

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 631**

51 Int. Cl.:

B03C 1/015 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2010 E 10706247 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2403649**

54 Título: **Aglomerados magnéticos hidrófobos**

30 Prioridad:

04.03.2009 EP 09154285

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

20.12.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DOMKE, IMME;
HIBST, HARTMUT;
MICHAILOVSKI, ALEXEJ;
MRONGA, NORBERT;
HARTMANN, WERNER;
KRIEGLSTEIN, WOLFGANG y
DANOV, VLADIMIR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 435 631 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aglomerados magnéticos hidrófobos

5 La presente invención se refiere a un aglomerado constituido por al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, y al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva, a un procedimiento para fabricar estos aglomerados y al uso de los aglomerados para separar una partícula P de mezclas que contienen esta partícula P y otros componentes.

Los aglomerados que contienen al menos una partícula magnética y al menos otro componente son conocidos ya por el estado de la técnica.

10 El documento US 4.643.822 A divulga un procedimiento para separar sustancias deseadas de mezclas de sustancias. Para ello se produce un aglomerado de al menos un material magnético y el material deseado coordinando los potenciales Z de las superficies correspondientes. Por ejemplo, una mezcla de cobre y plomo metálicos granulados se separa añadiendo el coloide dispersado con una amina según el documento US 4.643.822 A. El coloide dispersado con amina se fabrica mezclando una suspensión de magnetita con dodecilamina disuelta en ácido clorhídrico.

15 El documento WO 2009/010422 A1 divulga un procedimiento para el enriquecimiento de minerales por medio de superficies sólidas hidrófobas. Para ello se prepara una suspensión densa o dispersión de la mezcla que se va a tratar, esta se pone en contacto con al menos una superficie hidrófoba sólida para producir la unión de la al menos una sustancia hidrófoba que se desea separar a la misma, y la superficie hidrófoba sólida, a la que está unida la al menos una sustancia hidrófoba, se separa de la dispersión o suspensión. Superficie hidrófoba sólida significa según el documento WO 2009/010422 A1, por ejemplo, una placa o una banda transportadora, o la suma de las superficies de muchas partículas en movimiento, por ejemplo las superficies individuales de una pluralidad de bolas.

20 El documento US 4.657.666 divulga un procedimiento para enriquecer minerales valiosos haciendo reaccionar el mineral valioso presente en la roca filoniana con partículas magnéticas, formándose aglomerados debido al intercambio hidrófobo. Las partículas magnéticas se hidrofoban mediante el tratamiento con compuestos hidrófobos sobre la superficie, de modo que se efectúe una unión con el mineral valioso. Los aglomerados se separan después de la mezcla mediante un campo magnético. El documento mencionado también divulga que los minerales valiosos se tratan con una disolución activadora de superficie de etilxantogenato de sodio al 1 %, antes de añadir la partícula magnética.

25 El documento US 4.834.898 divulga un procedimiento para separar materiales no magnéticos poniendo en contacto estos con reactivos magnéticos que están recubiertos con dos capas de sustancias tensioactivas. El documento US 4.834.898 divulga además que la carga superficial de las partículas no magnéticas que deben separarse puede verse influenciada por diversos tipos y concentraciones de reactivos de electrolitos. Por ejemplo, la carga superficial se modifica mediante la adición de aniones polivalentes, por ejemplo iones tripolifosfato.

30 El documento WO 2007/008322 A1 divulga una partícula magnética que está hidrofobada sobre la superficie para la separación de impurezas de sustancias minerales mediante procedimientos de separación magnéticos. Según el documento WO 2007/008322 A1 puede añadirse a la solución o dispersión un dispersante seleccionado de entre silicato de sodio, poliacrilato de sodio o hexametafosfato de sodio.

35 Es un objetivo de la presente invención proporcionar aglomerados constituidos por al menos una partícula magnética y al menos otra partícula, en los que la al menos otra partícula es preferentemente un componente valioso. Además, los aglomerados según la invención deben caracterizarse por una alta estabilidad en agua o medios polares, no siendo estables, sin embargo, en medios no polares. Además, estos aglomerados deben presentar un carácter hidrófobo. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar los aglomerados correspondientes que puedan separarse, debido a su magnetividad, mediante un campo magnético de otros componentes no magnéticos y no hidrófobos.

