

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 722**

51 Int. Cl.:

B03D 1/01 (2006.01)

C22B 26/00 (2006.01)

C22B 26/20 (2006.01)

B03D 1/12 (2006.01)

B03D 1/08 (2006.01)

C22B 1/00 (2006.01)

B03D 101/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2010 E 10157099 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2366456**

54 Título: **Procedimiento de flotación con espuma para la preparación de silicatos y carbonatos de metal alcalinotérreo usando un agente de recogida que comprende al menos una polialquilenimina hidrófobamente modificada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2014

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK A.C.;
BURI, MATTHIAS;
RENTSCH, SAMUEL y
SÖTEMANN, JÖRG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 442 722 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

Procedimiento de flotación con espuma para la preparación de silicatos y carbonatos de metal alcalinotérreo usando un agente de recogida que comprende al menos una polialquilenimina hidrófobamente modificada

5 La presente invención se refiere al campo de tecnologías implementadas con el fin de separar selectivamente silicatos y carbonatos de metal alcalinotérreo mediante flotación con espuma.

Un primer objeto de la presente invención reside en un procedimiento para separar silicatos y carbonatos de metal alcalinotérreo, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

10 a) proporcionar al menos un material mineral que comprende al menos un silicato y al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, teniendo dicho material mineral una mediana ponderada del diámetro de grano en el intervalo de desde 5 hasta 1.000 μm ;

b) proporcionar al menos una polialquilenimina hidrófobamente modificada, en la que:

i) la polialquilenimina se modifica hidrófobamente mediante sustitución de la totalidad o parte de los hidrógenos de sus grupos amino primario y/o secundario por grupo funcional R, en el que R comprende un grupo arilo y/o alquilo lineal o ramificado o cíclico, y contiene de 1 a 32 átomos de carbono;

15 ii) antes de la modificación, la polialquilenimina tiene al menos 3 unidades de repetición de alquilenimina y un peso molecular de entre 140 y 100.000 g/mol;

iii) la modificación de la polialquilenimina da como resultado un aumento de la cantidad de C atómico, con respecto a la polialquilenimina no modificada, de entre el 1 y el 80%;

20 c) poner en contacto dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a) con dicha(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la etapa b), en una o más etapas, en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa que tiene un pH de entre 7 y 10;

d) hacer pasar un gas a través de la suspensión de la etapa c);

25 e) recuperar un producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo y un producto que contiene silicato de la suspensión, en el que se concentran partículas que comprenden silicato hidrofobizadas en una espuma sobrenadante en la superficie de la suspensión;

f) aumentar el pH de la fracción de silicato de la etapa e) en un entorno acuoso en al menos 0,5 unidades de pH para desorber la totalidad o parte de la(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la fracción de silicato y extraer la(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) al interior de un líquido de lavado, y

30 g) tratar la fracción líquida de la etapa f) con un ácido para reducir el pH de esta fracción líquida en al menos 0,5 unidades de pH para recuperar una polialquilenimina/polialquileniminas hidrófobamente modificada(s) adecuada(s) para su uso como polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la etapa b).

Un segundo objeto de la presente invención reside en un producto que contiene silicato obtenido mediante el procedimiento de la invención.

35 Un tercer objeto de la presente invención reside en un producto que contiene un carbonato de metal alcalinotérreo obtenido mediante el procedimiento de la invención.

Un cuarto objeto de la presente invención reside en el uso del producto que contiene silicato de la invención en aplicaciones de cemento, hormigón o vidrio.

Un quinto objeto de la presente invención reside en el uso del producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo de la invención en aplicaciones de papel, pintura, plástico, cosméticos y de tratamiento del agua.

40 Los carbonatos de metal alcalinotérreo tales como dolomita y carbonato de calcio, y especialmente su polimorfo calcita, y los silicatos, tales como sílice, mica y feldespato, se encuentran a menudo en asociación entre sí en rocas sedimentarias tales como mármol y piedra caliza. La separación de estos minerales para dar tanto una fracción de carbonato de metal alcalinotérreo utilizable como una fracción de silicato utilizable es de gran interés para la industria, porque ambos productos encuentran aplicaciones en una amplia variedad de dominios similares pero
45 también diferentes.

El carbonato de calcio, por ejemplo, se usa ampliamente como carga o pigmento en hojas de papel de base y/o en formulaciones de recubrimiento de papel. Se implementa igualmente en las industrias del plástico, la pintura, el tratamiento del agua y la cosmética.

- 5 Los silicatos se emplean especialmente en aplicaciones de cerámica, hormigón y cemento. Mezclas minerales que comprenden ciertas concentraciones de silicatos encuentran uso en aplicaciones agrícolas. Como algunas de estas aplicaciones requieren procesamiento a altas temperaturas, existen requerimientos para limitar el contenido en compuestos orgánicos volátiles asociado con los aductos implementados. La industria del cemento tiene el requerimiento particular de limitar el uso de aditivos que inducen la formación de espuma durante el procesamiento, tal como durante la producción de caminos de piedras.
- 10 Los métodos más comunes para separar el carbonato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, y silicatos unos de otros implican separaciones físico-químicas por medio de las cuales en primer lugar se tritura la roca sedimentada y luego se somete a flotación con espuma en un entorno acuoso empleando un medio que confiere selectivamente hidrofobia a las fracciones que comprenden silicato del material triturado para permitir que tales componentes floten por asociación con un gas. Otro método confiere selectivamente hidrofobia a fracciones de carbonato de metal alcalinotérreo del material triturado para permitir que tales componentes floten y/o se recojan por un gas. En la presente invención, las fracciones que comprenden carbonato de metal alcalinotérreo y que comprenden silicato se separan mediante flotación de la fracción que comprende silicato, que entonces se recoge, y mediante recuperación de la fracción que comprende carbonato de metal alcalinotérreo sin flotar del material mineral.
- 15
- 20 Los medios para proporcionar hidrofobia a los silicatos en los procedimientos de flotación con espuma son numerosos y se conocen bien en la técnica, incluyendo a partir del documento US 3.990.966, que se refiere a 1-hidroxietil-2-heptadecenil-glioxalidina, 1-hidroxietil-2-alkylimidazolininas y derivados de sal de la imidazolina en este aspecto. El documento CA 1 187 212 da a conocer aminas cuaternarias o sales de las mismas para uso como agentes de recogida de silicato.
- 25 El documento WO 2008/084391 describe un procedimiento para la purificación de minerales que comprenden carbonato de calcio que comprende al menos una etapa de flotación, caracterizado porque esta etapa implementa al menos un compuesto de metosulfato de imidazolina cuaternaria como agente de recogida.
- El documento US 3.260.365 A se refiere a polialquileno-poliaminas ramificadas y a derivados de las mismas y a métodos de uso de las mismas.
- 30 El documento GB 1 343 957 A se refiere a métodos de flotación de mena para menas de óxido de niobio que contienen lodos tales como pirocloro, microlita o perovskita, y a menas enriquecidas mediante tales métodos.
- El documento US 2.569.417 A se refiere a un procedimiento de flotación con espuma usando como promotores o agentes de recogida polialquileno-poliaminas N-alkiladas, N'-aciladas, siendo el grupo acilo el de un agente acilante de ácido graso.
- 35 El documento US 2.356.821 A se refiere a un procedimiento de flotación con espuma de separación de compuestos valiosos de mena de fosfato de ganga silíceo ácida.
- El documento US 3.259.242 A se refiere a un procedimiento de flotación con espuma para beneficiar una mezcla de apatita macrocristalina-calcita que comprende someter una mezcla que contiene partículas diferenciadas de apatita macrocristalina y calcita a flotación catiónica a un pH inferior a 7,0, y recoger por separado una apatita macrocristalina, como concentrado de flotación que contiene una cantidad sustancialmente inferior de calcita en comparación con dicha mezcla, y una cola que contiene una cantidad sustancialmente superior de calcita en comparación con dicha mezcla.
- 40
- 45 El documento US 3.425.549 A se refiere a un procedimiento de flotación con espuma para beneficiar materiales de mena, tales como roca de fosfato, que contienen material silíceo, tal como sílice, en el que se somete el material de mena a flotación con espuma en presencia de una cantidad minoritaria de un agente de recogida tal como un polímero lineal de 1,2-alkilenimina.
- El documento US 6.138.835 A se refiere a un método de recuperación de petalita a partir de una mezcla que comprende petalita y minerales de feldespato que comprende las etapas de formar una suspensión acuosa de la mezcla y añadir a la suspensión un antiespumante seleccionado del grupo que consiste en cloruros de metal alcalinotérreo, cloruros de metal alcalino y mezclas de los mismos. A continuación, se añade un agente de recogida que comprende una sal de amonio cuaternario a la suspensión. Entonces se somete la suspensión a un procedimiento de flotación con espuma y se recupera selectivamente petalita que está sustancialmente libre de minerales de feldespato a partir del procedimiento de flotación.
- 50

