

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 822**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

B03D 1/01 (2006.01)

B03D 1/004 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2012** **E 12181089 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015** **EP 2700680**

54 Título: **Procedimiento para fabricar productos que contienen pigmento blanco**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SÖTEMANN, JÖRG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 545 822 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 para fabricar productos que contienen pigmento blanco

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar productos que contienen pigmento blanco y, más particularmente, se refiere al campo de las tecnologías implementadas con el fin de separar pigmentos blancos e impurezas mediante flotación por espuma para la fabricación de productos que contienen pigmento blanco.

Los pigmentos se conocen generalmente como materiales que cambian el color de la luz reflejada o transmitida como resultado de la absorción selectiva de longitudes de onda. Este proceso físico difiere de la fluorescencia, fosforescencia y otras formas de luminiscencia, en las que un material emite luz. Se usan pigmentos para colorear por ejemplo pintura, tinta, plástico, material textil, cosméticos, alimentos y otros materiales. La mayoría de los pigmentos usados son colorantes secos, habitualmente triturados en un polvo fino.

Los pigmentos blancos ocupan una posición especial en el campo de los pigmentos debido a su relevancia industrial. Por ejemplo, en industrias del papel en Europa se usan más de 10 millones de toneladas al año de pigmentos blancos. Los pigmentos blancos también se usan en pinturas y recubrimientos. Especialmente cuando se fabrican pinturas de dispersión, los pigmentos blancos son el color de base en el sistema de tintura.

Los pigmentos blancos se producen de manera natural y se obtienen por minería. Sin embargo, generalmente los pigmentos blancos contienen impurezas que inducen alteración del color tal como, por ejemplo, agrisamiento o amarilleamiento de los pigmentos blancos. Además, estas impurezas pueden afectar a las propiedades de los pigmentos blancos y, por tanto, conducen a desventajas significativas de los pigmentos blancos. Una alta cantidad de impurezas tales como, por ejemplo, silicatos dentro de los pigmentos blancos podría aumentar la abrasión. Por tanto, las impurezas y los pigmentos blancos tienen que separarse unos de otros para obtener un producto que contiene pigmento blanco que no está, o sólo ligeramente, contaminado con impurezas.

Se sabe en la técnica anterior cómo separar impurezas de minerales blancos mediante separación fisicoquímica. El procedimiento de separación fisicoquímica implica triturar en primer lugar la roca metamórfica o sedimentaria y luego someter el material que contiene pigmento blanco e impurezas resultante a flotación por espuma convencional en un entorno acuoso. La flotación por espuma convencional es un método altamente versátil conocido en la técnica anterior para la separación fisicoquímica de partículas basándose en diferencias en la capacidad de burbujas de gas para adherirse selectivamente a superficies específicas en una suspensión acuosa que contiene el material que contiene pigmento blanco e impurezas. Los pigmentos blancos con burbujas de aire unidas se transportan entonces a la superficie y se retiran, mientras que las impurezas que quedan permanecen completamente humedecidas en la fase líquida.

Tal como se expuso anteriormente, la base de la flotación por espuma convencional es la diferencia en las capacidades de humectación de los pigmentos blancos y las impurezas. Los pigmentos blancos pueden ser hidrófobos de manera natural, pero en general la hidrofobicidad se induce mediante tratamientos químicos. Los tratamientos químicos para hacer que una superficie sea hidrófoba son esencialmente métodos para recubrir la superficie de una partícula con una capa de compuestos adecuados. Sin embargo, la flotación convencional tiene una desventaja significativa: Tal como se mencionó anteriormente, se usan tratamientos químicos como agentes colectores para hacer que la superficie de los pigmentos blancos sea hidrófoba para separar estas partículas mediante burbujeo de gas. Estos agentes colectores se adsorben sobre la superficie de los pigmentos blancos y, por tanto, modifican las propiedades de los pigmentos. Sin embargo, esta modificación puede no ser deseable en el siguiente uso de los pigmentos blancos en papel, pintura o cosméticos. Además, la flotación directa de los pigmentos blancos deseados es desventajosa debido a motivos económicos y de calidad.

Alternativamente, puede considerarse usar flotación por espuma inversa/indirecta para separar los pigmentos blancos y las impurezas. En contraposición a la flotación convencional, en la que los pigmentos blancos deseados se hacen flotar directamente y se recogen de la espuma producida, la flotación inversa (indirecta) tiene como objetivo hacer que las impurezas indeseables floten preferentemente y se retiren, dejando una suspensión que se ha concentrado en los pigmentos blancos deseados. También durante la flotación inversa se usan agentes colectores que hacen que las impurezas sean hidrófobas.

Se sugieren métodos correspondientes que usan agentes colectores en flotación por espuma inversa en los documentos US 3.990.966, CA 1 187 212 o WO 2008/084391. Sin embargo, los métodos de la técnica anterior para fabricar productos mediante flotación por espuma inversa tienen numerosas desventajas. Por ejemplo, muchos agentes colectores se forman a partir de compuestos que tienen altos puntos de fusión y, por tanto, estos compuestos deben dispersarse en agua usando una mezcladora de alta energía y/o calentamiento, y entonces deben mezclarse de manera activa para que permanezcan en suspensión. Por tanto, el uso de tales agentes colectores es muy caro. Adicionalmente, muchos de los agentes colectores conocidos provocan una formación de espuma incontrolada en el procedimiento de flotación por espuma inversa. Además, muchos de los procedimientos

de flotación por espuma inversa están limitados porque son selectivos, es decir una parte significativa del producto deseado se hace flotar junto con las impurezas. Además, se considera que un gran número de los agentes colectores usados hasta la fecha son tóxicos para el entorno acuático y el medio ambiente.

5 El documento EP 0 591 633 describe alquilaminas alcoxladas y alquilguanidinas alcoxladas como colectores excelentes cuando se usan en la flotación por espuma de mineral para retirar cuarzo, minerales micáceos, clorita, piritita y otras impurezas minerales de carbonato de calcio finamente triturado para controlar el matiz, el color y la abrasividad.

10 El documento US 4.995.965 se refiere a un procedimiento para purificar mena de carbonato de calcio mediante la retirada de impurezas de silicato de la mena mediante flotación inversa. El procedimiento logra altos rendimientos y bajo contenido en ácido insoluble del producto de carbonato de calcio empleando colectores novedosos. Estos colectores novedosos comprenden compuestos de organo-nitrógeno incluyendo compuesto de amonio cuaternario hidroxipropilado, compuestos de dialquildimetilamonio cuaternario asimétricos y compuestos de dialquilhexahidropirimidina.

15 El documento EP 2 366 456 se refiere a un procedimiento para separar silicatos y carbonatos de metales alcalinotérreos implementando al menos una polialquilenimina modificada de manera hidrófoba, en la que: i) la polialquilenimina se modifica de manera hidrófoba mediante el reemplazo de todos o parte de los hidrógenos de sus grupos amino primarios y/o secundarios, 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, en relación con la polialquilenimina no modificada, de entre y el 80%.

20 El documento WO 2007/122148 se refiere a un procedimiento de flotación por espuma inversa para tratar una mena de carbonato de calcio que contiene silicatos. El procedimiento comprende el uso de dos colectores seleccionados del grupo que consiste en compuestos de trialquil inferior-amonio cuaternario grasos, compuestos de dialquil inferior-bencilamonio cuaternario grasos, compuestos de alquil inferior-dibencilamonio cuaternario grasos, compuestos de dialquil inferior-amonio cuaternario digrasos, compuestos de alquil inferior-bencilamonio cuaternario digrasos y compuestos de bis-imidazolin-amonio cuaternario grasos.

El documento EP 1 994 088 se refiere a 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 cuaternario como agente colector.

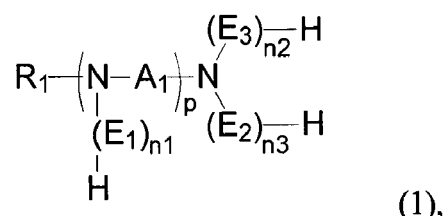
30 Por tanto, existe la necesidad de un método mejorado para producir pigmentos blancos por flotación, método que evite o reduzca los problemas descritos anteriormente en relación con los métodos conocidos. Tal método mejorado para fabricar pigmentos blancos a partir de un material que contiene pigmento blanco e impurezas debe ser especialmente un método fácil de manipular y ecológico. Además, la eficacia debe ser satisfactoria.

Al menos algunos de los objetos anteriores se han solucionado mediante la presente invención.

