intervalo de 0,1 a 10,0 meq/g de polímero seco, de um modo adequado, de 0,2 a 6,0 meq/g e, de um modo preferido, de 0,5 a 4,0 meq/g.

A composição aquosa contendo sílica de acordo com a invenção também compreende partículas aniónicas com base em sílica formadas em agregados ou microgel, *i. e.*, partículas com base em  $SiO_2$ , de um modo preferido, formadas por polimerização de ácido silícico, incluindo homopolímeros e copolímeros. Opcionalmente as partículas com base em sílica podem ser modificadas e conter outros elementos, *e. g.* amina, alumínio e/ou boro, que podem estar presentes na fase aquosa e/ou nas partículas com base em sílica.

Os exemplos de partículas adequadas com base em sílica formadas em agregados ou microgel incluem sílica coloidal, sílica modificada com alumínio coloidal ou silicato de alumínio e diferentes tipos de ácido polissilícico e suas misturas, isolados ou em combinação com outros tipos de partículas aniônicas com base em sílica. Na técnica, o ácido polissilícico é também referido como ácido silícico polimérico, ácido polissilícico microgel, polissilicato e polissilicato microgel, que são todos incluídos pelo termo ácido polissilícico aqui utilizado. Os compostos contendo alumínio deste tipo são normalmente referidos como polialuminossilicatos e polialuminossilicatos microgel incluindo sílica modificada com alumínio coloidal e silicato de alumínio.

As partículas aniônicas com base em sílica estão no intervalo coloidal de tamanho de partícula. Este estado compreende partículas suficientemente pequenas para não serem afectadas por forças gravitacionais mas suficientemente grandes para não mostrarem um marcado desvio das propriedades de soluções típicas, *i. e.*, tamanho médio de partícula significativamente inferior a 1  $\mu\text{m}$ . As partículas aniônicas com base em sílica têm um tamanho de partícula médio de um modo adequado inferior a cerca de 50 nm, de um modo preferido, inferior a cerca de 20 nm e, de um modo mais preferido, no intervalo de cerca de 1 a cerca de 50 nm, de um modo mais preferido, de cerca de 1 a cerca de 10 nm. Como é convencional na química da sílica, o tamanho de partícula refere-se ao tamanho médio das partículas primárias, que podem ser agregadas ou não agregadas. De modo adequado, as partículas com base em sílica presentes na composição aquosa contendo sílica da invenção compreendem partículas com base em sílica formadas em agregados ou microgel, opcionalmente e normalmente, em

combinação com partículas com base em sílica não agregadas, ou monodispersas.

De modo adequado, as partículas com base em sílica possuem uma área superficial específica superior a  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , de um modo preferido, superior a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . A área específica pode ser até  $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ , de um modo preferido, até  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$  e normalmente no intervalo de  $300$  a  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ , de um modo preferido, de  $500$  a  $1050 \text{ m}^2/\text{g}$ . A área superficial específica pode ser medida através de titulação com NaOH de acordo com o método descrito por Sears, *Analytical Chemistry* 28(1956), 12, 1981-1983 ou na Patente U.S. N° 5176891. A área determinada representa, deste modo, a área superficial específica média das partículas.

O peso total do polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e partículas aniônicas com base em sílica, calculado como  $\text{SiO}_2$ , contido na composição aquosa contendo sílica é, pelo menos, 0,01% em peso, calculado no peso total da composição aquosa contendo sílica, de um modo preferido, pelo menos, 0,05 % em peso, de um modo mais preferido, pelo menos, 0,1% em peso. De modo adequado, a concentração do polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e as partículas aniônicas com base em sílica, calculado como  $\text{SiO}_2$ , está dentro do intervalo de 1 a 45% em peso, de um modo preferido, dentro do intervalo de 2 a 35% em peso, de um modo mais preferido, 5 a 30% em peso.

A composição aquosa contendo sílica pode ter uma densidade de carga aniônica de, pelo menos, 0,1 meq/g, normalmente a carga está dentro do intervalo desde 0,1 a 10 meq/g, de um modo adequado, dentro do intervalo desde 0,1 a 8 meq/g, de um modo

preferido, dentro do intervalo desde 0,1 a 6 meq/g e, de um modo mais preferido, dentro do intervalo desde 0,2 a 4 meq/g.