40 Estos objetivos se logran según la invención mediante aglomerados constituidos por al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, y al menos una partícula MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva, usándose como al menos una primera sustancia tensioactiva un compuesto de la fórmula general (I)

50 A-Z (I)

en la que

A se selecciona de entre alquilo C₃-C₃₀, heteroalquilo C₃-C₃₀, arilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, heteroalquilo C₈-C₃₀ dado el caso sustituido, aralquilo C₆-C₃ y

55 Z se selecciona del grupo constituido por grupos aniónicos -(X)_n-PO₃²⁻, -(X)_n-PO₂S²⁻, -(X)_n-POS₂²⁻, -(X)_n-PS₃²⁻, -(X)_n-PS₂⁻, -(X)_n-POS⁻, -(X)_n-PO₂⁻, -(X)_n-PO₃²⁻, -(X)_n-CO₂⁻, -(X)_n-CS₂⁻, -(X)_n-COS⁻, -(X)_n-C(S)NHOH, -(X)_n-S⁻,

seleccionándose X del grupo constituido por O, S, NH, CH₂ y siendo n = 0, 1 o 2, con cationes dado el caso seleccionados del grupo constituido por hidrógeno, NR₄⁺, siendo R, independientemente unos de otros, hidrógeno y/o alquilo C₁-C₈, metales alcalinos o alcalinotérreos y la al menos una segunda sustancia tensioactiva se selecciona de entre compuestos de la fórmula general (III)

5 B-Y (III),

en la que

B se selecciona de entre alquilo C₃-C₃₀ lineal o ramificado, heteroarilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, heteroarilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, aralquilo C₆-C₃₀ e

10 Y es un grupo con el que está unido el compuesto de la fórmula general (II) a la al menos una partícula magnética MP.

Además, estos objetivos se logran también mediante un procedimiento para fabricar estos aglomerados y mediante el uso de los aglomerados para separar una partícula P de mezclas que contienen esta partícula P y otros componentes.

15 En el marco de la presente invención, "hidrófobo" significa que la partícula correspondiente puede hidrofobarse posteriormente mediante tratamiento con la al menos una sustancia tensioactiva. También es posible que una partícula hidrófoba por sí misma se hidrofobe adicionalmente mediante tratamiento con la al menos una sustancia tensioactiva.

20 "Hidrófobo" significa en el marco de la presente invención que la superficie de una "sustancia hidrófoba" correspondiente o de una "sustancia hidrofobada" presenta un ángulo de contacto > 90° con agua frente al aire. "Hidrófilo" significa en el marco de la presente invención que la superficie de una "sustancia hidrófila" correspondiente o de una "sustancia hidrofílica" presenta un ángulo de contacto < 90° con agua frente al aire.

En los aglomerados según la invención está presente al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva.

25 En una forma de realización preferente del aglomerado según la invención, la al menos una partícula P contiene al menos un compuesto metálico y/o carbón. De forma particularmente preferente la al menos una partícula P contiene un compuesto metálico seleccionado del grupo de minerales sulfúricos, de los minerales oxídicos y/o que contienen carbonato, por ejemplo azurita [Cu₃(CO₃)₂(OH)₂] o malaquita [Cu₂[(OH)₂CO₃]], o de los metales nobles y sus compuestos. En una forma de realización muy particularmente preferente la al menos una partícula P está constituida por los compuestos metálicos mencionados.

30 Ejemplos de minerales sulfúricos que pueden usarse según la invención se seleccionan, por ejemplo, del grupo de los minerales de cobre constituido por covelita CuS, sulfuro de molibdeno (IV), calcopirita (pirita de cobre) CuFeS₂, bornita Cu₅FeS₄, calcocita (calcosina) Cu₂S, sulfuro de hierro, plomo, cinc o molibdeno, es decir FeS/FeS₂, PbS, ZnS o MoS₂ y mezclas de los mismos.

35 Los compuestos oxídicos adecuados son aquellos de metales y semimetales, por ejemplo silicatos o boratos u otras sales de metales y semimetales, por ejemplo fosfatos, sulfatos u óxidos/hidróxidos/carbonatos y otras sales, por ejemplo azurita [Cu₃(CO₃)₂(OH)₂], malaquita [Cu₂[(OH)₂CO₃]], barita (BaSO₄), monacita ((La-Lu)PO₄).