35 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar productos que contienen pigmento blanco, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar al menos un material que contiene pigmento blanco e impurezas

b) proporcionar al menos un agente colector seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1)



40 en la que

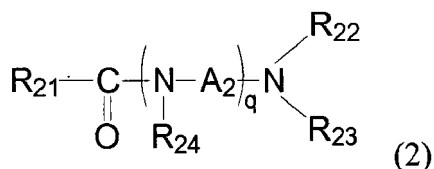
R₁ representa un grupo hidrocarbonado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono,

A₁ representa un grupo alquilenio que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, E₁, E₂ y E₃ son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos óxido de alquilenio que contienen desde 1

hasta 6 átomos de carbono, n_1 , n_2 y n_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 1 hasta 20,

p es 1, 2, 3 ó 4,

y compuestos de fórmula (2)



en la que

R_{21} representa un grupo hidrocarbonado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono,

R_{22} y R_{23} son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos hidrocarbonados que contienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono,

10 R_{24} representa hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, A_2 representa un grupo alquileo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono y q es 1, 2, 3 ó 4

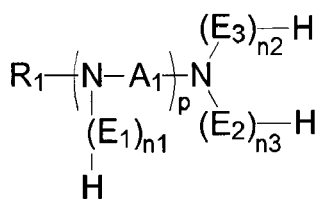
y mezclas de los mismos

c) mezclar dicho material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) y dicho agente colector de la etapa b) en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa

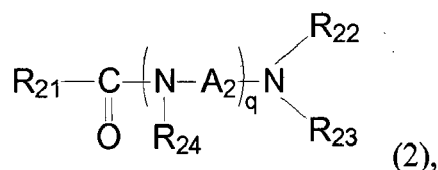
15 d) hacer pasar gas a través de la suspensión formada en la etapa c)

e) recuperar el producto que contiene pigmento blanco retirando la fase que porta pigmento blanco de la suspensión acuosa obtenida después de la etapa d).

20 Los inventores hallaron sorprendentemente que el procedimiento para fabricar productos que contienen pigmento blanco a partir de al menos un material que contiene pigmento blanco e impurezas y un agente colector seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1) y compuestos de fórmula (2) y mezclas de los mismos



(1)



es ventajoso porque los agentes colectores mencionados anteriormente se unen eficazmente a la superficie de las impurezas y no a la superficie de los pigmentos blancos. Por tanto, el procedimiento de flotación de la invención es muy eficaz en comparación con procedimientos conocidos de la técnica anterior. Además, el procedimiento de flotación de la invención es muy ecológico porque los agentes colectores usados son menos tóxicos en comparación con agentes colectores conocidos de la técnica anterior. Los productos que contienen pigmento blanco obtenidos a partir del procedimiento de la invención muestran buen brillo y tienen un bajo índice de amarillo. Adicionalmente, pueden reducirse impurezas como silicatos abrasivos de mejor modo mediante el procedimiento de flotación de la invención que en procedimientos conocidos de la técnica anterior.

También se da a conocer en el presente documento el uso de la fase que porta pigmento blanco obtenida mediante el procedimiento de la invención en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimiento, hormigón, cemento, cosméticos, tratamiento de agua y/o agricultura. El producto que contiene pigmento blanco se usa preferiblemente en un procedimiento final por vía húmeda de una máquina de papel, en aplicaciones de papel para cigarrillos, cartón y/o recubrimiento, o como soporte para huecogravado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración.

También se da a conocer en el presente documento un producto que contiene pigmento blanco obtenido mediante el procedimiento de la invención.

Se definen realizaciones ventajosas de la presente invención en las correspondientes reivindicaciones dependientes.

5 Según una realización, el procedimiento implica una etapa de flotación indirecta que conduce a la formación de una espuma que contiene las impurezas y una fase que porta pigmento blanco con el producto que contiene pigmento blanco.

Según otra realización, el pigmento blanco es un pigmento mineral blanco, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en carbonato de calcio natural o carbonato de calcio triturado, material mineral que contiene carbonato de calcio, dolomía, barita, óxido de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los anteriores.

10 Según otra realización, el pigmento mineral blanco es un carbonato de metal alcalinotérreo, preferiblemente un carbonato de calcio y lo más preferiblemente carbonato de calcio triturado (GCC, *ground calcium carbonate*).

15 Según otra realización, el material que contiene pigmento blanco comprende impurezas seleccionadas del grupo que consiste en sulfuros de hierro, óxidos de hierro, grafito, silicatos y mezclas de los mismos. El silicato puede seleccionarse del grupo que consiste en cuarzo, una mica, una anfibolita, un feldespato, un mineral de arcilla y mezclas de los mismos y preferiblemente es cuarzo.

Según otra realización, el silicato es un silicato de color blanco seleccionado del grupo que consiste en wollastonita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, montmorillonita, talco, tierra de diatomeas, sepiolita y mezclas de los mismos.

20 Según otra realización, la cantidad de pigmento blanco en el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) es de desde el 0,1 hasta el 99,9% en peso, basándose en el peso seco, preferiblemente desde el 30 hasta el 99,7% en peso, más preferiblemente desde el 60 hasta el 99,3% en peso y lo más preferiblemente desde el 80 hasta el 99% en peso, basándose en el peso seco.

25 Según otra realización, la cantidad de pigmento blanco:impurezas en el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) es de desde 0,1:99,9 hasta 99,9:0,1, basándose en el peso seco, preferiblemente desde 30:70 hasta 99,7:0,3, más preferiblemente desde 60:40 hasta 99,3:0,7 y lo más preferiblemente desde 80:20 hasta 99:1, basándose en el peso seco.

30 Según otra realización, el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) tiene una mediana de diámetro de grano en peso en el intervalo de desde 1 hasta 1000 μm , preferiblemente de desde 3 hasta 700 μm , más preferiblemente de desde 5 hasta 500 μm y lo más preferiblemente de desde 10 hasta 80 μm o desde 100 hasta 400 μm .

Según otra realización, el compuesto de fórmula (1) presenta al menos una de las siguientes características:

R_1 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente desde 8 hasta 26, más preferiblemente desde 12 hasta 22 átomos de carbono,

que contiene opcionalmente una o más insaturaciones, en forma de doble(s) y/o triple(s) enlace(s),

35 A_1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, más preferiblemente 2, 3 ó 4 átomos de carbono,

E_1 , E_2 y E_3 , son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupo óxido de etileno (OE), grupo óxido de propileno (OP) y grupo óxido de butileno (OB), preferiblemente de entre grupo OE y grupo OP, más preferiblemente cada uno de E_1 , E_2 y E_3 representa un grupo OE,

40 n_1 , n_2 y n_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 1 hasta 20, preferiblemente desde 1 hasta 10, y la suma $n_1 + n_2 + n_3$ oscila entre 3 y 9,

p es 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 1 ó 2, y más preferiblemente p es 1.

Según otra realización, el compuesto de fórmula (2) presenta al menos una de las siguientes características:

45 R_{22} y R_{23} son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos hidrocarbonados que contienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 4 átomos de carbono, y más

preferiblemente se eligen de entre metilo, etilo, propilo y butilo,

R₂₄ representa hidrógeno,

A₂ representa un grupo alquileo que tiene 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, y preferiblemente A₂ es etileno o propileno, y más preferiblemente propileno,

5 q es 1 ó 2, y preferiblemente 1.

Según otra realización, el agente colector de la etapa b) consiste en uno o más compuestos de fórmula (1) o consiste en uno o más compuestos de fórmula (2).

Según otra realización, la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 9,5.

10 Según otra realización, el agente de recogida se añade en la etapa c) en una cantidad de desde 5 hasta 5000 ppm basándose en el peso seco total del material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a), preferiblemente en una cantidad de desde 20 hasta 2000 ppm, más preferiblemente en una cantidad de desde 30 hasta 1000 ppm y lo más preferiblemente en una cantidad de desde 50 hasta 800 ppm, basándose en el peso seco total de dicho material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a).

15 Según otra realización, la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) tiene un contenido en sólidos de entre el 5 y el 80% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente de entre el 10 y el 70% en peso, más preferiblemente de entre el 20 y el 60% en peso y lo más preferiblemente de entre el 25 y el 55% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión.

20 Según otra realización, el agente de recogida está presente en la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3,0% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2,0% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión.

25 Según otra realización, se añaden uno o más aditivos a la suspensión acuosa antes de, durante o después de la etapa c), en la que los aditivos se seleccionan del grupo que comprende agentes de ajuste del pH, disolventes, depresores, polielectrolitos, agentes espumantes y agentes colectores distintos de los agentes colectores según la fórmula (1) o la fórmula (2).

Según otra realización, la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) se tritura durante y/o después de la etapa c).

Según otra realización, el gas en la etapa d) es aire.

30 Según otra realización, la suspensión en la etapa d) tiene una temperatura de entre 5 y 90°C, preferiblemente entre 10 y 70°C, más preferiblemente entre 20 y 50°C y lo más preferiblemente entre 25 y 40°C.

Según otra realización, la fase que porta pigmento blanco obtenida a partir de la etapa e) se dispersa y/o se tritura antes y/o después de la etapa e) y preferiblemente se dispersa y/o se tritura en presencia de al menos un agente dispersante y/o al menos un agente adyuvante de la trituración.

35 Según otra realización, el producto que contiene pigmento blanco comprende al menos el 95% en peso de pigmento blanco, basándose en el peso seco, preferiblemente al menos el 98% en peso, más preferiblemente al menos el 99% en peso y lo más preferiblemente al menos el 99,9% en peso, basándose en el peso seco.