A composição aquosa contendo sílica de acordo com a invenção não contém substancialmente agente de acabamento reactivo com celulose. Por não contém substancialmente entende-se inferior a ou igual a 10% em peso, de um modo adequado, inferior a 5%, de um modo preferido, inferior a 1% em peso de agente de acabamento reactivo com celulose está presente na composição aquosa contendo sílica. De um modo mais preferido, não existe reagente de acabamento reactivo com celulose na composição aquosa contendo sílica. Ainda, de um modo preferido a composição aquosa contendo sílica de acordo com a invenção não contém substancialmente agente de acabamento, de um modo adequado, não contém agente de acabamento.

A presente invenção refere-se ainda a um método para preparação de uma composição aquosa contendo sílica. Os dois componentes são, de um modo preferido, agitados em conjunto. O polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático pode ser adicionados a um sol aquoso contendo as partículas com base em sílica ou as partículas com base em sílica pode ser adicionadas a uma solução aquosa de polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático. A solução aquosa de polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático, pode ser dessalinizado ou desionizado. A dessalinização ou desionização pode ser efectuada com diálise, filtração por membrana, ultrafiltração, osmose reversa ou troca iónica ou semelhante. É preferido que a dessalinização ou desionização seja efectuada pela utilização de ultra-filtração ou diálise. O pH de uma solução aquosa de polímero orgânico aniónico pode ser ajustada para o pH das

partículas com base em sílica, antes ou depois da mistura da solução aquosa com as partículas com base em sílica. O pH pode ser ajustado a, pelo menos, pH 8,0, de um modo adequado, pelo menos, 9,0, de um modo preferido, pelo menos, 9,5, de um modo preferido, dentro do intervalo de 9,0 a 11,0.

O polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático a ser misturado com as partículas com base em sílica, pode ter uma densidade de carga aniónica de, pelo menos, 0,1 meq/g, normalmente dentro do intervalo desde 0,1 a 10,0 meq/g de polímero seco, de um modo adequado, dentro do intervalo desde 0,2 a 6,0 e, de um modo preferido, dentro do intervalo desde 0,5 a 4,0.

As partículas com base em sílica, de um modo preferido, aniónicas, a ser misturadas com o polímero orgânico aniónico podem ter as propriedades previamente mencionadas. De modo adequado, as partículas com base em sílica estão contidas num sol. O sol pode ter um valor de S no intervalo desde 5 a 80%, de um modo adequado, de 5 a 50%, de um modo preferido, de 8 a 45%, e de um modo mais preferido, de 10 a 30%. O cálculo e medição do valor de S pode ser efectuado como descrito por Iler & Dalton em *J. Phys. Chem.* 60(1956), 955-957. O valor de S indica o grau de formação de agregado ou microgel e um baixo valor de S é indicativo de um grau mais elevado de agregação.

De modo adequado, as partículas com base em sílica compreendem partículas com base em sílica formadas em agregados ou microgel, opcionalmente e normalmente, em combinação com partículas com base em sílica não agregadas ou monodispersas.

De modo adequado, as partículas com base em sílica possuem uma proporção molar  $\text{Si}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  inferior a 60, normalmente dentro do intervalo 5 a 60 e, de um modo preferido, dentro do intervalo de 8 a 55.

A composição aquosa contendo sílica obtida por qualquer dos métodos de acordo com a invenção, contém, de um modo adequado, um peso total do polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e aniônico à base de sílica, pelo menos, 0,01% em peso, calculado no peso total da composição aquosa contendo sílica, de um modo preferido, pelo menos, 0,05% em peso, de um modo mais preferido, pelo menos, 0,1% em peso. De modo adequado, uma concentração de polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e partículas aniônicas com base em sílica está dentro do intervalo de 1 a 45% em peso, de um modo preferido, dentro do intervalo de 2 a 35% em peso, de um modo mais preferido, 5 a 30% em peso.

Os produtos preparados por qualquer destes métodos apresentam propriedades de drenagem e retenção melhoradas e, também, uma melhor estabilidade de armazenamento e, deste modo, um melhor desempenho do auxiliar de drenagem e retenção quando armazenado porque tem um tempo de vida mais prolongado.

O procedimento de mistura dos métodos acima mencionados é, de um modo adequado, efectuado substancialmente não na presença de agente de acabamento reactivo com celulose. Por substancialmente não entende-se que está presente em menos que ou igual a 10% em peso, de um modo adequado, menos que 5%, de um modo preferido, menos que 1% em peso de agente de acabamento reactivo com celulose. De um modo mais preferido, não está presente agente de acabamento reactivo com celulose. 0

procedimento de mistura pode também ser efectuado substancialmente não na presença de agente de acabamento, ou não na presença de agente de acabamento.