Ejemplos de metales nobles adecuados son, por ejemplo, Au, Pt, Pd, Rh etc., presentándose el Pt principalmente en forma de aleación. Minerales de Pt/Pd adecuados son esperrilita PtAs₂, cooperita PtS o braggita (Pt,Pd,Ni)S.

40 Según la invención la al menos una partícula P presente en el aglomerado según la invención está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva y la al menos una partícula magnética MP está hidrofobada con al menos una segunda sustancia tensioactiva. En una forma de realización del aglomerado según la invención la al menos una primera y la al menos una segunda sustancia tensioactiva son distintas. En otra forma de realización del aglomerado según la invención la al menos una primera y la al menos una segunda sustancia tensioactiva son idénticas.

45 En una forma de realización preferente en el marco de la presente invención, "sustancia tensioactiva" significa una sustancia que es capaz de modificar la superficie de la partícula P de modo que se vuelva hidrófoba en el sentido de la definición mencionada anteriormente.

Como al menos una primera sustancia tensioactiva se usa un compuesto de la fórmula general (I)

A-Z (I)

50 en la que

A se selecciona de entre alquilo C₃-C₃₀, heteroalquilo C₃-C₃₀, arilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, heteroalquilo C₈-C₃₀ dado el caso sustituido, aralquilo C₆-C₃ y

Z se selecciona del grupo constituido por grupos aniónicos $-(X)_n-PO_3^{2-}$, $-(X)_n-PO_2S^{2-}$, $-(X)_n-POS_2^{2-}$, $-(X)_n-PS_3^{2-}$, $-(X)_n-PS_2^-$, $-(X)_n-POS^-$, $-(X)_n-PO_2^-$, $-(X)_n-PO_3^{2-}$, $-(X)_n-CO_2^-$, $-(X)_n-CS_2^-$, $-(X)_nCOS^-$, $-(X)_n-C(S)NHOH$, $-(X)_n-S^-$, seleccionándose X del grupo constituido por O, S, NH, CH_2 y siendo $n = 0, 1$ o 2 , con cationes dado el caso seleccionados del grupo constituido por hidrógeno, NR_4^+ , siendo R, independientemente unos de otros, hidrógeno y/o alquilo C_1-C_8 , metales alcalinos o alcalinotérreos.

En una forma de realización particularmente preferente A es un alquilo C_4-C_{12} lineal o ramificado, de modo muy particularmente preferente un alquilo C_4 o C_8 lineal. Según la invención, heteroátomos dado el caso presentes se seleccionan de entre N, O, P, S y halógenos tales como F, Cl, Br y I.

En otra forma de realización preferente A es preferentemente un alquilo C_6-C_{20} lineal o ramificado, preferentemente lineal. Además A es preferentemente un alquilo C_6-C_{14} , estando presente el al menos un sustituyente, preferentemente con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente en la posición 2, por ejemplo 2-etilhexilo y/o 2-propilheptilo.

Los aniones mencionados y los cationes correspondientes forman según la invención compuestos con carga neutra de la fórmula general (I).

Si significa $n = 2$ en la fórmula mencionada, están presentes dos grupos A iguales o diferentes, preferentemente iguales, en un grupo Z.

En una forma de realización particularmente preferente se usan compuestos seleccionados del grupo constituido por xantatos A-O-CS₂, dialquilditiofosfatos (A-O)₂-PS₂⁻, dialquilditiofosfinatos (A)₂-PS₂⁻ y mezclas de los mismos, siendo A de forma independiente unos de otros un alquilo C_6-C_{20} lineal o ramificado, preferentemente lineal, por ejemplo n-octilo, o por ejemplo alquilo C_6-C_{14} , estando presente la ramificación preferentemente en la posición 2, por ejemplo 2-etilhexilo y/o 2-propilheptilo. Como contraiones están presentes en estos compuestos preferentemente cationes seleccionados del grupo constituido por hidrógeno, NR_4^+ , siendo R, independientemente unos de otros, hidrógeno y/o alquilo C_1-C_8 , metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular sodio o potasio.