El documento DE 100 65 846 A1 se refiere a un método para separar aminas de lodo y a su reutilización en un procedimiento de flotación, en el que las aminas se han usado como agentes de recogida en la flotación indirecta de menas de hierro.

5 Otro agente de recogida de uso común es una combinación de diacetato de N-sebo-1,3-diaminopropano y una amina terciaria que tiene un grupo alquilo de cadena de carbono larga y dos grupos polioxietileno unidos al nitrógeno. Una desventaja significativa de este enfoque es que ambos compuestos que forman este agente de recogida son sólidos de alto punto de fusión y para usarse deben dispersarse en agua usando un mezclador de alta energía y/o calentamiento, y luego mezclarse activamente para permanecer en suspensión.

10 El cloruro de dicocodimetilamonio es otro agente de recogida de silicato conocido, pero como requiere un sistema de disolvente alcohólico para facilitar su procedimiento de fabricación, su uso conlleva riesgos de inflamabilidad durante la fabricación, almacenamiento y uso. Este producto también tiene puntos de fluencia y enturbiamiento relativamente altos.

15 Con frecuencia se describen aditivos basados en ácidos grasos y sales de ácidos grasos, tales como oleato de sodio, en la bibliografía de flotación con espuma; el uso de tales jabones puede causar una formación de espuma incontrolada en la posterior aplicación y además tienen una selectividad muy limitada.

Además de las desventajas citadas asociadas con las opciones disponibles actualmente, el experto se enfrenta además a la necesidad de encontrar un procedimiento para separar carbonatos de metal alcalinotérreo y silicatos que minimice los desechos y notablemente los desechos químicos.

20 En respuesta, el solicitante ha encontrado sorprendentemente un compuesto de organo-nitrógeno polimérico particular que es tan eficaz, o incluso más eficaz, que las soluciones conocidas en la técnica anterior para separar carbonatos de metal alcalinotérreo y silicatos mediante un procedimiento de flotación. El compuesto de organo-nitrógeno polimérico implementado en la invención actúa como agente de recogida líquido único, aunque puede usarse en asociación con otros aditivos de flotación. Lo más notablemente, el compuesto implementado en la presente invención tiene la ventaja excepcional de que puede recuperarse para su uso adicional mediante un simple etapa de ajuste del pH posterior a la flotación. Además, en paralelo con la recuperación del compuesto de organo-nitrógeno polimérico mediante esta etapa de ajuste del pH, se recupera una fracción de silicato que presenta una reducción de la tendencia a la formación de espuma y comportamiento hidrófobo, y, por consiguiente, es muy útil como materia prima para aplicaciones de hormigón y cemento, entre otras.

30 En consecuencia, un primer objeto de la presente invención reside en un procedimiento para separar silicatos y carbonatos de metal alcalinotérreo, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar al menos un material mineral que comprende al menos un silicato y al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, teniendo dicho material mineral una mediana ponderada del diámetro de grano en el intervalo de desde 5 hasta 1.000 μm ;

b) proporcionar al menos una polialquilenimina hidrófobamente modificada, en la que:

35 i) la polialquilenimina se modifica hidrófobamente mediante sustitución de la totalidad o parte de los hidrógenos de sus grupos amino primario y/o secundario por grupo funcional R, en el que R comprende un grupo arilo y/o alquilo lineal o ramificado o cíclico;

ii) antes de la modificación, la polialquilenimina tiene al menos 3 unidades de repetición de alquilenimina y un peso molecular de entre 140 y 100.000 g/mol;

40 iii) la modificación de la polialquilenimina da como resultado un aumento en la cantidad de C atómico, con respecto a la polialquilenimina no modificada, de entre el 1 y el 80%;

c) poner en contacto dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a) con una cantidad eficaz de dicha(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la etapa b), en una o más etapas, en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa que tiene un pH de entre 7 y 10;

45 d) hacer pasar un gas a través de la suspensión de la etapa c);

e) recuperar un producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo y un producto que contiene silicato de la suspensión, en el que se concentran partículas que comprenden silicato hidrofobizadas en una espuma sobrenadante en la superficie de la suspensión;

f) aumentar el pH de la fracción de silicato de la etapa e) en un entorno acuoso en al menos 0,5 unidades de pH para desorber la totalidad o parte de la(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la fracción de silicato y extraer la(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) al interior de un líquido de lavado, y

5 g) tratar la fracción líquida de la etapa f) con un ácido para reducir el pH de esta fracción líquida en al menos 0,5 unidades de pH para recuperar una polialquilenimina/polialquileniminas hidrófobamente modificada(s) adecuada(s) para su uso como polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la etapa b).