A presente invenção refere-se ainda a um processo para a produção de papel a partir de uma suspensão aquosa contendo fibras celulósicas. O processo compreende a adição à suspensão de um polímero orgânico catiónico e a composição aquosa contendo sílica da invenção. O polímero orgânico catiónico de acordo com a invenção pode ser linear, ramificado ou reticulado. De um modo preferido, o polímero catiónico é solúvel em água ou dispersível em água.

Os exemplos de polímeros catiónicos adequados incluem polímeros orgânicos sintéticos, e. g., polímeros de crescimento por passos e polímeros de crescimento em cadeia, e polímeros derivados de fontes naturais, e. g. polissacáridos.

Os exemplos de polímeros orgânicos catiónicos sintéticos adequados incluem polímeros de adição de vinilo, tais como polímeros à base de acrilato e acrilamida, assim como poli(cloreto de dialildimetilamónio) catiónico, polietilenoiminas catiónicas, poliaminas catiónicas, poliamidoaminas e de polímeros à base vinilamida, melaminoformaldeído e resinas de ureia-formaldeído.

Os exemplos de polissacáridos adequados incluem amidos, gomas de guar, derivados de celulose, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas de xantano, pectinas, mananos, dextrinas, de um modo preferido, amidos e gomas de guar. Os exemplos de amidos adequados incluem batata, milho, trigo, tapioca, arroz, milho ceroso, cevada, etc.

Os amidos catiónicos e os polímeros catiónicos à base de acrilamida são polímeros preferidos de acordo com a invenção e estes podem ser utilizados singularmente, em conjunto com cada um dos outros ou em conjunto com outros polímeros, particularmente preferidos são os amidos catiónicos e polímeros catiónicos à base de acrilamida possuindo, pelo menos, um grupo aromático.

Os polímeros orgânicos catiónicos podem ter um ou mais grupos hidrofóbicos a estes ligados. Os grupos hidrofóbicos podem ser grupos aromáticos, grupos compreendendo grupos aromáticos ou grupos não aromáticos, de um modo preferido, os grupos hidrofóbicos compreendem grupos aromáticos. O grupo hidrofóbico pode ser ligado a um heteroátomo, e. g., azoto ou oxigénio, sendo o azoto opcionalmente carregado, esse heteroátomo, pode ser ligado à estrutura do polímero, por exemplo, através de uma cadeia de átomos. O grupo hidrofóbico pode ter, pelo menos, 2 e normalmente, pelo menos, 3 átomos de carbono, de um modo adequado, de 3 a 12 e, de um modo preferido, de 4 a 8 átomos de carbono. O grupo hidrofóbico é, de um modo adequado, uma cadeia de hidrocarboneto.

As dosagens adequadas contadas como substâncias secas com base na pasta seca e enchimento opcional, do polímero catiónico no sistema é de 0,01 a 50 kg/t (kg/tonelada, "tonelada métrica") de, de um modo preferido, de 0,1 a 30 kg/t e, de um modo mais preferido, de 1 a 15 kg/t.

As dosagens adequadas contadas como substâncias secas com base na pasta seca e enchimento opcional, da sílica aquosa contendo a composição definida acima no sistema, são de 0,01 a 15 kg/t, de um modo preferido, de 0,01 a 10 kg/t calculado como

um polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático e partículas aniônicas com base em sílica e, de um modo mais preferido, de 0,05 a 5 kg/t.

Os enchimentos minerais adequados de tipos convencionais podem ser adicionados à suspensão celulósica aquosa de acordo com a invenção. Os exemplos de enchimento adequados incluem caulino, argila da China, dióxido de titânio, gesso, talco e carbonatos de cálcio naturais e sintéticos, tais como giz, mármore moído e carbonato de cálcio precipitado (PCC).