40 Un "pigmento" en el significado de la presente invención es un material de coloración sólido que tiene una composición química definida y una estructura cristalina característica. Los pigmentos pueden ser pigmentos inorgánicos. Los pigmentos pueden ser pigmentos sintéticos o naturales. Además, los pigmentos son insolubles en agua y, por tanto, dan como resultado una suspensión cuando se ponen en contacto con agua.

Un "pigmento blanco" en el significado de la presente invención es un pigmento que tiene un color blanco.

45 Un "pigmento mineral blanco" en el significado de la presente invención es un pigmento blanco inorgánico que puede obtenerse de manera natural e incluye específicamente carbonato de calcio natural o carbonato de calcio triturado (en particular, piedra caliza, creta, mármol, calcita), material mineral que contiene carbonato de calcio (con un contenido mínimo del 70% en peso de CaCO₃, basándose en el peso del mineral), dolomía, barita, óxido de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los anteriores.

Un “carbonato de metal alcalinotérreo” en el significado de la presente invención es un carbonato que comprende al menos un catión de metal alcalinotérreo. Los metales alcalinotérreos según la presente invención son berilio Be^{2+} , magnesio Mg^{2+} , calcio Ca^{2+} , estroncio Sr^{2+} , bario Ba^{2+} y radio Ra^{2+} .

5 “Carbonato de calcio” en el significado de la presente invención incluye carbonato de calcio natural y puede ser un carbonato de calcio triturado (GCC).

“Carbonato de calcio natural” en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio (calcita) obtenido a partir de fuentes naturales, tales como mármol, piedra caliza o creta.

10 “Carbonato de calcio triturado” (GCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio natural que se procesa a través de tratamiento por vía húmeda y/o por vía seca tal como trituración, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador.

“Impurezas” en el significado de la presente invención son sustancias que difieren de la composición química del pigmento blanco deseado.

15 Un “agente colector” en el significado de la presente invención es un compuesto químico que se adsorbe por las partículas previstas o bien mediante quimisorción o bien mediante fisisorción. El agente colector hace que la superficie de las impurezas sea más hidrófoba.

Un “gas” en el significado de la presente invención es una sustancia en un estado físico en el que no resiste el cambio de forma y se expandirá indefinidamente. El gas se compone de moléculas que están en movimiento aleatorio constante. Según la presente invención, el compuesto tiene que estar en un estado gaseoso a temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) y a presión estándar (101325 Pa o 1,01325 bar).

20 Una “suspensión” o “suspensión espesa” en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y contiene habitualmente grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscosa y puede tener una mayor densidad que el líquido a partir del que se forma.

25 A lo largo de todo el presente documento, el “diámetro de grano en peso” de un material que contiene pigmento blanco e impurezas se describe mediante su distribución de tamaños de partícula. El valor de d_x representa el diámetro en relación con el cual el x% en peso de las partículas tienen diámetros menores de d_x . Esto significa que el valor de d_{20} es el diámetro de grano en peso al que el 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor de d_{75} es el diámetro de grano en peso al que el 75% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor de d_{50} es por tanto la “mediana del diámetro de grano en peso”, es decir el 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para determinar el valor de d_{50} de la mediana del diámetro de grano en peso, puede usarse un dispositivo Sedigraph 5120 de la empresa Micromeritics, EE.UU. o un dispositivo Mastersizer 2000 de la empresa Malvern, R.U.

35 Un “área de superficie específica (SSA, *specific surface area*)” de un producto de carbonato de calcio en el significado de la presente invención se define como el área de superficie de la partícula mineral dividida entre la masa de la partícula mineral. Tal como se usa en el presente documento, el área de superficie específica se mide mediante adsorción usando la isoterma BET (norma ISO 9277:1995) y se especifica en m^2/g .

Un “procedimiento de flotación convencional” o un “procedimiento de flotación directa” en el significado de la presente invención es un procedimiento de flotación en el que los pigmentos blancos deseables se hacen flotar directamente y se recogen de la espuma producida dejando una suspensión que contiene las impurezas.

40 Un “procedimiento de flotación inversa” o “procedimiento de flotación indirecta” en el significado de la presente invención es un procedimiento de flotación en el que las impurezas se hacen flotar directamente y se recogen de la espuma producida dejando una suspensión que contiene los pigmentos blancos deseados.

45 El procedimiento de la invención para fabricar productos que contienen pigmento blanco implica la provisión de al menos un “material que contiene pigmento blanco e impurezas” y al menos un agente colector de la invención. Dicho material que contiene pigmento blanco e impurezas y dicho agente colector se mezclan en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa. Después de eso o durante el mezclado, se hace pasar un gas a través de la suspensión acuosa obtenida y se recupera el producto que contiene pigmento blanco retirando la fase que porta pigmento blanco de la suspensión acuosa obtenida después de hacer pasar el gas a través de la suspensión.

50 A continuación, se expondrán en más detalle detalles y realizaciones preferidas del procedimiento para fabricar productos que contienen pigmento blanco. Se entenderá que estas realizaciones o detalles se aplican también para el producto que contienen pigmentos blancos obtenido mediante el procedimiento de la invención y para el uso según la invención de la fase que porta pigmento blanco también obtenida mediante el procedimiento de la

invención.

El material que contiene pigmento blanco e impurezas

La etapa a) del procedimiento de la invención se refiere a la provisión de al menos un mineral que contiene pigmento blanco e impurezas.

- 5 Un pigmento blanco en el significado de la presente invención es un pigmento que tiene un color blanco. El color blanco de los pigmentos blancos se basa predominantemente en la absorción de luz relativamente baja en combinación con una dispersión de luz no selectiva de la luz visible en los pigmentos. Los pigmentos blancos según la presente invención son pigmentos blancos inorgánicos que pueden obtenerse de manera natural y de manera sintética e incluyen específicamente carbonato de calcio natural o carbonato de calcio triturado (en particular, piedra caliza, creta, mármol, calcita), material mineral que contiene carbonato de calcio (con un contenido mínimo del 70% en peso de CaCO_3 , basándose en el peso del mineral), dolomía, barita, óxido de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los anteriores.

- 15 Los pigmentos blancos pueden ser pigmentos minerales blancos. Pigmentos minerales blancos en el significado de la presente invención son pigmentos blancos inorgánicos que pueden obtenerse de manera natural. Además de los mencionados anteriormente carbonato de calcio natural o carbonato de calcio triturado (en particular, piedra caliza, creta, mármol, calcita), material mineral que contiene carbonato de calcio (con un contenido mínimo del 70% en peso de CaCO_3 , basándose en el peso del mineral), dolomía, barita, y mezclas de los anteriores, los pigmentos minerales blancos incluyen materiales que contienen óxido de aluminio Al_2O_3 , por ejemplo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que tiene una estructura cúbica y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que tiene una estructura romboédrica (trigonal). Adicionalmente, los materiales que contienen óxido de aluminio pueden comprender otros elementos tales como, por ejemplo, sodio en $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, conocido comúnmente como diaoyudaoita. Otros pigmentos minerales blancos de la invención son materiales que contienen dióxido de titanio TiO_2 , por ejemplo rutilo, anatasa o brookita. Pigmentos minerales blancos adicionales son minerales de óxido blancos tales como sulfato de bario (BaSO_4), óxido de zinc (ZnO), dióxido de zirconio (ZrO_2) o dióxido de estaño (SnO_2), o minerales de sulfato blancos y minerales de sulfuro blancos tales como sulfuro de zinc (ZnS) o carbonato de plomo (PbCO_3).

Preferiblemente, el pigmento mineral blanco es un carbonato de metal alcalinotérreo.

- 30 Carbonatos de metales alcalinotérreos en el significado de la presente invención son carbonatos que comprenden al menos un catión de metal alcalinotérreo. Los metales alcalinotérreos según la presente invención son berilio Be^{2+} , magnesio Mg^{2+} , calcio Ca^{2+} , estroncio Sr^{2+} , bario Ba^{2+} y radio Ra^{2+} y, preferiblemente, magnesio y calcio. Los carbonatos de metales alcalinotérreos en el significado de la presente invención son, por ejemplo, carbonato de berilio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, carbonato de bario o carbonato de radio.

- 35 Según una realización de la presente invención, el carbonato de metal alcalinotérreo consiste en sólo un metal alcalinotérreo, por ejemplo, calcio. El carbonato de metal alcalinotérreo puede consistir alternativamente en una mezcla de dos metales alcalinotérreos como, por ejemplo, calcio y magnesio y, por tanto, el carbonato de metal alcalinotérreo puede ser un carbonato de calcio y magnesio, por ejemplo, dolomía. El carbonato de metal alcalinotérreo puede comprender una mezcla de dos o más metales alcalinotérreos. Adicionalmente, el carbonato de metal alcalinotérreo puede comprender además cationes como, por ejemplo, sodio en gaylussita (carbonato de calcio y sodio).