10 Una "polialquilenimina" dentro del significado de la presente invención es un polímero que tiene residuos de la fórmula general $-((CH_2)_m-NH)_n-$ en la que $m = 2$ a 4 y $n = 3$ a 5.000 . Según la presente invención, la polialquilenimina que se modifica hidrófobamente puede ser una polialquilenimina homopolimérica que puede definirse por la razón de funciones amina primaria, secundaria y terciaria.

Para el propósito de la presente invención, la mediana ponderada del diámetro de grano de un material particulado se mide tal como se describe en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento.

Etapa a) del procedimiento de la invención

15 La etapa a) del procedimiento de la invención se refiere a proporcionar al menos un material mineral que comprende al menos un silicato y al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, teniendo dicho material mineral una mediana ponderada del diámetro de grano en el intervalo de desde 5 hasta 1.000 μm .

Con respecto a dicho carbonato de metal alcalinotérreo de la etapa a), este es preferiblemente un carbonato de calcio y/o magnesio, y es incluso más preferiblemente un carbonato de calcio, tal como mármol.

Los carbonatos de calcio y magnesio son, por ejemplo, dolomita.

20 En una realización particular, dicho carbonato de metal alcalinotérreo de la etapa a) es una mezcla de carbonato de calcio y dolomita.

Con respecto a los silicatos, se entiende que estos comprenden silicio y oxígeno.

25 Los ejemplos de silicatos incluyen sílice, mica y feldespato. Los ejemplos de minerales de sílice incluyen cuarzo. Los ejemplos de minerales de mica incluyen moscovita y biotita. Los ejemplos de minerales de feldespato incluyen albita y plagioclasa. Otros silicatos incluyen clorita, mineral de arcilla tal como nontronita, y talco. En una realización preferida, dicho silicato es cuarzo.

Además de dichos carbonatos de metal alcalinotérreo y dichos silicatos, pueden estar presentes minerales traza adicionales en dicho material mineral, tales como sulfatos de hierro y/o sulfuros de hierro y/u óxidos de hierro y/o grafito.

30 En una realización preferida, la razón en peso de dicho(s) carbonato(s) de metal alcalinotérreo:silicato(s) en a) es de desde 0,1:99,9 hasta 99,9:0,1, y preferiblemente desde 80:20 hasta 99:1.

En otra realización preferida, el peso total de dichos carbonatos de metal alcalinotérreo y silicatos representa al menos el 95%, preferiblemente el 98%, en peso con respecto al peso total de dicho material mineral.

35 En otra realización preferida, dicho material mineral tiene una mediana ponderada del diámetro de grano de desde 5 hasta 500 μm , preferiblemente de desde 7 hasta 350 μm en la etapa a). Dicho material mineral de la etapa a) puede comprender un adyuvante de trituración no iónico o catiónico, tal como glicol o alcanolaminas, respectivamente. Cuando están presentes, estos adyuvantes de trituración están generalmente en una cantidad de desde 0,1 hasta 5 mg/m^2 , con respecto al área superficial de dicho material mineral.

Etapa b) del procedimiento de la invención

40 La etapa b) del procedimiento de la invención se refiere a proporcionar al menos un polialquilenimina hidrófobamente modificada, en la que:

i) la polialquilenimina se modifica hidrófobamente mediante sustitución de la totalidad o parte de los hidrógenos de sus grupos amino primario y/o secundario por grupo funcional R, en el que R comprende un grupo alquilo lineal o ramificado y/o arilo;

45 ii) antes de la modificación, la polialquilenimina tiene al menos 3 unidades de repetición de alquilenimina y

un peso molecular de entre 140 y 100.000 g/mol;

iii) la modificación de la polialquilenimina da como resultado un aumento en la cantidad de C atómico, con respecto a la polialquilenimina no modificada, de entre el 1 y el 80%.

5 Sin implicar ninguna limitación con respecto a los métodos disponibles para el experto para emprender la modificación de la polialquilenimina para formar una polialquilenimina hidrófobamente modificada, tales modificaciones se comentan generalmente en Antonetti *et al.* (Macromolecules 2005, 38, 5914-5920), documentos WO 94/21368, WO 01/21298, WO 2007/110333, WO 02/095122 (tal como se describe en los ejemplos y particularmente en el ejemplo 1), US 2003/212200 y US 3.692.092.

10 Dicha polialquilenimina puede ser lineal o ramificada antes de la modificación. Preferiblemente, dicha polialquilenimina es ramificada antes de la modificación.

Antes de la modificación, dicha polialquilenimina tiene preferiblemente un peso molecular de desde 140 hasta 50.000 g/mol, y más preferiblemente de desde 140 hasta 25.000 g/mol.

15 En el caso de una polialquilenimina lineal antes de la modificación, esta polialquilenimina lineal tiene preferiblemente un peso molecular de desde 140 hasta 700 g/mol, y más preferiblemente de desde 146 hasta 232 g/mol, antes de la modificación. Incluso más preferiblemente, dicha polialquilenimina lineal antes de la modificación se selecciona de trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina.

En el caso de una polialquilenimina ramificada antes de la modificación, esta polialquilenimina ramificada tiene preferiblemente un peso molecular de desde 500 hasta 50.000 g/mol, y más preferiblemente de desde 800 hasta 25.000 g/mol, antes de la modificación.

20 Para el propósito de la presente invención, el "peso molecular" de las polialquileniminas lineales antes de la modificación puede calcularse directamente a partir de la fórmula química respectiva. El "peso molecular" de las polialquileniminas ramificadas antes de la modificación dentro del significado de la presente invención es el peso molecular promedio en peso medido mediante técnicas de dispersión de luz (LS).

25 La razón de las funciones amina primaria, secundaria y terciaria en las polietileniminas ramificadas antes de la modificación está preferiblemente en el intervalo de 1:0,86:0,42 a 1:1,7:1,7, medida mediante espectroscopía de ¹³C-RMN restringida inversa tal como se describe en Antonetti *et al.* (Macromolecules 2005, 38, 5914-5920).

En la realización más preferida, dicha polialquilenimina es una polietilenimina.

30 La modificación hidrófoba procede haciendo reaccionar dicha polialquilenimina con uno o más grupos químicos con el fin de sustituir la totalidad o parte de los hidrógenos de los grupos amino primario o secundario por el grupo funcional R, en el que R comprende grupos alquilo lineal o ramificado y/o arilo.

Además de dicho grupo alquilo o arilo, R puede comprender además grupos oxígeno, carboxilo, hidroxilo y/o nitrógeno. Dicho grupo alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico, y puede ser saturado o insaturado.