Outros aditivos que são convencionais no fabrico de papel podem, obviamente, ser utilizados em combinação com os químicos de acordo com a invenção, por exemplo, aglomeradores de lixo aniônicos (ATC), agentes de resistência húmidos, agentes de resistência secos, agentes de abrilhantamento óptico, corantes, compostos de alumínio, etc. Exemplos de compostos de alumínio adequados incluem alúmen, aluminatos, cloreto de alumínio, nitrato de alumínio e compostos de polialumínio, tais como cloretos de polialumínio, sulfatos de polialumínio, compostos de polialumínio contendo iões cloreto e/ou sulfato, sulfatos de silicato de polialumínio e suas misturas. Os compostos de polialumínio podem também conter outros aniões para além dos iões cloreto, por exemplo, aniões de ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácidos orgânicos, tais como ácido cítrico e ácido oxálico. Quando se emprega um composto de alumínio no presente processo, é normalmente, de um modo preferido, para o adicionar ao stock antes do componente polímero e do material micro- ou nano-particulado. Os níveis de adição adequados de compostos contendo alumínio é, pelo menos, 0,001 kg/t, de um modo preferido, de 0,01 a 5 kg/t e de um modo mais preferido, de

0,05 a 1 kg/t, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com base na pasta seca e enchimento opcional.

Os exemplos de aglomeradores de lixo adequados aniônicos incluem poliaminas catiónicas, polímeros ou copolímeros de aminas quaternárias ou compostos contendo alumínio.

O processo desta invenção é utilizado para a produção de papel. O termo "papel", como aqui utilizado, inclui não apenas papel e a sua produção, mas também outros produtos semelhantes, tais como, por exemplo cartão e papel cartonado, e a sua produção. A invenção é particularmente útil no fabrico de papel possuindo gramagens abaixo de  $150 \text{ g/m}^2$ , de um modo preferido, abaixo de  $100 \text{ g/m}^2$ , por exemplo papel fino, papel de jornal, papel revestido de baixo peso, papel super calendrado e lenços de papel.

O processo pode ser utilizado na produção de papel de todos os tipos de stocks, contendo e não contendo madeira. Os diferentes tipos de suspensões de fibras contendo celulose e as suspensões devem, de um modo adequado conter, pelo menos, 25% em peso e, de um modo preferido, pelo menos, 50% em peso destas fibras, com base na substância seca. As suspensões compreendem fibras da pasta química, tais como sulfato, sulfito e pastas organosolv contendo madeira ou pasta mecânica, tais como pasta termomecânica, pasta quimio-termomecânica, pasta refinadora e pasta de madeira moída, a partir de folhasas e resinosas, e pode também ter como base fibras recicladas, opcionalmente a partir de pastas destintadas, e suas misturas. De um modo preferido, o stock é um stock contendo madeira, que tem elevado conteúdo de sais (elevada condutividade).

Os químicos de acordo com a presente invenção podem ser adicionados à suspensão celulósica aquosa, ou stock, da forma convencional e em qualquer ordem. É normalmente, de um modo preferido, para adicionar o polímero catiónico ao stock antes da adição da composição aquosa contendo sílica, mesmo se a ordem oposta de adição pode ser utilizada. É ainda preferido adicionar o polímero catiónico antes de um estágio de fragmentação, que pode ser selecionado bombagem, mistura, limpeza, etc., e para adicionar a composição aquosa contendo sílica após esse estágio de fragmentação.

A composição aquosa contendo sílica pode ser utilizada como um agente de floculação no tratamento de água para a produção de água bebível ou como um tratamento ambiental de águas, por exemplo, em lagos. A composição pode também ser utilizada como agente de floculação no tratamento de águas residuais ou lamas desperdício.

A invenção é ainda ilustrada nos seguintes exemplos, que não pretendem limitar o seu âmbito. As partes e % referem-se a partes em peso e % em peso, respectivamente, e todas as soluções são aquosas, a menos que afirmado de outro modo. As unidades são métricas.

#### Exemplo 1

O desempenho de drenagem foi avaliado através de um Dynamic Drainage Analyser (DDA), disponível de Akribi, Suécia. O tempo de drenagem foi medido num determinado volume de stock através de um fio quando se remove um tampão e aplicando vácuo a esse lado do fio em oposição ao lado em que o stock está presente.

O desempenho de retenção foi avaliado através de um nefelómetro através da medida da turbidez do filtrado, a água branca, obtida por drenagem do stock. A turbidez foi medida em NTU (unidades de Turbidez Nefelométrica).

O stock de teste foi um contendo madeira com um pH 7,2, a condutividade do stock foi de 5,0 mS/cm, e a consistência foi de 1,42 g/L. O stock foi agitado num frasco abaulado a uma velocidade de 1500 rpm ao longo do teste.