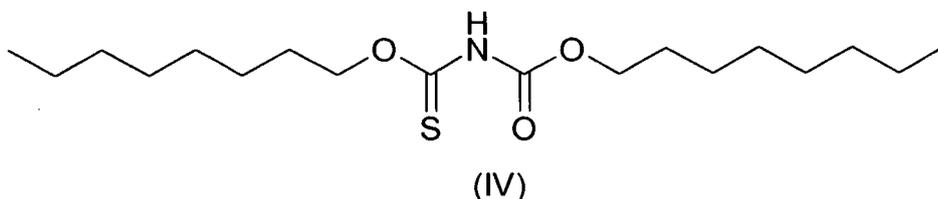
Compuestos muy particularmente preferentes de la fórmula general (I) se seleccionan del grupo constituido por n-octilxantato de sodio o de potasio, butilxantano de sodio o de potasio, di-n-octilditiofosfinato de sodio o de potasio, di-n-octilditiofosfato de sodio o de potasio, octanotiol y mezclas de estos compuestos.

Para metales nobles, por ejemplo Au, Pd, Rh etc., son sustancias tensioactivas particularmente preferentes xantatos, tiocarbamatos o hidroxamatos. Otras sustancias tensioactivas adecuadas se describen, por ejemplo, en el documento EP 1200408 B1.

Para óxidos metálicos, por ejemplo FeO(OH), Fe₃O₄, ZnO etc., carbonatos, por ejemplo azurita [Cu(CO₃)₂(OH)₂], malaquita [Cu₂[(OH)₂CO₃]], son sustancias tensioactivas particularmente preferentes ácidos octilfosfónico (OPS), (EtO)₃Si-A, (MeO)₃Si-A, con los significados de A mencionados anteriormente.

Para sulfuros metálicos, por ejemplo Cu₂S, MoS₂, etc., sustancias tensioactivas particularmente preferentes son monotioles, ditioles y tritioles o xantogenatos.

En otra forma de realización preferente del procedimiento según la invención Z significa $-(X)_n-CS_2^-$, $-(X)_n-PO_2^-$ o $-(X)_n-S^-$ siendo X igual a O y n igual a 0 o 1 y seleccionándose un catión de entre hidrógeno, sodio o potasio. Sustancias tensioactivas muy particularmente preferentes son 1-octanotiol, n-octilxantato de sodio, butilxantato de potasio, ácido octilfosfónico o un compuesto de la fórmula (IV) siguiente



De forma particularmente preferente está presente en el aglomerado según la invención al menos una partícula P, que está hidrofobada con al menos una sustancia tensioactiva. En el caso de P se trata de modo particularmente preferente de Cu₂S, que esta hidrofobado con las sales de potasio de etil-, butil-, octil- u otros xantogenatos alifáticos o ramificados o mezclas de los mismos. Además, es particularmente preferente que se trate en el caso de las partículas P de una aleación que contiene Pd, que está hidrofobada preferentemente con las sales de potasio de etil-, butil-, octil- u otros xantogenatos alifáticos o ramificados o mezclas de los mismos, de modo particularmente preferente estas partículas están hidrofobadas con mezclas de estos xantatos de potasio y tiocarbamatos. En general, son preferentes aglomerados en los que la partícula P contiene Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Ir o Ru. La hidrofobación tensioactiva se adapta a la superficie del mineral correspondiente, de modo que se produce una interacción óptima entre la sustancia tensioactiva y la partícula P que contiene Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Ir o Ru.