35 En una realización preferida, R se selecciona del grupo que consiste en amidas o aminas grasas lineales o ramificadas, amidas o aminas cíclicas, y mezcla de las mismas, y más preferiblemente es una amida grasa lineal o ramificada, una amida cíclica o una mezcla de las mismas.

En una realización más preferida, R es amida(s) grasa(s) C1 a C32, incluso más preferiblemente amida(s) grasa(s) C5 a C18 y lo más preferiblemente amida(s) grasa(s) lineal(es) C5 a C14.

En otra realización, entre el 1 y el 30% en número de los grupos R son un alcoxilato, en cuyo caso este alcoxilato es preferiblemente un etoxilato, más preferiblemente con de 10 a 50 grupos óxido de etileno.

40 Preferiblemente, dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada se proporciona en forma de un producto libre de disolvente orgánico. Para el propósito de la presente invención, un disolvente orgánico es un líquido orgánico que tiene un punto de ebullición inferior a e 250°C.

Preferiblemente, dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada tiene un punto de ebullición superior a 250°C.

Etapa c) del procedimiento de la invención

45 La etapa c) del procedimiento de la invención se refiere a poner en contacto dicho(s) material(es) mineral(es) de la

etapa a) con una cantidad eficaz de dicha(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la etapa b), en una o más etapas, en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa que tiene un pH de entre 7 y 10.

5 En una realización, dicho material mineral está en un estado seco y se pone en contacto con dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada antes de formar dicha suspensión acuosa. En esta realización, dicho material mineral en un estado seco puede triturarse opcionalmente con dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada.

En una realización alternativa, en primer lugar se introduce dicho material mineral en un entorno acuoso, y posteriormente se añade dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada a este entorno acuoso para formar dicha suspensión acuosa.

10 En otra realización alternativa, en primer lugar se introduce dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada en un entorno acuoso, y posteriormente se añade dicho material mineral a este entorno acuoso para formar dicha suspensión acuosa.

En una realización preferida, dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada se añade en una cantidad de desde 50 hasta 5.000 ppm, y preferiblemente desde 100 hasta 1 500 ppm, basándose en el peso seco total de dicho material mineral de la etapa a).

15 En una realización preferida alternativa, dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada se añade en una cantidad de desde 5 hasta 50 mg de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada/m², preferiblemente de desde 10 hasta 45 mg de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada/m² de silicato en dicho material mineral de la etapa a). El área superficial de dicho silicato se determina según el método de medición proporcionado en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento.

20 Preferiblemente, la suspensión acuosa formada en la etapa c) se forma con agitación. En una realización opcional, se tritura la suspensión acuosa formada en la etapa c) antes de proceder a la etapa d).

Preferiblemente, la suspensión acuosa formada en la etapa c) tiene un contenido en sólidos, medido tal como se describe en la sección de ejemplos a continuación en el presente documento, de entre el 5 y el 60%, y preferiblemente entre el 20 y el 55%, en peso seco con respecto al peso total de la suspensión acuosa.

25 Etapa d) del procedimiento de la invención

La etapa d) del procedimiento de la invención se refiere a hacer pasar un gas a través de la suspensión formada en la etapa c).

30 Dicho gas se introduce generalmente en el recipiente de la etapa d) mediante uno o más orificios de entrada ubicados en la mitad inferior del recipiente. Alternativa o adicionalmente, dicho gas puede introducirse mediante orificios de entrada ubicados en un dispositivo de agitación en dicho recipiente. Entonces dicho gas asciende hacia arriba naturalmente a través de la suspensión.

Más particularmente, la etapa d) puede implementar una celda de agitación y/o una columna de flotación y/o un dispositivo de flotación neumático y/o un dispositivo de flotación que presenta inyección de gas.

Dicho gas es preferiblemente aire.

35 Se prefiere que el gas presente un tamaño de burbuja en la suspensión de entre 0,01 y 10 mm.

Durante la etapa d), la velocidad de flujo de gas es preferiblemente de entre 1 y 10 dm³/min., más preferiblemente de entre 3 y 7 dm³/min. en una celda de flotación de 4 dm³.

Durante la etapa d), la suspensión tiene preferiblemente una temperatura de entre 5 y 90°C, y más preferiblemente de entre 25 y 50°C.

40 Preferiblemente la etapa d) se realiza con agitación.

La etapa d) puede ser continua o discontinua.

Preferiblemente, la etapa d) se realiza hasta que no pueda recogerse más material sólido de la espuma.

Etapa e) del procedimiento de la invención

La etapa e) del procedimiento de la invención se refiere a recuperar una fracción de carbonato de metal alcalinotérreo y una fracción de silicato de la suspensión.

5 Se mantienen partículas que comprenden silicato hidrofobizado dentro de la suspensión y se concentran en una espuma sobrenadante en la superficie. Esta espuma puede recogerse separándola de la superficie, usando por ejemplo un raspador, o simplemente dejándola rebosar, haciéndola pasar a un recipiente de recogida separado.

La fracción que comprende carbonato de metal alcalinotérreo no flotante que permanece en la suspensión puede recogerse mediante filtración para retirar la fase acuosa, mediante decantación o mediante otro medio empleado comúnmente en la técnica para separar líquidos de sólidos.

10 La fracción que comprende silicato recogida puede someterse a una o más etapas adicionales de flotación con espuma, según la invención o según métodos de flotación con espuma de la técnica anterior.

Asimismo, la fracción que comprende carbonato de metal alcalinotérreo recogida puede someterse a una o más etapas adicionales de flotación con espuma, según la invención o según métodos de flotación con espuma de la técnica anterior.

Etapas de procedimiento adicionales

15 En una realización, la etapa e) del procedimiento de la presente invención va seguida por una etapa f) de aumentar el pH de la fracción de silicato de la etapa e) en un entorno acuoso en al menos 0,5 unidades de pH, y preferiblemente en al menos 1 unidad de pH. En la realización más preferida, se aumenta el pH de la fracción de silicato en un entorno acuoso por encima de un pH de 10. Esto puede realizarse lavando dicha fracción de silicato con una disolución acuosa alcalina para recuperar una fracción de silicato sólida y una fracción líquida. En una
20 realización preferida, se lava dicha fracción de silicato con una disolución acuosa de hidróxido de calcio.

Aumentar el pH de la fracción de silicato tiene el efecto de que se desorbe la totalidad o parte de la polialquilenimina hidrófobamente modificada de la fracción de silicato y se extrae al interior del líquido de lavado.

La etapa f) se realiza preferiblemente a una temperatura de entre 5 y 95°C, y más preferiblemente de entre 20 y 80°C.