No exemplo foi adicionado um polímero catiónico ao stock antes que as composições aquosas de acordo com a invenção ou a referência aniónica. O polímero catiónico foi um amido catiónico (C1) obtido por quaternização de amido de batata nativo com cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propildimetilbenzilamónio a 0,5% N foi adicionado após 45 segundos de agitação, e depois foi adicionada a composição aniónica aquosa, seguida por 15 segundos de agitação antes da drenagem.

As composições aquosas de acordo com a invenção contendo poliuretano aniónico e sílica coloidal foram medidos para avaliar o seu desempenho de drenagem e retenção. Todas as amostras foram diluídas para 0,5% de sólidos antes da avaliação das propriedades de drenagem. O poliuretano aniónico (P1) é baseado no poliuretano aniónico de 15% de sólidos, produzido a partir de monoestearato de glicerilo (GMS) e diisocianato de toluolilo (TDI), que forma um pré-polímero, que é feito reagir com ácido dimetilpropiónico (DMPA), com 30 mol% de GMS é substituído por DPMA N-metildietanolamina (N-MDEA). O sol de sílica coloidal (S1) é do tipo descrito no documento US 5447604 possuindo uma proporção molar de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 10, área superficial específica de 870  $\text{m}^2/\text{g}$ , valor de S de 35% e conteúdo

em sílica de 10,0% em peso. O tempo de drenagem medido no stock com a adição de 20 kg/t de C1 foi de 29 segundos e a turbidez foi medida em 44 NTU. Todas as adições são calculadas como secas num stock seco. Os tempos de drenagem derivados a partir das diferentes adições ao stock da composição aquosa da invenção são resumidas na Tabela 1. Os tempos de drenagem e turbidez para a composição S1/P1 mostram que quando os dois componentes (S1 e P1) são adicionados como uma composição estes têm uma melhoria sinérgica do desempenho da drenagem e retenção.

Tabela 1

Amostra	Proporção	Tempo de drenagem (sec)/Turbidez (NTU) numa dosagem de			
		4 kg/t	6 kg/t	8 kg/t	10 kg/t
S1		19,7/35	16,9/31	15,6/30	16,0/29
P1		17,7/34	15,3/33	14,0/32	13,9/32
S1/P1	4:1	17,3/33	14,0/30	13,5/28	14,0/27
S1/P1	1:1	16,4/34	13,6/30	13,0/28	13,1/28
S1/P1	1:4	16,5/33	13,9/31	13,3/29	12,9/29

### Exemplo 2

As composições aquosas de acordo com a invenção contendo poliuretano aniónico (P2) com base num poliuretano aniónico de 19% de sólidos, produzidos a partir de TDI e fenildietanolamina PDEA, que forma o pré-polímero, que é feito reagir com uma mistura de DMPA e N-MDEA e do qual 30 mol% de PDEA é substituído por DPMA/N-MDEA e uma sílica coloidal (S2) possuindo uma

proporção molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 20, área superficial específica de 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , valor de S de 32% e conteúdo em sílica de 15,0%, foram avaliados quanto ao desempenho de drenagem e retenção. Todas as amostras foram diluídas para 0,5% de sólidos antes da avaliação de drenagem e retenção, que foi efectuada exactamente da mesma maneira como no Exemplo 1 e com o mesmo amido catiónico no mesmo stock. O tempo de drenagem medido no stock com a adição de 20  $\text{kg}/\text{t}$  de C1 foi 27 segundos e a turbidez foi medida em 45 NTU. Todas as adições são calculadas como seco num stock seco. Os tempos de drenagem derivados das diferentes adições ao stock da composição aquosa da invenção são resumidas na Tabela 2.

Tabela 2

Amostra	Proporção	Tempo de drenagem (sec)/Turbidez (NTU) numa dosagem de			
		2 $\text{kg}/\text{t}$	4 $\text{kg}/\text{t}$	6 $\text{kg}/\text{t}$	8 $\text{kg}/\text{t}$
S2		21,0 /-	15,7 /-	12,4 /-	12,9 /-
P2		21,8/44	18,0/39	12,9/31	12,0/29
S2/P2	4:1	21,0/40	15,5/31	12,0/28	10,4/27
S2/P2	1:1	-	13,8/30	11,0/27	9,8/27
S2/P2	1:4	-	13,3/32	11,0/29	10,3/27