- Los procedimientos de hidrofobación de la superficie de la partícula P que se puede usar en los aglomerados según la invención son conocidos por el experto, por ejemplo poniendo en contacto las partículas P con la al menos una primera sustancia tensioactiva, por ejemplo sin disolvente o en forma de dispersión. Por ejemplo, las partículas P y la al menos una sustancia tensioactiva sin otro medio de dispersión se disponen conjuntamente en las cantidades correspondientes y se mezclan. Los aparatos de mezclado adecuados son conocidos por el experto, por ejemplo molinos, tales como molinos de bolas (molinos oscilantes planetarios). En otra forma de realización los componentes se disponen conjuntamente en una dispersión, preferentemente en suspensión. Medios de dispersión adecuados son, por ejemplo, agua, compuestos orgánicos hidrosolubles, por ejemplo alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono y mezclas de los mismos.
- La al menos una primera sustancia tensioactiva se encuentra sobre la al menos una partícula P, en general, en una cantidad de al menos el 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso, con respecto a la suma de al menos una primera sustancia tensioactiva y al menos una partícula P. La cantidad óptima de sustancia tensioactiva depende en general del tamaño de las partículas P.
- Las partículas P pueden estar conformadas, en general, con forma regular, por ejemplo forma de bolas, forma de cilindro, forma de paralelepípedo, o no regular, por ejemplo con forma de astilla.
- Es posible, según la invención, que la partícula P está unida a al menos otra partícula P₂. La partícula P₂ puede seleccionarse del grupo mencionado para la partícula P respectiva. La partícula P₂ también puede seleccionarse del grupo de compuestos metálicos o semimetálicos oxidicos, por ejemplo SiO₂.
- La al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, presenta en general un diámetro de 1 nm a 10 mm, preferentemente de 10 a 100 μm. En el caso de partículas conformadas de forma asimétrica se considera como diámetro el tramo existente más largo de la partícula.
- El aglomerado según la invención comprende además al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva.
- En general pueden usarse como partículas magnéticas MP todas las sustancias y materiales magnéticos conocidos por el experto. En una forma de realización preferente la al menos una partícula magnética MP está seleccionada del grupo constituido por metales magnéticos, por ejemplo hierro, cobalto, níquel y mezclas de los mismos, aleaciones ferromagnéticas de metales magnéticos, por ejemplo NdFeB, SmCo y mezclas de las mismas, óxidos de hierro magnéticos, por ejemplo magnetita, magemita, ferrita cúbica de la fórmula general (II)
- $$M^{2+}_xFe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_2O_4 \quad (II)$$
- seleccionándose
- M de entre Co, Ni, Mn, Zn y mezclas de los mismos y
- $x \leq 1$,
- ferritas hexagonales, por ejemplo ferrita de bario o de estroncio MFe₆O₁₉, siendo M = Ca, Sr, Ba, y mezclas de las mismas. Las partículas magnéticas MP pueden presentar adicionalmente una capa exterior, por ejemplo de SiO₂.
- En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención la al menos una partícula magnética MP es hierro, magnetita o ferrita de cobalto Co²⁺_xFe²⁺_{1-x}Fe³⁺₂O₄, siendo $x \leq 1$.
- Las partículas magnéticas MP pueden estar conformadas, en general, con forma regular, por ejemplo forma de bolas, forma de cilindro, forma de paralelepípedo, o no regular, por ejemplo con forma de astilla.
- La al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva, presenta en general un diámetro de 10 nm a 1000 nm, preferentemente de 100 nm a 1 μm, de modo particularmente preferente de 500 nm a 500 μm, de modo muy particularmente preferente de 1 a 100 μm. En el caso de partículas magnéticas conformadas de forma asimétrica se considera como diámetro el tramo existente más largo de la partícula.
- De modo particularmente preferente se usan partículas magnéticas MP que presentan una distribución de tamaño de partícula similar a la partícula P. Estas distribuciones de tamaños pueden ser monodales, bimodales o trimodales.
- Las partículas magnéticas MP pueden transformarse en el tamaño correspondiente, dado el caso, antes del uso según la invención según procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante molido.
- Las partículas magnéticas MP que pueden usarse según la invención presentan preferentemente una superficie BET específica de 0,01 a 50 m²/g, de modo particularmente preferente de 0,1 a 20 m²/g, de modo muy particularmente preferente de 0,2 a 10 m²/g.
- Las partículas magnéticas MP que pueden usarse según la invención presentan preferentemente una densidad (medida según la norma DIN 53193) de 3 a 10 g/cm³, de modo particularmente preferente de 4 a 8 g/cm³.

La al menos una partícula magnética MP presenta en los aglomerados según la invención está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva. La al menos una segunda sustancia tensioactiva está seleccionada de compuestos de la fórmula general (III)



5 en la que

B se selecciona de entre alquilo C₃-C₃₀ lineal o ramificado, heteroarilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, heteroarilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, aralquilo C₆-C₃₀ e

Y es un grupo con el que se une el compuesto de la fórmula general (II) a la al menos una partícula magnética MP.

10 En una forma de realización particularmente preferente B es un alquilo C₆-C₁₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₈-C₁₂ lineal, de modo muy particularmente preferente un alquilo C₁₂ lineal. Según la invención, los heteroátomos dado el caso presentes se seleccionan de entre N, O, P, S y halógenos tales como F, Cl, Br e I.