25 La etapa f) va seguida por una etapa g) de tratar dicha fracción líquida de la etapa f) con un ácido, tal como ácido fosfórico, con el fin de reducir el pH de esta fracción líquida en al menos 0,5 unidades de pH, y preferiblemente en al menos 1 unidad de pH.

Esto tiene el efecto de recuperar una polialquilenimina hidrófobamente modificada adecuada para uso como la polialquilenimina hidrófobamente modificada de la etapa b) del procedimiento de la presente invención.

30 En paralelo, esto tiene el efecto de que cuando se separa dicho producto que contiene silicato de la fase líquida después de la modificación del pH y se seca, este comprende preferiblemente menos del 66%, más preferiblemente menos del 50% e incluso más preferiblemente menos del 30%, en peso de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada con respecto a la cantidad de polialquilenimina hidrófobamente modificada antes de la modificación del pH.

35 La etapa f), puede ir adicional u opcionalmente seguida por una etapa h), que tiene lugar antes, durante o después de cualquier etapa g), de concentrar dicha fracción líquida de la etapa f) mecánica y/o térmicamente.

40 En la realización en la que se implementa la polialquilenimina hidrófobamente modificada recuperada en la etapa g) como la polialquilenimina hidrófobamente modificada de la etapa b), dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada recuperada puede implementarse en un procedimiento según la invención, representando al menos el 30%, preferiblemente al menos el 50% y más preferiblemente al menos el 66% en peso de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada de la etapa b).

Producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo obtenido mediante el procedimiento de la invención

Otro objeto de la presente invención se basa en un producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo obtenido mediante el procedimiento de la invención.

45 En una realización preferida, dicho producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo obtenido mediante el procedimiento de la invención consiste en más del o igual al 95%, preferiblemente más del o igual al 98%, lo más preferiblemente más del 99,9%, en peso de carbonato de metal alcalinotérreo con respecto al peso total de dicho

producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo.

Dicho producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo puede usarse en aplicaciones de papel, pintura, plástico, cosméticos y tratamiento del agua.

Producto que contiene silicato obtenido mediante el procedimiento de la invención

5 Otro objeto de la presente invención se basa en un producto que contiene silicato obtenido mediante el procedimiento de la invención.

En una realización preferida, dicho producto que contiene silicato obtenido mediante el procedimiento de la invención tiene una razón en peso de dicho(s) carbonato(s) de metal alcalino:silicato(s) de desde 10:90 hasta 20:80, y preferiblemente de desde 40:60 hasta 30:70.

10 Dicho producto que contiene silicato puede usarse en aplicaciones de agricultura, vidrio, cerámica, hormigón y cemento.

Los siguientes son ejemplos no limitativos que ilustran la invención en comparación con la técnica anterior.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, los minerales identificados tienen la siguiente fórmula química correspondiente.

15

Nombre del mineral	Fórmula química
Silicatos (lista no exhaustiva)	
Cuarzo	SiO ₂
Moscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
Biotita	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH,F) ₂
Clorita	Na _{0,5} Al ₄ Mg ₂ Si ₇ AlO ₁₈ (OH) ₁₂ •5(H ₂ O)
Plagioclasa	(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈
Feldespato de potasio	KAlSi ₃ O ₈
Nontronita	Na _{0,3} Fe ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ •4(H ₂ O)
Talco	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Albita	NaAlSi ₃ O ₈
No Silicatos (lista no exhaustiva)	
Grafito	C
Pirita	FeS ₂
Magnetita	Fe ₃ O ₄

Métodos de medición

Peso de sólidos (% en peso) de un material en suspensión

El peso de sólidos se determina dividiendo el peso del material sólido entre el peso total de la suspensión acuosa.

20 El peso del material sólido se determina pesando el material sólido obtenido evaporando la fase acuosa de la suspensión y secando el material obtenido hasta obtener un peso constante.

Distribución del tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro < X) y mediana ponderada del diámetro de grano (d₅₀) de material particulado

25 La mediana ponderada del diámetro de grano y la distribución en masa del diámetro de grano de un material particulado se determinan usando un instrumento Malvern Mastersizer 2000 (basándose en la ecuación de Fraunhofer).

Determinación de la fracción de carbonato (% en peso)

30 Se disuelven 10 g de material mineral en 150 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico con un contenido activo del 10% con calentamiento a entre 95 y 100°C. Después de completarse la disolución, se deja enfriar la disolución hasta temperatura ambiente y después se filtra y se lava en un filtro de membrana de 0,2 µm. Entonces se seca el material recogido, incluyendo el filtro, en un horno a 105°C hasta obtener un peso constante. Entonces se

deja enfriar el material secado de esta forma (“material insoluble”) hasta temperatura ambiente y se pesa, corrigiendo el peso restando el peso del filtro (a continuación en el presente documento “peso insoluble”). Se resta este valor de peso insoluble de 10 g y entonces se multiplica la cifra resultantes por el 100% y se divide entre 10 g, para dar la fracción de carbonato.

5 Determinación de la fracción de silicato (% en peso)

Se analizan 0,5 g del material insoluble obtenido tal como se describió en el método de determinación de la fracción de carbonato mediante difracción de rayos X (XRD). Se analizaron muestras con un difractómetro en polvo Bruker D8 Advance que obedece la ley de Bragg. Este difractómetro consiste en un tubo de rayos X de 2,2 kW, un soporte de muestra, un goniómetro θ - θ y un detector VÁNTEC-1. Se empleó radiación $K\alpha$ de Cu filtrada con níquel en todos los experimentos. Se registraron en banda los perfiles automáticamente usando una velocidad de barrido de 0,7° por minuto y un tamaño de etapa de 0,007° en 2θ . Se clasificaron los espectros de difracción en polvo resultantes por el contenido en mineral usando los paquetes de software EVA y SEARCH de DIFFRAC^{plus}, basándose en espectros de referencia de la base de datos ICDD PDF 2. El análisis cuantitativo de los datos de difracción se refiere a la determinación de las cantidades de fases diferentes en una muestra de múltiples fases y se realiza usando el paquete de software TOPAS de DIFFRAC^{plus}.

Determinación del área superficial específica de silicato (m^2/g)

Se midió el área superficial específica del material insoluble obtenido tal como se describió en el método de determinación de la fracción de carbonato usando un instrumento Malvern Mastersizer 2000 (basándose en la ecuación de Fraunhofer).

20 Demanda química de oxígeno (COD)

La demanda química de oxígeno se mide según el método de Lange, tal como se describe en el documento emitido por HACH LANGE LTD, titulado “DOC042.52.20023.Nov08”. En primer lugar se disponen aproximadamente 100 mg del material insoluble seco obtenido tal como se describió en el método de determinación de la fracción de carbonato en una suspensión acuosa que tiene un contenido en sólidos del 10% en peso seco. Entonces se analizó esta suspensión según el método de Lange.