### Exemplo 3

Neste exemplo o stock de teste foi fornecido SC (fornecido para papel Super Calendrado) com um pH 7,6, a condutividade do stock foi de 0,5  $\text{mS}/\text{cm}$ , e a consistência foi de 1,49  $\text{g}/\text{L}$ . O stock foi agitado num frasco abaulado a uma velocidade 1500 rpm\_

através do teste. C1 foi adicionado ao stock numa quantidade de 20kg/t (kg/tonelada) em cada teste. O tempo de drenagem medido no stock sem quaisquer aditivos foi de 30 segundos e a turbidez foi 98 NTU, o tempo de drenagem no stock com a adição de C1 foi apenas de 14,8 segundos e a turbidez foi medida em 52 NTU. O poliuretano aniónico utilizado neste exemplo foi um poliuretano aniónico (P3) de 15% de sólidos, produzidos a partir de GMS e TDI, que forma um pré-polímero, que é feito reagir com DMPA e a sílica coloidal (S3) descrita na US 5 368 833 foi um sol de sílica possuindo uma proporção molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 45, área superficial específica de 850  $\text{m}^2/\text{g}$ , valor de S de 20% e um conteúdo em sílica de 8,0% e foi modificado com alumínio para 0,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O desempenho da composição aquosa de acordo com a invenção foi comparada com o desempenho dos componentes adicionados separadamente. Em todos os testes o C1 foi adicionado ao stock após 45 segundos de agitação, depois a composição S3/P3 foi adicionada após 15 segundos de agitação. Quando os componentes foram adicionados separadamente o primeiro componente foi adicionado após 30 segundos de agitação e o segundo componente foi adicionado após 15 segundos de agitação. Todas as adições são calculadas como secas no stock seco. Os tempos de drenagem derivados das diferentes adições ao stock são sumariados na Tabela 3.

Tabela 3

Amostra	Proporção	Tempo de drenagem (sec)/Turbidez (NTU) numa dosagem de			
		1 kg/t	2 kg/t	3 kg/t	4 kg/t
C1 + S3		-	-	-	10,2/56
C1 + P3		13,9/54	13,0/55	12,0/56	13,0/55
C1+ S3/P3	1:1	12,6/52	11,4/ 51	10,0/58	10,0/55
C1+S3/P3	3:1	12,2/52	11,1/54	10,7/55	10,4/55
C1+S3/P3	1:3	12,9/52	12,1/55	11,6/54	-
C1+S3+P3	1:1	-	-	-	12,4/53
C1+P3+S3	1:1	-	-	-	12,4/55

Exemplo 4

As composições aquosas de acordo com a invenção contendo uma solução a 10% de um lenhossulfonato aniônico (LS1), que é o sal de sódio da lenhina Kraft sulfonatada e carboxilada derivada resinosas, possuindo uma matéria seca de 89,0% em peso, pH de 10,5, um conteúdo em sódio de 9,5%, e um conteúdo em enxofre total de 5,4%, em que o enxofre está ligado a 4,2% ou uma solução aniônica a 10% de lenhossulfonato (LS2), que é uma oxilenhina de sódio derivada de madeira fermentada de licor de sulfito de abeto, possuindo uma matéria seca de 93,0% em peso, pH de 8,5, um conteúdo em sódio de 8% e conteúdo em enxofre de 3%, e sílica coloidal S1, foram avaliados quanto ao desempenho de drenagem e retenção. Todas as amostras foram diluídas para 0,5% de sólidos antes da avaliação de drenagem. O tempo de drenagem medido no stock com a adição de 20 kg/t de C1 foi de

29 segundos e a turbidez foi medida em 44 NTU. Todas as adições são calculadas como secas no stock seco. Os tempos de drenagem derivados das diferentes adições ao stock da composição aquosa da invenção são resumidas na Tabela 4.