- 40 El pigmento blanco puede comprender más de un carbonato de metal alcalinotérreo. Por ejemplo, el pigmento blanco puede comprender un carbonato de magnesio y un carbonato de calcio. Alternativamente, el pigmento blanco puede consistir en sólo un carbonato de metal alcalinotérreo.

- 45 El pigmento blanco puede comprender una mezcla de dos o más pigmentos minerales blancos. Por ejemplo, el pigmento blanco puede comprender un carbonato de metal alcalinotérreo y un pigmento blanco inorgánico que se selecciona del grupo que consiste en dióxido de aluminio, dióxido de titanio, sulfato de bario, óxido de zinc, dióxido de zirconio o dióxido de estaño, minerales de sulfato o sulfuro blancos.

Preferiblemente, el carbonato de metal alcalinotérreo puede ser un carbonato de calcio.

- 50 Se entiende que carbonato de calcio o carbonato de calcio natural es una forma que se produce de manera natural de carbonato de calcio, extraído mediante minería de rocas sedimentarias tales como piedra caliza o creta, o de rocas de mármol metamórficas. Se sabe que el carbonato de calcio existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera que es la forma cristalina más estable del carbonato de calcio. Menos común es la aragonita, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica en agujas diferenciadas o agrupadas. La vaterita es el polimorfo de carbonato de calcio menos común y generalmente

es inestable. El carbonato de calcio es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, que se dice que es trigonal-romboédrico y representa el más estable de los polimorfos del carbonato de calcio. El término "fuente" del carbonato de calcio en el significado de la presente solicitud se refiere al material mineral que se produce de manera natural a partir del cual se obtiene el carbonato de calcio. La fuente del carbonato de calcio puede comprender además componentes que se producen de manera natural tales como carbonato de magnesio, óxido de aluminio, etc.

La fuente de carbonato de calcio puede seleccionarse de mármol, creta, calcita, dolomía, piedra caliza, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la fuente de carbonato de calcio puede seleccionarse de mármol.

Preferiblemente, el carbonato de metal alcalinotérreo puede ser un carbonato de calcio triturado (GCC). Se entiende que el carbonato de calcio triturado (GCC) se obtiene mediante la trituración del carbonato de calcio o bien en seco o bien alternativamente en húmedo seguido por una etapa de secado posterior.

En general, la etapa de trituración puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, en condiciones tales que resulta refinamiento predominantemente de impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de barras, un molino vibratorio, una trituradora de cilindros, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de desgaste por rozamiento, un molino de espigas, un molino de martillos u otro equipo de este tipo conocido por el experto. En el caso de que el polvo mineral que contiene carbonato de calcio comprenda un material mineral que contiene carbonato de calcio triturado en húmedo, la etapa de trituración puede realizarse en condiciones tales que tiene lugar una trituración autógena y/o mediante molienda con molino de bolas horizontal, y/u otros procedimientos de este tipo conocidos por el experto. El material mineral que contiene carbonato de calcio triturado procesado por vía húmeda así obtenido puede deshidratarse mediante procedimientos bien conocidos, por ejemplo mediante filtración, centrifugación o evaporación forzada antes de deshidratarse. Puede llevarse a cabo una etapa de secado adicional en una única etapa tal como secado por pulverización, o en al menos dos etapas.

Preferiblemente, el pigmento blanco puede consistir en sólo un carbonato de calcio triturado. Alternativamente, el pigmento blanco puede consistir en una mezcla de dos carbonatos de calcio triturados seleccionados de diferentes fuentes de carbonato de calcio triturado. El pigmento blanco puede comprender también una mezcla de dos o más carbonatos de calcio triturados seleccionados de diferentes fuentes de carbonato de calcio triturado. Por ejemplo, el pigmento blanco puede comprender un GCC seleccionado de dolomía y un GCC seleccionado de calcita-mármol. De manera adicional al GCC, el pigmento blanco puede comprender pigmentos minerales blancos adicionales.

El material que contiene pigmento blanco e impurezas contendrá pigmentos blancos tal como se definieron anteriormente e impurezas. Impurezas en el significado de la presente invención son sustancias que difieren de la composición química del pigmento blanco y, por tanto, no son pigmentos blancos.

Las impurezas que van a retirarse o reducirse mediante el procedimiento según la presente invención son compuestos que tienen, por ejemplo un color gris, negro, marrón, rojo o amarillo o cualquier otro que afecta al aspecto blanco del material de pigmento blanco. Alternativamente, las impurezas que van a retirarse o reducirse tienen un color blanco pero tienen propiedades físicas diferentes que los pigmentos blancos y, por tanto, afectan adversamente a los pigmentos blancos.

Según una realización preferida, el material de partida, por ejemplo, el material que contiene pigmento blanco e impurezas puede comprender impurezas seleccionadas de sulfuros de hierro.

Se entiende que sulfuros de hierro en el significado de la presente invención son compuestos químicos de hierro y azufre que comprenden una amplia gama de fórmulas estequiométricas y diferentes estructuras cristalinas. Por ejemplo, el sulfuro de hierro puede ser sulfuro de hierro (II) FeS (magnetopirita) o pirrotita Fe_{1-x}S en la que x es desde 0 hasta 0,2. El sulfuro de hierro puede ser también un disulfuro de hierro (II) FeS_2 (pirita o marcasita). Los sulfuros de hierro también pueden contener otros elementos distintos de hierro y azufre como, por ejemplo, níquel en forma de mackinawita $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1+x}\text{S}$ en la que x es desde 0 hasta 0,1.

Las impurezas en el material que contiene pigmento blanco e impurezas también pueden ser óxidos de hierro.

Se entiende que óxidos de hierro en el significado de la presente invención son compuestos químicos que se componen de hierro y óxido. El óxido de hierro comprende, por ejemplo óxido de hierro (II) FeO , también conocido como wüstita, óxidos de hierro (I,III) Fe_3O_4 , también conocidos como magnetita y óxido de hierro (III) Fe_2O_3 . Los óxidos de hierro también incluyen hidróxidos de hierro y oxihidróxidos de hierro que contienen bajo los elementos hierro y oxígeno, el elemento adicional hidrógeno. El hidróxido de hierro comprende, por ejemplo, hidróxido de hierro (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e hidróxido de hierro (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, también conocido como bernalita. El oxihidróxido de hierro comprende, por ejemplo $\alpha\text{-FeOOH}$ también conocido como goetita que forma cristales similares a agujas prismáticas, $\gamma\text{-FeOOH}$ también conocido como lepidocrocita que forma estructuras cristalinas ortorrómbicas, $\delta\text{-FeOOH}$ también conocido como feroxihita que cristaliza en el sistema hexagonal y ferrihidrita $\text{FeOOH}\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$. Los

óxidos de hierro también pueden contener elementos adicionales como, por ejemplo, azufre en $\text{Fe}_3\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ también conocido como schwertmannita o cloruro en $\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$ también conocido como akaganéita. El material que contiene pigmento blanco e impurezas puede comprender impurezas que se seleccionan de grafito.

- 5 Se entiende que grafito en el significado de la presente invención es un alótropo de carbono. Hay tres tipos principales de grafito natural: grafito laminar cristalino, grafito amorfo y grafito masivo. El grafito laminar cristalino (o grafito laminar abreviado) aparece como partículas similares a placas, planas aisladas, con bordes hexagonales si no se rompe y, cuando se rompe, los bordes pueden ser irregulares o angulares. El grafito amorfo aparece como partículas finas y es el resultado del metamorfismo térmico del carbón, la última fase de la carbonificación, y se denomina algunas veces meta-antracita. El grafito laminar muy fino se denomina a veces amorfo en el comercio. El grafito masivo (también denominado grafito vena) se produce en vetas filón o fracturas y aparece como intercrecimientos lamelares masivos de agregados cristalinos fibrosos o aciculares.

Alternativamente, las impurezas en el material que contiene pigmento blanco e impurezas pueden ser silicatos. Los silicatos pueden estar coloreados o ser abrasivos.