% de N y % de C en una polialquilenimina

Se determinó el % de N y de C en la polialquilenimina mediante análisis elemental usando un analizador VarioEL III CHNS (comercializado por Elementar Analysensysteme GmbH en Hanau, Alemania).

Materiales

30 Reactivo A

El reactivo A es un monoacetato de 1-alkil-3-amino-3-aminopropano, en el que el grupo alquilo tiene de 16 a 18 átomos de carbono.

Reactivos adicionales

En la siguiente tabla se describen los reactivos adicionales usados en los siguientes ejemplos.

35 **Tabla 1**

Reactivo	Composición	N [%]	C [%]	% de C/% de N	C en R [%] (**)
PEI*	PEI no modificada con Mw = 800 g/mol (“PEI 800”)	32,6	62,9	1,9	-
1	Estructura principal de PEI 800, modificada con ácido graso C12 saturado	28,6	58,8	2,1	3,6
2	Estructura principal de PEI 800, modificada con ácido graso C12 saturado	12,6	69,4	5,5	45,1
3	Estructura principal de PEI con Mw = 1.300 g/mol, modificada con ácido graso C12 saturado	13,4	71,9	5,3	45,9

(continuación)

Reactivo	Composición	N [%]	C [%]	% de C/% de N	C en R [%] (**)
4	Estructura principal de PEI con Mw = 5.000 g/mol, modificada con ácido graso C12 saturado	12,7	69,7	5,5	45,2
5	Estructura principal de PEI con Mw = 5.000 g/mol, modificada con una mezcla de ácido graso C16 saturado y ácido graso C18 insaturado	10,0	73,5	7,3	54,2
6	Estructura principal de PEI con Mw = 5.000 g/mol, modificada con ácido graso C18 saturado	9,5	73,5	7,7	55,1
7	Estructura principal de PEI con Mw = 5.000 g/mol, modificada con ácido graso C5 saturado	19,5	62,9	3,2	25,3
8	Estructura principal de PEI con Mw = 25.000 g/mol, modificada con ácido graso C5 saturado	18,0	61,0	3,4	26,3

(*) PEI = polietilenimina
(**) basándose en la razón N/C de PEI con un peso molecular (Mw) de 800 g/mol

5 El % de aumento de átomos de carbono en la polietilenimina modificada con respecto a la polietilenimina no modificada, estando dichos átomos de carbono que representan el aumento en los grupos R introducidos durante la modificación (es decir, "C en R"), se determina de la siguiente manera.

% de C en la estructura principal de la polietilenimina modificada =

(% de N en la polietilenimina modificada) x (% de C/% de N de polietilenimina no modificada)

% de C en los grupos R de la polietilenimina modificada ("% de C en R") =

10 (% de C en la polietilenimina modificada) - (% de C en la estructura principal de la polietilenimina modificada)

Ejemplo 1

Se realizaron flotaciones en espuma del ejemplo 1 a temperatura ambiente en una máquina de flotación de laboratorio Outokumpu con 4 dm³ de capacidad (DWG 762720-1, 2002), equipada con un agitador de gasificación, con agitación a 1.200 rpm.

15 El contenido en sólidos de la suspensión acuosa de material mineral añadida a la máquina de flotación era del 26% en peso seco, procediendo dicho material mineral de roca de mármol sedimentaria (origen: Kernten, Austria), triturado previamente hasta obtener las características de distribución de tamaño de partícula indicadas en la tabla 2. La composición mineralógica de este material se facilita en la tabla 3. Esta suspensión acuosa se preparó usando agua de corriente que tenía una dureza de 18° de dureza alemana (dH).

20

Tabla 2

Diámetro X	% en masa de partículas con un diámetro < X
< 250 µm	99%
< 200 µm	97%
< 160 µm	94%
< 125 µm	91%
< 100 µm	86%
< 71 µm	76%
< 45 µm	61%
< 25 µm	43%
< 10 µm	23%
< 5 µm	14%
< 2 µm	7%
< 1 µm	3%

(continuación)

Diámetro X	% en masa de partículas con un diámetro < X
< 0,7 µm	1%
Mediana del diámetro ($d_{50\%}$)	31,75 µm
Corte superior ($d_{98\%}$)	221 µm

Tabla 3

5

Nombre del mineral	% en peso con respecto al peso total
Carbonato de calcio	97,6
Silicatos	Aproximadamente 2,2 (área superficial específica de 0,4 m ² /g de silicatos)
Impurezas (esencialmente magnetita y grafito)	Aproximadamente 0,2

Se introdujo una cantidad dada del agente de flotación indicado en la tabla 4 y se mezcló con la suspensión.

Entonces se introdujo un gas de flotación, que consistía en aire, mediante orificios situados a lo largo del eje del agitador a una velocidad de aproximadamente 5 dm³/min.

- 10 Se separó la espuma creada en la superficie de la suspensión de la suspensión mediante rebose y separación hasta que no podía recogerse más espuma, y se secaron tanto la suspensión restante como la espuma recogida con el fin de formar dos concentrados.

Entonces se caracterizaron los concentrados y los resultados se notifican en la tabla 4.

Tabla 4

15

Prueba	Técnica anterior (PA) / Invención (IN)	Reactivo	Dosis de aditivo [ppm, aditivo seco en alimentación seca]	Dosis de aditivo en mg/m ² de silicato	Silicato en la fracción de silicato [% en peso]	Carbonato en la fracción de carbonato [% en peso]	Concentración de silicato en la fracción de silicato con respecto a silicato en la alimentación
1	PA	A	300	32	10	98,0	4
2	IN	7	300	32	35	>99,9	16
3	IN	7	350	37	33	>99,5	15
4	IN	5	450	48	27	>99,0	12
5	IN	5	300	32	32	>99,0	15
6	IN	4	300	32	39	>99,0	18
7	IN	3	300	32	37	>99,0	17
8	IN	8	300	32	19	>99,0	9

Se analizó adicionalmente el producto que comprende silicato (fracción de silicato) del ensayo 2.

Tabla 5

20

Nombre del mineral	% en peso en la alimentación	% en peso en la fase de silicato	Concentración de mineral dado en la fracción de silicato con respecto a la concentración de mineral dado en la alimentación
Cuarzo	0,5	3,5	7
Grafito	0,2	5,7	29

Ejemplo 2

Se usó el mismo protocolo que en el ejemplo 1 basándose en las condiciones de la prueba 2 (aditivo 7), excepto porque se ajustó el contenido en sólidos de la suspensión con respecto a la prueba 2 tal como se indica en la siguiente tabla.