15 En otra forma de realización particularmente preferente Y se selecciona del grupo constituido por -(X)_n-SiHal₃, -(X)_n-SiHHal₂, -(X)_n-SiH₂Hal, siendo Hal igual a F, Cl, Br, I, y grupos aniónicos tales como -(X)_n-SiO₃³⁻, -(X)_n-CO₂⁻, -(X)_n-PO₃²⁻, -(X)_n-PO₂S²⁻, -(X)_n-POS₂²⁻, -(X)_n-PS₃²⁻, -(X)_n-PS₂⁻, -(X)_n-POS⁻, -(X)_n-PO₂⁻, -(X)_n-CO₂⁻, -(X)_n-CS₂⁻, -(X)_n-COS⁻, -(X)_n-C(S)NHOH, -(X)_n-S⁻, siendo X = O, S, NH, CH₂ y n = 0, 1 o 2, y dado el caso cationes seleccionados del grupo constituido por hidrógeno, NR₄⁺, siendo R, independientemente unos de otros, hidrógeno y/ alquilo C₁-C₈, metales alcalinos, metales alcalinotérreos o cinc, además de -(X)_n-Si(OZ)₃, siendo n = 0, 1 o 2 y Z = carga, hidrógeno o resto alquilo de cadena corta.

20 Si n = 2 en la fórmula mencionada, están presentes dos grupos B iguales o diferentes, preferentemente iguales, en un grupo Y.

De modo muy particularmente preferente, las sustancias hidrofobantes de la fórmula general (III) son alquiltriclorosilano (grupo alquilo con 6-12 átomos de carbono), alquiltrimetoxisilano (grupo alquilo con 6-12 átomos de carbono), ácido octilfosfónico, ácido láurico, ácido oleico, ácido esteárico o mezclas de los mismos.

25 La al menos una segunda sustancia tensioactiva está presente sobre la al menos una partícula magnética MP preferentemente en una cantidad del 0,01 al 0,1 % en peso, con respecto a la suma de al menos una segunda sustancia tensioactiva y al menos una partícula magnética MP. La cantidad óptima de al menos una segunda sustancia tensioactiva depende del tamaño de la partícula magnética MP.

30 De modo particularmente preferente, en el aglomerado según la invención está presente como al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada con al menos una segunda sustancia tensioactiva, magnetita hidrofobada con dodeciltriclorosilano y/o magnetita hidrofobada con ácido octilfosfónico.

Las partículas MP hidrofobadas con al menos una segunda sustancia tensioactiva pueden fabricarse según todos los procedimientos conocidos por el experto, preferentemente del modo que se ha descrito con respecto a las partículas P hidrofobadas.

35 En el aglomerado según la invención pueden estar presentes la al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, y la al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva, en general en proporciones de cantidades discretas.

40 En una forma de realización preferente del aglomerado según la invención, la al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, constituye del 10 bis 90 % en peso, preferentemente del 20 al 80 % en peso, de modo particularmente preferentemente del 40 al 60 % en peso, y la al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva, constituye del 10 bis 90 % en peso, preferentemente del 20 al 80 % en peso, de modo particularmente preferentemente del 40 al 60 % en peso, en cada caso con respecto a la totalidad del aglomerado, siendo la suma en cada caso del 100 % en peso. En una forma de realización particularmente preferente están presentes en el aglomerado según la invención el 50 % en peso de al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, y el 50 % en peso de al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva. A este respecto, debe tenerse en cuenta que según las propiedades magnéticas de la partícula magnética MP el aglomerado como un todo aún puede desviarse magnéticamente por la influencia de un campo magnético exterior. A este respecto, la proporción de P con respecto a MP es particularmente preferente cuando un campo magnético exterior (que puede estar generado, por ejemplo, por un imán permanente de CoSm intenso) aún puede desviar magnéticamente esta partícula cuando el aglomerado se mueve con un movimiento de corriente de 300 mm/s en un ángulo de 90° con respecto a los imanes exteriores. Además, es muy particularmente preferente que las interacciones hidrófobas entre P y MP sean lo suficientemente fuertes para que estas no se separen entre sí con esta velocidad de corriente.