- 15 Se entiende que silicatos o minerales de silicato en el significado de la presente invención son compuestos que comprenden silicio y oxígeno. Adicionalmente, los silicatos pueden comprender iones adicionales tales como, por ejemplo, iones de aluminio, iones de magnesio, iones de hierro o iones de calcio. Los silicatos y minerales de silicato pueden seleccionarse de neosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos y silicatos amorfos. Los neosilicatos son minerales de silicato en los que están aislados tetraedros de SiO_4 y tienen iones metálicos como vecinos. Neosilicatos conocidos comúnmente son zircón, willemita, olivina, mullita, forsterita, aluminosilicatos o fayalita. Los sorosilicatos son minerales de silicato que tienen grupos tetraédricos dobles aislados con una razón de silicio con respecto a oxígeno de 2:7. Sorosilicatos comúnmente conocidos son ilavita, gehlenita, epidota o kornepurina. Los ciclosilicatos son silicatos de anillo que contienen anillos de tetraedros de SiO_4 unidos en los que la razón de silicio con respecto a oxígeno es de 1:3. Ciclosilicatos comúnmente conocidos son bentonita, berilo o turmalina. Los inosilicatos o silicatos de cadena son minerales de silicato que tienen cadenas entrelazadas de tetraedros de silicato con o bien SiO_3 en una razón de 1:3 para cadenas individuales o bien Si_4O_{11} en una razón 4:11 para cadenas dobles. Inosilicatos comúnmente conocidos son enstatita, wollastonita, rodonita, diópsido o anfíbolita como, por ejemplo, grunerita, cummingtonita, actinolita o hornblenda. Los filosilicatos son silicatos laminares que forman láminas paralelas de tetraedros de silicato con Si_2O_5 o una razón silicio-oxígeno de 2:5. Filosilicatos comúnmente conocidos son minerales de arcilla, por ejemplo talco, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, halloysita, dickita, vermiculita, nontronita, sepiolita o montmorillonita, minerales de mica, por ejemplo, biotita, moscovita, flogopita, lepidolita o glauconita, o un mineral de clorita, por ejemplo clinocloro. Los tectosilicatos o silicatos de marco tienen un marco tridimensional de tetraedros de silicato con tetraedros de SiO_2 o una razón silicio-oxígeno de 1:2. Tectosilicatos comúnmente conocidos son minerales de cuarzo como, por ejemplo, cuarzo, tridimita y cristobalita, minerales de feldespato como, por ejemplo, feldespatos de potasio que comprenden ortoclasa y microlina, feldespatos de sodio o calcio que comprenden plagioclasa, albita y andesina o escapolita y zeolita. Silicatos amorfos son, por ejemplo, tierra de diatomeas u ópalo.

El silicato puede seleccionarse del grupo que consiste en cuarzo, una mica, una anfíbolita, un feldespato, un mineral de arcilla y mezclas de los mismos y, preferiblemente, puede ser cuarzo.

- 40 El procedimiento de la invención se contempla especialmente para separar pigmentos blancos de impurezas que consisten en cuarzo y/o silicatos adicionales.

Preferiblemente, la impureza en el material que contiene pigmentos blancos e impurezas consiste sólo en cuarzo.

- 45 Alternativamente, la impureza o impurezas en el material que contiene pigmento blanco e impurezas pueden comprender silicatos que tienen un color blanco. Por ejemplo, las impurezas pueden comprender silicatos tales como wollastonita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, montmorillonita, talco, tierra de diatomeas o sepiolita. En una realización preferida de la invención, la impureza consiste en silicatos que tienen un color blanco y más preferiblemente, la impureza consiste en sólo un silicato de color blanco. Por ejemplo, la impureza puede consistir sólo en wollastonita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, montmorillonita, talco, tierra de diatomeas o sepiolita. Estas impurezas obtenidas y separadas según el método de flotación de la invención pueden procesarse adicionalmente y usarse en aplicaciones adecuadas. Las impurezas que contienen sólo silicatos de color blanco y, que contienen preferiblemente sólo silicato de color blanco obtenidas mediante el procedimiento de la invención pueden usarse del mismo modo que el producto que contiene pigmento blanco.

- 55 En una realización preferida, la cantidad de pigmento blanco en el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede ser de desde el 0,1 hasta el 99,9% en peso, basándose en el peso seco, preferiblemente desde el 30 hasta el 99,7% en peso, más preferiblemente desde el 60 hasta el 99,3% en peso y lo más preferiblemente desde el 80 hasta el 99% en peso, basándose en el peso seco.

En otra realización preferida, la razón en peso de pigmento blanco:impurezas en el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede ser de desde 0,1:99,9 hasta 99,9:0,1, basándose en el peso seco, preferiblemente desde 30:70 hasta 99,7:0,3, más preferiblemente desde 60:40 hasta 99,3:0,7 y lo más preferiblemente desde 80:20 hasta 99:1, basándose en el peso seco.

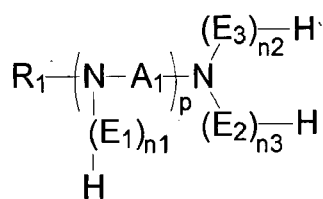
- 5 La cantidad total del pigmento blanco y las impurezas en el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede representar al menos el 90% en peso en relación con el peso total del material que contiene pigmento blanco e impurezas, preferiblemente al menos el 95% en peso, más preferiblemente al menos el 98% en peso y lo más preferiblemente al menos el 99% en peso en relación con el peso total del material que contiene pigmento blanco e impurezas.
- 10 Tal como se expuso anteriormente, en una realización preferida, la impureza en el material que contiene pigmento blanco e impurezas puede consistir en un silicato. En este caso, la cantidad total del pigmento blanco y el silicato en el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) representa al menos el 90% en peso en relación con el peso total del material que contiene pigmento blanco e impurezas, preferiblemente al menos el 95% en peso, más preferiblemente al menos el 98% en peso y lo más preferiblemente al menos el 99% en peso.
- 15 Alternativamente, el material que contiene pigmento blanco e impurezas puede consistir en pigmento blanco y silicato. Preferiblemente, el material que contiene pigmento blanco e impurezas puede consistir en pigmento blanco y cuarzo. Alternativamente, el material que contiene pigmento blanco e impurezas puede consistir en pigmento blanco y un silicato de color blanco que se selecciona del grupo que consiste en wollastonita, caolín, arcilla caolínica, arcilla caolínica calcinada, montmorillonita, talco, tierra de diatomeas o sepiolita.
- 20 El material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede tener una mediana del diámetro de grano en peso en el intervalo de desde 1 hasta 1000 μm , preferiblemente de desde 3 hasta 700 μm , más preferiblemente de desde 5 hasta 500 μm y lo más preferiblemente de desde 10 hasta 80 μm o desde 100 hasta 400 μm .
- 25 En otra realización preferida, el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede tener una mediana del diámetro de grano en peso en el intervalo de desde 1 hasta 1000 μm , preferiblemente de desde 3 hasta 500 μm , más preferiblemente de desde 5 hasta 100 μm y lo más preferiblemente de desde 10 hasta 80 mm si el procedimiento de flotación posterior es un procedimiento de flotación convencional. Un procedimiento de flotación convencional en el significado de la presente invención es un procedimiento de flotación que se realiza después de la trituración y/o clasificación del material que contiene pigmento blanco e impurezas.
- 30 En otra realización preferida, el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede tener una mediana del diámetro de grano en peso en el intervalo de desde 1 hasta 1000 μm , preferiblemente de desde 10 hasta 700 μm , más preferiblemente de desde 50 hasta 500 μm y lo más preferiblemente de desde 100 hasta 400 μm si el procedimiento de flotación posterior es un procedimiento de flotación de gruesos. Un procedimiento de flotación de gruesos en el significado de la presente invención es un procedimiento de flotación que se realiza dentro del
- 35 primer bucle de trituración del material que contiene pigmento blanco e impurezas.

El agente colector

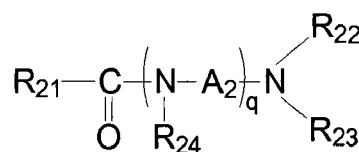
La etapa b) del procedimiento de la presente invención se refiere a la provisión de al menos un agente colector.

Un agente colector en el significado de la presente invención es un compuesto químico que se adsorbe por las partículas previstas o bien mediante quimisorción o bien mediante fisorción. El agente colector es un compuesto

40 colector orgánico que contiene al menos un grupo amino. El agente colector según la presente invención se selecciona del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1) y compuestos de fórmula (2) y mezclas de los mismos



(1)



(2),

en las que

- 45 R_1 representa un grupo hidrocarbonado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono,

A₁ representa un grupo alquileo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono,

E₁, E₂ y E₃, son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos óxido de alquileo que contienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono,

5 n₁, n₂ y n₃, son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 1 hasta 20,

p es 1, 2, 3 ó 4,

R₂₁ representa un grupo hidrocarbonado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono,

R₂₂ y R₂₃ son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos hidrocarbonados que contienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono,

10 R₂₄ representa hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, A₂ representa un grupo alquileo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono,

q es 1, 2, 3 ó 4.

15 Los compuestos de fórmula (1) y (2) también pueden usarse en forma de sus sales de adición con uno o más ácidos, eligiéndose dichos ácidos de entre ácidos minerales y orgánicos, incluyendo, pero sin limitarse a, ácido clorhídrico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido alcano (por ejemplo metano)-sulfónico, ácido toluenosulfónico, y similares.

20 Según una realización de la presente invención, los compuestos de fórmula (1) y/o fórmula (2) pueden tener diversos radicales R₁ y/o R₂₁ y, por tanto, pueden comprender una mezcla de diferentes compuestos de fórmula (1) y/o fórmula (2). Por ejemplo, la mezcla comprenderá compuestos de fórmula (1) y/o fórmula (2) en los que los diversos radicales R₁ y/o R₂₁ contienen desde 16 hasta 18 átomos de carbono.

El radical R₁ en los compuestos de fórmula (1) y el radical R₂₁ en los compuestos de fórmula (2) pueden ser un grupo hidrocarbonado lineal, cíclico o ramificado, saturado o insaturado que tiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente desde 8 hasta 26, más preferiblemente desde 12 hasta 22, conteniendo dicho grupo opcionalmente uno o más anillos.