25

Tabla 6

Prueba	Técnica anterior (PA) / Invención (IN)	Contenido en sólidos en suspensión [% en peso]	Dosis de aditivo [ppm, aditivo seco en alimentación seca]	Dosis de aditivo en mg/m ² de silicato	Silicato en la fracción de silicato [% en peso]	Carbonato en la fracción de carbonato [% en peso]	Concentración de silicato en la fracción de silicato con respecto a silicato en la alimentación
9	IN	7,5	300	32	33	>99,0	15
10	IN	40	300	32	24	>99,0	11

Ejemplo 3

- 5 Se usó el mismo protocolo que en el ejemplo 1 basándose en las condiciones de la prueba 2 (aditivo 7), excepto porque se preparó la suspensión acuosa usando agua que tenía una dureza de < 1° de dureza alemana (dH).

Tabla 7

Prueba	Técnica anterior (PA) / Invención (IN)	Contenido en sólidos en suspensión [% en peso]	Dosis de aditivo [ppm, aditivo seco en alimentación seca]	Dosis de aditivo en mg/m ² de silicato	Silicato en la fracción de silicato [% en peso]	Carbonato en la fracción de carbonato [% en peso]	Concentración de silicato en la fracción de silicato con respecto a silicato en la alimentación
11	IN	26	300	32	15	>99,0	7

10 **Ejemplo 4**

Se usó el mismo protocolo que en el ejemplo 1 basándose en las condiciones de la prueba 2 (aditivo 7), excepto porque la flotación tuvo lugar con calentamiento a 50°C.

Tabla 8

Prueba	Técnica anterior (PA) / Invención (IN)	Contenido en sólidos en suspensión [% en peso]	Dosis de aditivo [ppm, aditivo seco en alimentación seca]	Dosis de aditivo en mg/m ² de silicato	Silicato en la fracción de silicato [% en peso]	Carbonato en la fracción de carbonato [% en peso]	Concentración de silicato en la fracción de silicato con respecto a silicato en la alimentación
12	IN	26	300	32	20	>99,0	9

15 **Ejemplo 5:**

Se usó el mismo protocolo que en el ejemplo 1, excepto que la alimentación se originó de una cantera noruega y presentaba las siguientes características.

Tabla 9

Diámetro X	% en masa de partículas con un diámetro < X
< 400 µm	99%
< 315 µm	98%
< 250 µm	97%
< 200 µm	95%
< 160 µm	92%
< 125 µm	88%
< 100 µm	83%
< 71 µm	75%
< 45 µm	61%
< 25 µm	44%

(continuación)

Diámetro X	% en masa de partículas con un diámetro < X
< 10 µm	27%
< 5 µm	19%
< 2 µm	10%
< 1 µm	4%
< 0,7 µm	2%
< 0,5 µm	1%
Mediana del diámetro ($d_{50\%}$)	31,58 µm
Corte superior ($d_{98\%}$)	301 µm

Tabla 10

5

Nombre del mineral	% en peso con respecto al porcentaje total
Carbonato de Calcio	97
Silicatos	Aproximadamente 2,9 (área superficial específica de 0,2 m ² /g de silicatos)
Impurezas (esencialmente magnetita y pirita)	Aproximadamente 0,1

Tabla 11

Prueba	Técnica anterior (PA) / Invención (IN)	Reactivo	Dosis de aditivo [ppm, aditivo seco en alimentación seca]	Dosis de aditivo en mg/m ² de silicato	Silicato en la fracción de silicato [%en peso]	Carbonato en la fracción de carbonato[% en peso]	Concentración de silicato en la fracción de silicato con respecto a silicato en la alimentación
13	PA	A	300	52	9	98	3
14	IN	7	300	52	22	>99,0	7

10 **Ejemplo 6**

Se usó el mismo protocolo que en el ejemplo 1 basándose en las condiciones de la prueba 2 (aditivo 7), excepto por que se varió la cantidad de reactivo 7.

15 Después de completarse la flotación (prueba 15), se recoge la espuma, se filtra y se lava la torta de filtro con una disolución acuosa de NaOH de pH 10. Se ajusta el filtrado con ácido fosfórico a pH 9. Se reutiliza esta disolución para un experimento de flotación posterior (prueba 16). Tal como se puede observarse en la prueba 16, sólo se necesitan 125 ppm del nuevo agente de flotación además de este agente de flotación recuperado para completar la flotación.

Se realizan las pruebas 17 y 18 de manera similar a las pruebas 15 y 16, siendo la diferencia que se ajusta el pH de la disolución de agentes de flotación desorbidos (en la prueba 18) a pH 7,8 antes de uso adicional en flotación.

20

Tabla 12

Prueba	Técnica anterior (PA) / Invención (IN)	Contenido en sólidos en suspensión [% en peso]	Dosis de aditivo [ppm, aditivo seco en alimentación seca]	Dosis de aditivo en mg/m ² de silicato	Silicato en la fracción de silicato [% en peso]	Carbonato en la fracción de carbonato [% en peso]	Concentración de silicato en la fracción de silicato con respecto a silicato en la alimentación
15	IN	26	250	26	35	>99,0	16
16	IN	26	125	13	36	>99,0	17
17	IN	26	250	26	33	>99,0	15
18	IN	26	125	13	35	>99,0	16

Al comparar las pruebas 15 y 16, y al comparar las pruebas 17 y 18, se observa que aproximadamente la mitad del aditivo de flotación puede obtenerse en la recuperación.

Ejemplo 7

Se colocó la fracción de silicato de la prueba 9 anterior en un embudo Büchner y se lavó con 1 dm³ de una disolución acuosa de NaOH que tenía un pH de 10. Entonces se secó una parte de la fracción lavada durante la noche a 105°C antes de medir la demanda química de oxígeno (COD). Los resultados se notifican en la prueba 19.

- 5 Entonces se lavó de nuevo la parte restante de la fracción lavada anterior no sometida a secado, esta vez con una disolución acuosa de NaOH que tenía un pH de 11. De nuevo, entonces se secó una parte de la fracción lavada durante la noche a 105°C antes de medir la COD. Los resultados se notifican en la prueba 20.