Tabela 4

Amostra	Proporção	Tempo de drenagem (sec)/Turbidez (NTU) numa dosagem de					
		2 kg/t	4 kg/t	6 kg/t	8 kg/t	10 kg/t	12 kg/t
S1		23,5/38	19,7/35	16,9/31	15,6/30	16,0/29	-
LS1		-	21,9/35	18,8/34	17,5/33	17,2/32	-
LS2		-	22,5/-	19,9/36	17,9/35	17,8/34	18,5/-
S1/LS1	4:1	-	18,5/-	15,3/29	14,4/26	14,5/25	-
S1/LS1	1:1	-	18,8/-	15,5/30	13,1/30	12,8/31	-
S1/LS2	4:1	-	18,4/-	15,1/31	13,2/28	12,5/27	12,4/25
S1/LS2	1:1	-	19,2/-	15,8/33	13,8/28	12,8/25	12,1/26

Lisboa, 23 de Abril de 2012

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa contendo sílica compreendendo um polímero orgânico aniônico possuindo, pelo menos, um grupo aromático que é um poliuretano e partículas aniônicas com base em sílica compreendendo partículas com base em sílica formadas em agregados ou microgel, a composição aquosa contendo sílica contendo o poliuretano e as partículas aniônicas com base em sílica, calculada como  $\text{SiO}_2$ , numa quantidade de, pelo menos, 0,01% em peso com base no peso total da composição aquosa contendo sílica, em que a composição contém menos ou igual a 10% em peso de agente de acabamento reactivo com celulose.
2. Composição aquosa contendo sílica de acordo com a reivindicação 1, em que as partículas com base em sílica têm uma superfície específica dentro do intervalo desde 300 a 1300  $\text{m}^2/\text{g}$ .
3. Composição aquosa contendo sílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-2, em que as partículas com base em sílica têm um tamanho de partícula médio que varia de cerca de 1 nm a cerca de 50 nm.
4. Composição aquosa contendo sílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, em que as partículas com base em sílica têm um tamanho de partícula médio que varia de cerca de 1 nm a cerca de 10 nm.

5. Composição aquosa contendo sílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, em que a composição aquosa contendo sílica tem uma densidade de carga negativa dentro do intervalo desde 0,1 a 6 meq/g.
6. Composição aquosa contendo sílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, em que a composição não contém agente de acabamento.
7. Método para preparação de uma composição aquosa contendo sílica que compreende a mistura, na presença de menos ou igual a 10% em peso de agente de acabamento reactivo com celulose, de um polímero orgânico aniónico possuindo, pelo menos, um grupo aromático que é um poliuretano com partículas com base em sílica compreendendo partículas aniónicas com base em sílica formadas em agregados ou microgel, para proporcionar uma composição aquosa contendo sílica contendo o poliuretano e as partículas com base em sílica, calculada como  $\text{SiO}_2$ , numa quantidade de, pelo menos, 0,01 % em peso, com base no peso total da composição aquosa contendo sílica.
8. Método de acordo com a reivindicação 7, em que o poliuretano tem uma densidade de carga de, pelo menos, 0,1 meq/g de polímero seco.
9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-8, em que as partículas com base em sílica estão contidas num sol de sílica possuindo um valor de S dentro do intervalo de cerca de 5 a cerca de 50%, antes da mistura com o poliuretano.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-9, em que o poliuretano é dessalinado antes da mistura com as partículas com base em sílica.
11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-10, em que as partículas com base em sílica têm uma superfície específica dentro do intervalo desde 300 a 1300 m<sup>2</sup>/g.
12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-11, em que as partículas com base em sílica possuem um tamanho de partícula médio que varia de cerca de 1 nm a cerca de 50 nm.
13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-12, em que as partículas com base em sílica têm um tamanho de partícula médio que varia de cerca de 1 nm a cerca de 10 nm.
14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-13, em que o pH da solução aquosa do poliuretano é ajustado a um pH de, pelo menos, 8, antes da mistura com as partículas com base em sílica.
15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-14, em que a composição aquosa contendo sílica possui uma densidade de carga negativa dentro do intervalo desde 0,1 a 6 meq/g.
16. Composição aquosa contendo sílica obtenível pelo método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-15.

17. Utilização de uma composição aquosa contendo sílica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6 ou 16 como um agente de floculação em combinação com, pelo menos, um polímero orgânico na produção de pasta e papel e para purificação de água.
18. Processo para a produção de papel a partir de uma suspensão contendo fibras celulósicas e, opcionalmente, enchimentos, compreendendo a adição à suspensão de, pelo menos, um polímero orgânico catiónico e uma composição aquosa contendo sílica de acordo com qualquer das reivindicações 1-6 ou 16.
19. Processo de acordo com a reivindicação 18, em que o polímero orgânico catiónico é amido catiónico ou poliacrilamida catiónica.
20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 18-19, em que o polímero orgânico catiónico tem, pelo menos, um grupo aromático.

Lisboa, 23 de Abril de 2012