25 El radical A₁ puede representar un grupo alquileo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, más preferiblemente 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Compuestos preferidos de fórmula (1) son aquéllos en los que A₁ representa propileno.

30 Los radicales E₁, E₂ y E₃ pueden elegirse de óxido de metileno -(CH₂-O)-, óxido de etileno -(CH₂-CH₂-O)-, óxido de propileno -(CH₂-CH(CH₃)-O)- y/o -(CH(CH₃)-CH₂-O)-, y óxido de butileno -(CH(CH₂-CH₃)-CH₂-O)- y/o -(CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O)-. E₁, E₂ y E₃ se unen al átomo de nitrógeno respectivo por medio de su átomo de carbono sp₂. Preferiblemente E₁, E₂ y E₃ pueden elegirse de óxido de etileno -(CH₂-CH₂-O)-, y óxido de propileno -(CH₂-CH(CH₃)-O)- y/o -(CH(CH₃)-CH₂-O)-. Más preferiblemente, desde el 70% molar hasta el 100% molar de todos los grupos óxido de alquileo presentes en el compuesto de fórmula (1) son grupos óxido de etileno y del 0% molar al 30% molar son grupos óxido de propileno. Todavía más preferiblemente, E₁, E₂ y E₃ son radicales idénticos y se eligen de entre óxido de etileno y óxido de propileno, incluso más preferiblemente todos de E₁, E₂ y E₃ son radicales idénticos y son grupos óxido de etileno. También debe entenderse que cada uno de E₁, E₂ y E₃ puede comprender dos o más grupos óxido de alquileo diferentes que pueden disponerse en una distribución en bloques o al azar.

40 Los valores de n₁, n₂ y n₃ pueden ser idénticos o diferentes, y pueden representar independientemente un número entero de desde 1 hasta 10, más preferiblemente desde 1 hasta 5 y todavía más preferiblemente desde 1 hasta 3. Se da también preferencia a compuestos de fórmula (1) en los que la suma de n₁ + n₂ + n₃ es estrictamente menor de 10.

45 Alternativamente, si el agente colector comprende compuestos de fórmula (1) y adicionalmente compuestos de fórmula (2) los valores de n₁, n₂ y n₃ pueden ser idénticos o diferentes, y pueden representar independientemente un número entero de desde 3 hasta 20, preferiblemente desde 3 hasta 10. En este caso, se da también preferencia a compuestos de fórmula (1) en los que la suma n₁ + n₂ + n₃ oscila entre 10 y 40, preferiblemente entre 10 y 30.

El valor de p puede ser preferiblemente de 1 ó 2, y más preferiblemente de 1.

Según una realización preferida, el compuesto de fórmula (1) presenta al menos una de las siguientes

características:

R_1 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente desde 8 hasta 26, más preferiblemente desde 12 hasta 22 átomos de carbono, que contiene opcionalmente una o más insaturaciones, en forma de doble(s) y/o triple(s) enlace(s),

- 5 A_1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, más preferiblemente 2, 3 ó 4 átomos de carbono,

E_1 , E_2 y E_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupo óxido de etileno (OE), grupo óxido de propileno (OP) y grupo óxido de butileno (OB), preferiblemente entre grupo OE y grupo OP, más preferiblemente cada uno de E_1 , E_2 y E_3 representa un grupo OE,

- 10 n_1 , n_2 y n_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 1 hasta 20, preferiblemente desde 1 hasta 10, y la suma $n_1 + n_2 + n_3$ oscila entre 3 y 9,

p es 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 1 ó 2, y más preferiblemente p es 1.

Alternativamente, si el agente colector comprende compuestos de fórmula (1) y, adicionalmente, compuestos de fórmula (2), los compuestos de fórmula (1) pueden presentar al menos una de las siguientes características:

- 15 R_1 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente desde 8 hasta 26, más preferiblemente desde 12 hasta 22 átomos de carbono, que contiene opcionalmente una o más insaturaciones, en forma de doble(s) y/o triple(s) enlace(s),

A_1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, más preferiblemente 2, 3 ó 4 átomos de carbono,

- 20 E_1 , E_2 y E_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupo óxido de etileno (OE), grupo óxido de propileno (OP) y grupo óxido de butileno (OB), preferiblemente entre grupo OE y grupo OP, más preferiblemente cada uno de E_1 , E_2 y E_3 representa un grupo OE,

n_1 , n_2 y n_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 1 hasta 20, preferiblemente desde 1 hasta 10, y la suma $n_1 + n_2 + n_3$ oscila entre 3 y 40, y

- 25 preferiblemente entre 3 y 30,

p es 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 1 ó 2, y más preferiblemente p es 1.

Según una realización preferida adicional, el compuesto anterior de fórmula (1) puede presentar al menos una de las siguientes características o puede presentar todas las siguientes características:

- 30 R_1 representa un grupo alquilo lineal que contiene desde 8 hasta 26 átomos de carbono, y más preferiblemente desde 12 hasta 22,

A_1 representa un grupo alquileo lineal que tiene desde 2 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo un grupo $-(CH_2)_3-$ (propileno),

E_1 , E_2 y E_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupo OE y grupo OP, más preferiblemente cada uno de E_1 , E_2 y E_3 representa un grupo OE,

- 35 n_1 , n_2 y n_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 1 hasta 5, preferiblemente desde 1 hasta 3 y la suma $n_1 + n_2 + n_3$ oscila entre 3 y 9, por ejemplo la suma $n_1 + n_2 + n_3$ es 3,

p es 1 ó 2, y es preferiblemente 1.

- 40 Alternativamente si el agente colector comprende compuestos de fórmula (1) y adicionalmente compuestos de fórmula (2), los compuestos de fórmula (1) pueden presentar al menos una de las siguientes características o pueden presentar todas las siguientes características:

R_1 representa un grupo alquilo lineal que contiene desde 8 hasta 26 átomos de carbono, y más preferiblemente desde 12 hasta 22,

A₁ representa un grupo alquileo lineal que tiene desde 2 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo un grupo -(CH₂)₃- (propileno),

E₁, E₂ y E₃ son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupo OE y grupo OP, más preferiblemente cada uno de E₁, E₂ y E₃ representa un grupo OE,

- 5 n₁, n₂ y n₃ son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 3 hasta 20, preferiblemente desde 3 hasta 10 o alternativamente la suma n₁ + n₂ + n₃ oscila entre 10 y 40, y preferiblemente entre 10 y 30,

p es 1 ó 2, y es preferiblemente 1.

- 10 Los compuestos de fórmula (1) pueden elegirse de alquil C₆-C₃₀-poliaminas grasas alcoxiladas, y preferiblemente pueden elegirse de alquil C₆-C₃₀-diaminas grasas etoxiladas o propoxiladas. "Poliamina" en el significado de la presente invención quiere decir un compuesto que comprende dos o más grupos amina, estando los grupos amina posiblemente sustituidos, es decir los dos o más grupos amina pueden ser idénticos o diferentes y pueden ser grupos amina primaria, secundaria o terciaria.

Los compuestos preferidos de fórmula (2) pueden presentar al menos una de las siguientes características:

- 15 R₂₂ y R₂₃ son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos hidrocarbonados que contienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 4 átomos de carbono, y más preferiblemente se eligen de entre metilo, etilo, propilo y butilo,

R₂₄ representa hidrógeno,

- 20 A₂ representa un grupo alquileo que tiene 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, y preferiblemente A₂ es etileno o propileno, y más preferiblemente propileno,

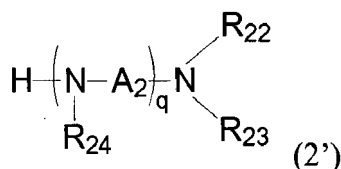
q es 1 ó 2, y preferiblemente 1.

Los compuestos de fórmula (1) y (2) están disponibles comercialmente o pueden prepararse según técnicas de preparación conocidas.

- 25 Por ejemplo, los compuestos de fórmula (1) pueden obtenerse fácilmente mediante condensación de una poliamina grasa con óxido(s) de alquileo. Un ejemplo típico de un compuesto de fórmula (1) es una sebo-diamina etoxilada, por ejemplo, una sebo-diamina que se hace reaccionar con 3 moléculas de óxido de etileno, normalmente N',N',N'-tri-hidroxietil-N-sebo (o araquidil o behenil)-propilendiamina (sebo o araquidil o behenildiamina con 3 moles de óxido de etileno), que tiene el CAS RN 61790-85-0. Este compuesto es de particular interés ya que es líquido a temperatura ambiente, fácil de manipular, fácilmente dispersable en agua y es biodegradable.

- 30 Como otros compuestos de fórmula (1), pueden mencionarse diversos compuestos de propilendiamina alcoxilados, entre los que pueden mencionarse, por ejemplo, N,N',N'-tri-hidroxietil-N-oleil-propilendiamina (número de registro CAS 103625-43-0), N,N',N'-tri-hidroxietil-N-lauril-propilendiamina (CAS RN 25725-44-4), N-sebo-alkil-trimetilendiaminas propoxiladas (CAS RN 68603-75-8), y similares.