La unión entre la al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, y la al menos una partícula magnética P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva, se realiza en el aglomerado según la invención por medio de interacciones hidrófobas.

- 5 El diámetro del aglomerado según la invención depende de la proporción porcentual de la partícula P o de la partícula magnética MP, de los diámetros de la partícula P o de la partícula magnética MP, así como del espacio intermedio entre las partículas, que depende del tipo y de la cantidad de las sustancias tensioactivas.

10 El aglomerado según la invención presenta en general una magneticidad tal que un campo magnético exterior, que puede estar generado, por ejemplo, por un imán permanente de CoSm intenso, al menos pueda desviar magnéticamente aún este aglomerado cuando el aglomerado se mueve con un movimiento de corriente de 300 mm/s en un ángulo de 90° con respecto a los imanes exteriores. Las interacciones hidrófobas entre P y MP dentro del aglomerado son en general lo suficientemente fuertes para que este permanezca estable con la velocidad de corriente mencionada, es decir, que estas no se separen entre sí.

15 En general, los aglomerados según la invención pueden separarse en un medio no polar, por ejemplo diésel o acetona, preferentemente sin que la al menos una partícula P o la al menos una partícula magnética MP se descompongan.

20 Los aglomerados según la invención pueden fabricarse poniendo en contacto la partícula P hidrofobada con la al menos una primera sustancia tensioactiva y la partícula magnética MP hidrofobada con la al menos una segunda sustancia tensioactiva, por ejemplo sin disolvente o en forma de dispersión. Por ejemplo, las partículas P y la al menos una sustancia tensioactiva sin otro medio de dispersión se disponen conjuntamente en la cantidad correspondiente y se mezclan. En otra forma de realización, las partículas P y las partículas magnéticas MP, estando solo una de ambas hidrofobada, se disponen conjuntamente en presencia de la sustancia tensioactiva para las partículas aún no hidrofobadas sin otro medio de dispersión en las cantidades correspondientes y se mezclan. En otra forma de realización las partículas P y las partículas magnéticas MP, estando ambas aún no hidrofobadas, se disponen conjuntamente en presencia de la al menos una primera y al menos una segunda sustancia tensioactiva sin otro medio de dispersión en las cantidades correspondientes y se mezclan. Los aparatos de mezclado adecuados son conocidos por el experto, por ejemplo molinos, tales como molinos de bolas.

Los procedimientos mencionados anteriormente pueden llevarse a cabo además también en presencia de un medio de dispersión adecuado.

- 30 Para el procedimiento según la invención son medios de dispersión adecuados, por ejemplo, agua, compuestos orgánicos hidrosolubles, por ejemplo alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

35 Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un procedimiento para fabricar aglomerados según la invención que comprende poner en contacto la partícula P hidrofobada con la al menos una primera sustancia tensioactiva y la partícula magnética MP hidrofobada con la al menos una segunda sustancia tensioactiva, para obtener los aglomerados.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo en general a una temperatura de 5 a 50 °C, preferentemente a temperatura ambiente.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo, en general, a presión atmosférica.

- 40 Después de obtener los aglomerados según la invención, estos pueden separarse del medio de solución o medio de dispersión dado el caso presente mediante procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante filtración, decantación, sedimentación y/o procedimientos magnéticos.

45 Los aglomerados según la invención pueden usarse para separar partículas P correspondientes de una mezcla que contiene estas partículas P y otros componentes. Por ejemplo, en el caso de partículas P puede tratarse de un mineral valioso y en el caso de otros componentes de roca filoniana. Después de construir los aglomerados según la invención mediante adición de las partículas magnéticas MP a la mezcla que contiene las partículas P, estos aglomerados pueden separarse de la mezcla, por ejemplo mediante introducción de un campo magnético. Los aglomerados pueden descomponerse después de la separación según procedimientos conocidos por el experto.

50 Por lo tanto, la presente invención se refiere también al uso de los aglomerados según la invención para separar una partícula P de una mezcla que contiene estas partículas P y otros componentes, por ejemplo mediante separación de minerales valiosos a partir de minerales brutos que contienen la roca filoniana.