Tabla 13

Prueba	COD[mg de O ₂ /dm ³ de suspensión]	Reducción de COD con respecto a la prueba 9 [%]
9	2000	-
19	986	50,7
20	341	83

- 10 Los resultados de la tabla anterior muestran que puede retirarse una porción significativa del agente de flotación de la fracción de silicato mediante simple ajuste del pH efectuado mediante una o más etapas de lavado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para separar silicatos y carbonatos de metal alcalinotérreo, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

5 a) proporcionar al menos un material mineral que comprende al menos un silicato y al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, teniendo dicho material mineral una mediana ponderada del diámetro de grano en el intervalo de desde 5 hasta 1000 μm ;

b) proporcionar al menos una polialquilenimina hidrófobamente modificada, en la que:

10 i) la polialquilenimina se modifica hidrófobamente mediante sustitución de la totalidad o parte de los hidrógenos de sus grupos amino primario y/o secundario por grupo funcional R, en el que R comprende un grupo arilo y/o alquilo lineal o ramificado o cíclico, y contiene de 1 a 32 átomos de carbono;

ii) antes de la modificación, la polialquilenimina tiene al menos 3 unidades de repetición de alquilenimina y un peso molecular de entre 140 y 100.000 g/mol;

15 iii) la modificación de la polialquilenimina da como resultado un aumento de la cantidad de C atómico, con respecto a la polialquilenimina no modificada, de entre el 1 y el 80%;

c) poner en contacto dicho(s) material(es) mineral(es) de la etapa a) con dicha(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la etapa b), en una o más etapas, en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa que tiene un pH de entre 7 y 10;

d) hacer pasar un gas a través de la suspensión de la etapa c);

20 e) recuperar un producto que contiene carbonato de metal alcalinotérreo y un producto que contiene silicato de la suspensión, en el que se concentran partículas que comprenden silicato hidrofobizadas en una espuma sobrenadante en la superficie de la suspensión;

25 f) aumentar el pH de la fracción de silicato de la etapa e) en un entorno acuoso en al menos 0,5 unidades de pH para desorber la totalidad o parte de la(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la fracción de silicato y extraer la(s) polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) al interior de un líquido de lavado, y

30 g) tratar la fracción líquida de la etapa f) con un ácido para reducir el pH de esta fracción líquida en al menos 0,5 unidades de pH para recuperar una polialquilenimina/polialquileniminas hidrófobamente modificada(s) adecuada(s) para su uso como polialquilenimina(s) hidrófobamente modificada(s) de la etapa b).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho carbonato de metal alcalinotérreo de la etapa a) es un carbonato de calcio y/o magnesio, y más preferiblemente es un carbonato de calcio tal como mármol o dolomita que contiene carbonato de calcio.

35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho silicato de la etapa a) es una sílice, mica o feldespato, y preferiblemente es un cuarzo.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la razón en peso de dicho(s) carbonato(s) de metal alcalinotérreo:silicato(s) en el material mineral de la etapa a) es de desde 0,1:99,9 hasta 99,9:0,1, y preferiblemente desde 80:20 hasta 99:1.

40 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la totalidad de dichos carbonatos de metal alcalinotérreo y dichos silicatos representa al menos el 95%, preferiblemente el 98%, en peso con respecto al peso total de dicho material mineral.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho material mineral tiene una mediana ponderada del diámetro de grano en el intervalo de desde 5 hasta 500 μm , preferiblemente de desde 7 hasta 350 μm en la etapa a).

45 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho material mineral comprende un adyuvante de trituración no iónico o catiónico.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha polialquilenimina es lineal o ramificada antes de la modificación, y preferiblemente es ramificada antes de la modificación.
- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque antes a la modificación, dicha polialquilenimina tiene un peso molecular de desde 140 hasta 50.000 g/mol, y preferiblemente de desde 140 hasta 25.000 g/mol.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la razón de las funciones amina primaria, secundaria y terciaria en las polietileniminas ramificadas antes de la modificación está en el intervalo de 1:0,86:0,42 a 1:1,7:1,7.
- 10 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha polialquilenimina es una polietilenimina.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dicho(s) grupo(s) funcional(es) R de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada comprende(n) grupos oxígeno, carboxilo, hidroxilo y/o nitrógeno.
- 15 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dicho(s) grupo(s) funcional(es) R de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada se selecciona(n) del grupo que consiste en amidas o aminas grasas lineales o ramificadas, amidas o aminas cíclicas, y mezcla de las mismas, y más preferiblemente es una amina grasa lineal o ramificada, una amida cíclica o una mezcla de las mismas.
- 20 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque dicho(s) grupo(s) funcional(es) R de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada es/son amida(s) grasa(s) C1 a C32, incluso más preferiblemente amida(s) grasa(s) C5 a C18 y lo más preferiblemente amida(s) grasa(s) lineal(es) C5 a C14.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque entre el 1 y el 30% en número de los grupos R son un alcoxilato, en cuyo caso dicho alcoxilato es preferiblemente un etoxilato, más preferiblemente con de 10 a 50 grupos óxido de etileno.
- 25 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada se añade en una cantidad de desde 50 hasta 5.000 ppm, y preferiblemente desde 100 hasta 1.500 ppm, basándose en el peso seco total de dicho material mineral de la etapa a).
- 30 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada se añade en una cantidad de desde 5 hasta 50 mg de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada/m², preferiblemente de desde 10 hasta 45 mg de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada/m² de silicato en dicho material mineral de la etapa a).
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la suspensión acuosa formada en la etapa c) tiene un contenido en sólidos de entre el 5 y el 60%, y preferiblemente de entre el 20 y el 55%, en peso seco con respecto al peso de la suspensión acuosa total.
- 35 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el gas de la etapa d) es aire.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque durante la etapa d), la suspensión tiene una temperatura de entre 5 y 90°C, y preferiblemente de entre 25 y 50°C.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque en la etapa f) se aumenta el pH de la fracción de silicato de la etapa e) en un entorno acuoso en al menos 1 unidad de pH.
- 40 22. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aumenta el pH de la fracción de silicato en un entorno acuoso por encima de un pH de 10.
23. Procedimiento según la reivindicación 21 ó 22, caracterizado porque en la etapa g) se trata la fracción líquida de la etapa f) con un ácido para reducir el pH de esta fracción líquida en al menos 1 unidad de pH.
- 45 24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado porque la etapa f) va seguida por una etapa h), que tiene lugar antes, durante o después de cualquier etapa g), de concentrar la fracción líquida de la etapa f) mecánica y/o térmicamente.

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, caracterizado porque después de la modificación del pH, se separa dicho producto que contiene silicato de la fase líquida y se seca, comprendiendo posteriormente menos del 30%, preferiblemente menos del 50% y más preferiblemente menos del 66%, en peso de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada con respecto a la cantidad de polialquilenimina hidrófobamente modificada antes de la modificación del pH.

5

26. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque se implementa una polialquilenimina hidrófobamente modificada recuperada en la etapa g) como la polialquilenimina hidrófobamente modificada de la etapa b), implementándose preferiblemente dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada recuperada en una cantidad que representa al menos el 30%, preferiblemente al menos el 50% y más preferiblemente al menos el 66% en peso de dicha polialquilenimina hidrófobamente modificada de la etapa b).

10