- 35 Pueden obtenerse fácilmente compuestos de fórmula (2) mediante condensación de un ácido graso insaturado (aceite de colza, aceite de bogol) con un compuesto de amina de fórmula (2'):



en la que R₂₂, R₂₃, R₂₄, A₂ y q son tal como se definieron anteriormente.

- 40 El producto de condensación de dimetilaminopropilamina con un ácido graso insaturado C₁₆-C₁₈, tal como de aceite de colza (CAS RN 85408-42-0), o de aceite de bogol (CAS RN 68650-79-3) son de particular interés ya que son líquidos a temperatura ambiente (fáciles de manipular), fácilmente dispersables en agua y proporcionan la ventaja adicional de ser biodegradables.

Otros ejemplos de compuestos de fórmula (2) son los productos de condensación de dimetilaminopropilamina con un ácido graso de coco, palma, sebo y/u oleico, y/o con un ácido graso C₁₂ (por ejemplo, láurico), y/o con un ácido graso C₁₁ (por ejemplo, ricinoleico), y/o con ácido graso C₂₀-C₂₂, y/o similares. Otros ejemplos de compuestos de fórmula (2) son aquéllos con los siguientes números de registro CAS: 68188-30-7, 69278-64-4, 691400-76-7, 165586-99-2, 226994-25-8, 97552-95-9 que son los productos de condensación de dimetilaminopropilamina con aceite de soja, aceite de ricino, aceite de cacahuete, aceite de almendras, aceite de aguacate, aceite de pescado, respectivamente.

El agente colector puede seleccionarse del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1) y compuestos de fórmula (2) y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el agente colector puede consistir en un compuesto de fórmula (1) y al menos un compuesto de fórmula (2) o puede consistir en un compuesto de fórmula (2) y al menos un compuesto de fórmula (1). En una realización preferida, el agente colector puede consistir en sólo un compuesto de fórmula (1) y sólo un compuesto de fórmula (2).

La razón en peso de compuesto(s) de fórmula (1) con respecto a compuesto(s) de fórmula (2) en el agente colector puede variar en grandes proporciones, sin ninguna limitación específica. Según una realización preferida, esta razón en peso oscila entre 1:99 y 99:1, más preferiblemente entre 20:80 y 80:20, incluso más preferiblemente entre 40:60 y 60:40, basándose en el peso seco de los compuestos de fórmula (1) y (2). Se obtienen resultados particularmente satisfactorios con una mezcla de razón en peso 50:50 de al menos un compuesto de fórmula (1) y al menos un compuesto de fórmula (2), y normalmente con una mezcla de razón en peso 50:50 que consiste en un compuesto de fórmula (1) y un compuesto de fórmula (2).

Alternativamente, el agente colector puede consistir en sólo uno o más compuestos de fórmula (1) o puede consistir en sólo uno o más compuestos de fórmula (2).

El agente colector puede estar sustancialmente libre, y más preferiblemente puede estar totalmente libre de cualquier compuesto que contenga amonio cuaternario.

Etapas c) del procedimiento de la invención

La etapa c) del procedimiento de la invención se refiere al mezclado de dicho material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) y dicho agente colector de la etapa b), en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa.

Según una realización de la presente invención, el al menos un material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede mezclarse, en una primera etapa, con agua, y entonces, la suspensión obtenida puede mezclarse con el agente colector de la etapa b) para formar una suspensión acuosa.

El agente colector de la etapa b) puede mezclarse, en una primera etapa, con agua, y entonces, la suspensión obtenida puede mezclarse con el al menos un material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) para formar una suspensión acuosa.

Según otra realización de la presente invención, el al menos un material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) y el agente colector de la etapa b) puede mezclarse en una etapa con agua para formar una suspensión acuosa.

Preferiblemente, el mezclado puede llevarse a cabo usando un molino por vía húmeda, un tanque de mezclado o un agitador de flotación para el mezclado del colector en la suspensión acuosa.

El mezclado puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, es decir a 20°C ± 2°C, o a otras temperaturas. Según una realización, el mezclado puede llevarse a cabo a una temperatura de desde 5 hasta 90°C, preferiblemente desde 10 hasta 80°C y lo más preferiblemente desde 20°C hasta 60°C, o a otras temperaturas. Puede introducirse calor mediante cizalladura interna o mediante una fuente externa o una combinación de las mismas.

El agua de la etapa c) puede precalentarse antes de mezclarse con el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) y el agente colector de la etapa b).

El mezclado puede llevarse a cabo durante al menos 1 s, preferiblemente durante al menos 1 min, por ejemplo durante al menos 15 min, 30 min, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas o 10 horas.

El contenido en sólidos de la suspensión acuosa obtenida mediante el método de la invención puede ajustarse mediante los métodos conocidos por el experto. Para ajustar el contenido en sólidos de una suspensión acuosa que comprende un material que contiene pigmentos blancos e impurezas, la suspensión puede deshidratarse parcial o

completamente mediante un proceso de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, la suspensión puede deshidratarse parcial o completamente mediante un proceso de filtración tal como filtración o un proceso de separación térmica tal como un proceso de evaporación. Alternativamente, puede añadirse agua al material que contiene pigmento blanco e impurezas hasta que se obtiene el contenido en sólidos deseado. Adicional o

5 alternativamente, puede añadirse una suspensión que tiene un menor contenido apropiado de un material que contiene pigmento blanco e impurezas a la suspensión acuosa hasta que se obtiene el contenido en sólidos deseado.

Según una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) tiene un contenido en sólidos medido tal como se describe en la sección de ejemplos más adelante en el presente

10 documento de entre el 5 y el 80% en peso basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente de entre el 10 y el 70% en peso, más preferiblemente de entre el 20 y el 60% en peso y lo más preferiblemente de entre el 25 y el 55% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión.

La suspensión acuosa obtenida en la etapa c) puede tener un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 9,5.

El/los agente(s) colector(s) de la invención puede(n) añadirse en la etapa c) en una cantidad de desde 5 hasta 5000 ppm, basándose en el peso seco total del material mineral de la etapa a), preferiblemente en una cantidad de desde 20 hasta 2000 ppm, más preferiblemente en una cantidad de desde 30 hasta 1000 ppm y lo más preferiblemente en una cantidad de desde 50 hasta 800 ppm, basándose en el peso seco total del material mineral de la etapa a).

La cantidad del agente colector de la invención puede ajustarse considerando el área de superficie específica de las impurezas. Según una realización, el agente colector de la invención puede añadirse en la etapa c) en una cantidad de desde 1 hasta 100 mg por m² de impurezas en dicho material que contiene pigmento blanco de la etapa a), preferiblemente en una cantidad de desde 5 hasta 50 mg por m² de impurezas en dicho material que contiene pigmento blanco de la etapa a) y lo más preferiblemente de desde 10 hasta 45 mg por m² de impurezas en dicho

20 material que contiene pigmento blanco de la etapa a). El área de superficie específica de las impurezas se mide tal como se describe en la sección de ejemplos más adelante en el presente documento.

El/los agente(s) colector(s) de la invención puede(n) estar presente(s) en la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3,0% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2,0% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión.

30

De manera adicional al material que contiene pigmento blanco e impurezas a) y el agente colector b), pueden estar presentes uno o más aditivos adicionales en la suspensión acuosa. Posibles aditivos son, por ejemplo, agentes de ajuste del pH, disolventes (agua, disolvente(s) orgánico(s) y mezclas de los mismos); depresores, tales como almidón, quebracho, tanino, dextrina y goma guar, y polielectrolitos, tales como polifosfatos y vidrio soluble, que tienen un efecto dispersante, a menudo combinados con un efecto depresor. Otros aditivos convencionales que se conocen en la técnica de la flotación son agentes espumantes (agentes de formación de espuma), tales como metilisobutilcarbinol, trietoxibutano, aceite de pino, terpineol y poli(óxido de propileno) y sus alquil éteres, entre los cuales metilisobutilcarbinol, trietoxibutano, aceite de pino, terpineol, son agentes espumantes preferidos. A modo de

35 ejemplos no limitativos, aditivos convencionales preferidos son generalmente agentes espumantes, entre los cuales terpineol es el usado más comúnmente.

Además, uno o más de otros agentes colectores convencionales conocidos en la técnica de la flotación, y preferiblemente uno o más agentes colectores catiónicos convencionales pueden estar en la suspensión acuosa formada en la etapa c). Agentes colectores catiónicos convencionales preferidos son aquéllos que no contienen átomos de azufre, y los más preferidos son aquéllos que sólo contienen átomos de carbono, nitrógeno e hidrógeno y opcionalmente átomos de oxígeno. Los agentes colectores catiónicos convencionales, en forma de sus sales de adición con ácidos, pueden contener sin embargo átomo(s) de azufre, cuando el propio ácido de salificación comprende átomo(s) de azufre, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfónico o alcanosulfónico.