Ejemplos

55 Se agitan vigorosamente 3 g de magnetita (Fe₃O₄, diámetro: 4 µm) con ácido octilfosfónico al 0,5 % en peso en 30 ml de agua durante una media hora (200 rpm). A continuación se eliminan los componentes líquidos al vacío. Después se añaden 100 g de una mezcla de minerales que contiene Cu sulfúrico al 0,7 % en peso. El componente principal de esta mezcla de minerales es SiO₂. A esta mezcla de minerales y la magnetita hidrofobada se añaden 1

- 5 kg/tonelada de xantato de octilo y el sistema se trata durante 5 minutos en un molino de bolas planetarias (200 rpm, con 180 ml de bolas de ZrO_2 , diámetro: 1,7 - 2,3 mm). A continuación, el sistema se añade a agua. En este medio se forman los aglomerados hidrófobos según la invención entre la magnetita hidrófoba y el sulfuro de cobre hidrofobado selectivamente. Estos aglomerados pueden mantenerse mediante la acción de un imán fuerte permanente en caso de velocidades de corriente superiores a 320 mm/s perpendicularmente con respecto a la magnetita sin que los aglomerados hidrófobos se descompongan.

REIVINDICACIONES

5 1. Aglomerado de al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, y al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva, usándose como al menos una primera sustancia tensioactiva un compuesto de la fórmula general (I)



en la que

A se selecciona de entre alquilo C₃-C₃₀ lineal o ramificado, heteroalquilo C₃-C₃₀, arilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, heteroalquilo C₈-C₃₀ dado el caso sustituido, aralquilo C₆-C₃ y

10 Z se selecciona del grupo constituido por grupos aniónicos -(X)_n-PO₃²⁻, -(X)_n-PO₂S²⁻, -(X)_n-POS₂²⁻, -(X)_n-PS₃²⁻, -(X)_n-PS₂⁻, -(X)_n-POS⁻, -(X)_n-PO₂⁻, -(X)_n-PO₃²⁻, -(X)_n-CO₂⁻, -(X)_n-CS₂⁻, -(X)_nCOS⁻, -(X)_n-C(S)NHOH, -(X)_n-S⁻, seleccionándose X del grupo constituido por O, S, NH, CH₂ y siendo n = 0, 1 o 2, con cationes dado el caso seleccionados del grupo constituido por hidrógeno, NR₄⁺, siendo R, independientemente unos de otros, hidrógeno y/o alquilo C₁-C₈, metales alcalinos o alcalinotérreos y la al menos una segunda sustancia

15 tensioactiva se selecciona de entre compuestos de la fórmula general (III)



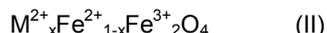
en la que

B se selecciona de entre alquilo C₃-C₃₀ lineal o ramificado, heteroarilo C₃-C₂₀, arilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, heteroarilo C₆-C₃₀ dado el caso sustituido, aralquilo C₆-C₃₀ e

20 Y es un grupo con el que está unido el compuesto de la fórmula general (II) a la al menos una partícula magnética MP.

2. Aglomerado según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la al menos una partícula P contiene al menos un compuesto metálico y/o carbón.

25 3. Aglomerado según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la al menos una partícula magnética MP se selecciona del grupo constituido por metales magnéticos y mezclas de los mismos, aleaciones ferromagnéticas de metales magnéticos y mezclas de las mismas, óxidos de hierro magnéticos, ferritas cúbicas de la fórmula general (II)



seleccionándose

M de entre Co, Ni, Mn, Zn y mezclas de los mismos y

30 $x \leq 1$,

ferritas hexagonales y mezclas de las mismas.

35 4. Aglomerado según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la al menos una partícula P, que está hidrofobada en la superficie con al menos una primera sustancia tensioactiva, constituye del 10 al 90 % en peso y la al menos una partícula magnética MP, que está hidrofobada en la superficie con al menos una segunda sustancia tensioactiva, constituye del 10 al 90 % en peso, con respecto a la totalidad del aglomerado, siendo la suma en cada caso del 100 % en peso.

5. Procedimiento para la fabricación de aglomerados según una de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende poner en contacto la partícula P hidrofobada con la al menos una primera sustancia tensioactiva y la partícula magnética MP hidrofobada con la al menos una segunda partícula tensioactiva, para obtener el aglomerado.

40 6. Uso del aglomerado según una de las reivindicaciones 1 a 5 para separar una partícula P de mezclas que contienen esta partícula P y otros componentes.