45

Los ejemplos de agentes colectores catiónicos convencionales que pueden estar presentes en la suspensión obtenida a partir de la etapa c) pueden incluir, pero no se limitan a aminas grasas y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, polialquilénaminas grasas y sus sales, por ejemplo, polietilénaminas, polipropilénaminas y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, amidopoliaminas grasas, y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, amidopolialquilénaminas grasas, y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, imidazolininas grasas y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, ácido N-(alquil graso)aminocarboxílico y sus sales, por ejemplo, ácido N-(alquil graso)aminopropiónico y sus sales, alquil éter aminas y alquil éter diaminas y sus sales, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario graso, compuestos de amonio cuaternario de mono(alquil graso), compuestos de amonio cuaternario de di(alquil graso), tales como los descritos en el

50

55

documento WO 2007/122148, y similares.

Una "poliamina" en el significado de la presente invención es un compuesto que comprende dos o más grupos amina, estando los grupos amina posiblemente sustituidos, es decir los dos o más grupos amina pueden ser idénticos o diferentes y ser grupos amina primaria, secundaria o terciaria.

- 5 Los ejemplos específicos de agentes colectores catiónicos convencionales que pueden estar presentes en la suspensión obtenida a partir de la etapa c) pueden incluir, sin ninguna limitación, cloruro de dicoco-dimetilamonio (CAS RN 61789-77-3), cloruro de cocodimetilbencilamonio (CAS RN 61789-71-7), cloruro de sebo-dimetilbencilamonio (CAS RN 61789-75-1), monoamina de sebo etoxilada, N-sebo-diacetato de 1,3-propanodiamina (CAS RN 68911-78-4), N,N',N'-trihidroxietil-N-sebo-propilendiamina (CAS RN 61790-85-0), N,N',N'-tri-hidroxietil-N-oleil-propilendiamina (CAS RN 103625-43-0), N,N',N'-tri-hidroxietil-N-lauril-propilendiamina (CAS RN 25725-44-4), alquil graso-imidazolina obtenida mediante condensación de dietilentriamina y ácido graso oleico (CAS RN 162774-14-3), N,N',N'-tri-hidroxietil-N-behenil-propilendiamina (CAS RN 91001-82-0), isodeciloxipropil-1,3-diaminopropano (CAS RN 72162-46-0), metilsulfato de N,N-di(sebo-carboxietil)-N-hidroxietil-N-metilamonio (CAS RN 91995-81-2), ácido N-coco- β -aminopropiónico (CAS RN 84812-94-2), ácido N-lauril- β -aminopropiónico (CAS RN 1462-54-0), ácido N-miristil- β -aminopropiónico (CAS RN 14960-08-8), sus sales de adición con ácido(s), sal de sodio del ácido N-lauril- β -aminopropiónico (CAS RN 3546-96-1), sal de trietanolamina del ácido N-lauril- β -aminopropiónico (CAS RN 14171-00-7), sal de trietanolamina del ácido N-miristil- β -aminopropiónico (CAS RN 61791-98-8), así como mezclas de dos o más de los compuestos anteriores, en todas las proporciones, y similares.

- 20 "Eteraminas" y "eterdiaminas" en el significado de la presente invención son compuestos que comprenden al menos un grupo éter y respectivamente un grupo terminal NH_2 y un grupo terminal NH_2 así como otro grupo amina primaria, secundaria o terciaria.

- 25 Si hay aditivos y/o agentes colectores convencionales en la suspensión, el agente colector de la presente invención puede estar presente en desde el 1% en peso hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 100% en peso, normalmente desde el 20% en peso hasta el 100% en peso, y ventajosamente desde el 1% en peso hasta el 99% en peso, más preferiblemente desde el 10% en peso hasta el 99% en peso, normalmente desde el 20% en peso hasta el 99% en peso en relación con la cantidad total del agente colector y los aditivos adicionales.

Etapas d) del procedimiento de la invención

- 30 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).

El gas puede introducirse 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, el gas puede introducirse mediante orificios de entrada ubicados en un dispositivo de agitación en dicho recipiente. El gas se eleva entonces naturalmente hacia arriba a través de la suspensión.

- 35 Preferiblemente, el gas en la presente invención puede ser aire.

El gas puede tener un tamaño de burbuja en la suspensión de entre 0,01 y 10 mm, preferiblemente de entre 0,05 y 5 mm y lo más preferiblemente de entre 0,1 y 2 mm.

La velocidad de flujo de gas en la etapa d) puede ajustarse, por ejemplo, entre 0,1 y 30 dm^3/min , preferiblemente entre 1 y 10 dm^3/min y más preferiblemente entre 3 y 7 dm^3/min en una célula de flotación de 4 dm^3 .

- 40 Según una realización preferida de la invención, la etapa d) puede implementar una célula de agitación y/o una columna de flotación y/o un dispositivo de flotación neumático y/o un dispositivo de flotación que presenta una inyección de gas.

- 45 Según una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa en la etapa d) puede tener una temperatura de entre 5 y 90°C, preferiblemente entre 10 y 70°C, más preferiblemente de entre 20 y 50°C y lo más preferiblemente entre 25 y 40°C.

La etapa d) puede realizarse preferiblemente con agitación. Además, la etapa d) puede ser continua o discontinua.

Según una realización preferida, la etapa d) se realiza hasta que no se forma ni puede observarse visualmente más espuma o hasta que no pueden recogerse más impurezas en la espuma.

Etapa e) del procedimiento de la invención

La etapa e) del procedimiento de la invención se refiere a la recuperación del producto que contiene pigmento blanco mediante la retirada de la fase que porta pigmento blanco de la suspensión acuosa obtenida después de la etapa d).

- 5 El procedimiento de la invención comprende al menos una etapa de flotación indirecta. En contraposición a la flotación convencional, en la que los pigmentos blancos deseables se hacen flotar directamente y se recogen de la espuma producida, la flotación inversa o indirecta tiene como objetivo hacer que las impurezas indeseables preferentemente floten y se retiren, dejando una suspensión que se ha concentrado en los pigmentos blancos deseables. Según la presente invención, el procedimiento de la invención conduce a la formación de una espuma
10 que contiene las impurezas y una fase que porta pigmento blanco con el producto que contiene pigmento blanco. Las impurezas hidrofobizadas migran a la superficie de la suspensión y se concentran en una espuma sobrenadante o espuma en la superficie. Esta espuma puede recogerse retirándola de la superficie, usando, por ejemplo, un raspador, o simplemente permitiendo un desbordamiento de la espuma, y haciendo pasar la espuma a un contenedor de recogida independiente. Después de recoger la espuma, quedará la fase que porta pigmento blanco
15 que contiene el producto que contiene pigmento blanco que no flota. El producto que contiene pigmento blanco que queda en la suspensión acuosa puede recogerse mediante filtración para retirar la fase acuosa, mediante decantación o mediante otros medios empleados comúnmente en la técnica para separar líquidos de sólidos.

El producto que contiene pigmento blanco recogido puede someterse a una o más etapas de flotación por espuma adicionales, según la invención o según métodos de flotación por espuma de la técnica anterior.

- 20 Según una realización preferida, la fase que porta pigmento blanco obtenida a partir de la etapa e) pueden triturarse antes y/o después de la etapa e).

- La etapa de trituración puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, usando, por ejemplo, un molino de bolas, un molino de martillos, un molino de barras, un molino vibratorio, una trituradora de cilindros, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de desgaste por rozamiento, un molino de espigas, un molino de martillos. Sin embargo, puede usarse cualquier otro dispositivo que
25 pueda triturar el producto que contiene pigmento blanco recuperado durante la etapa e) del método.

La etapa e) del procedimiento de la invención puede estar seguida por al menos una etapa de trituración o clasificación, por ejemplo, mediante trituración en húmedo y tamizado para lograr una suspensión espesa de producto triturado fino y/o al menos otra etapa de tratamiento.

- 30 Las impurezas hidrofobizadas obtenidas mediante el procedimiento de la invención y, preferiblemente los silicatos hidrofobizados que están contenidos en la espuma pueden recogerse tal como se expuso ya anteriormente. En una realización preferida de la invención, las impurezas hidrofobizadas pueden comprender silicatos que tienen un color blanco como, por ejemplo, wollastonita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, montmorillonita, talco, tierra de diatomeas o sepiolita. Más preferiblemente, la impureza hidrofobizada consiste en silicatos que tienen un color blanco y más preferiblemente la impureza consiste en sólo un silicato de color blanco. Por ejemplo, la impureza
35 puede consistir sólo en wollastonita o caolín o arcilla caolinítica o arcilla caolinítica calcinada o montmorillonita o talco o tierra de diatomeas o sepiolita. Estas impurezas obtenidas y separadas de los pigmentos blancos según el método de flotación de la invención pueden procesarse adicionalmente y usarse en aplicaciones adecuadas. Las impurezas que contienen sólo silicatos de color blanco y, preferiblemente que contienen sólo un silicato de color blanco obtenido mediante el procedimiento de la invención pueden usarse del mismo modo que el producto que
40 contiene pigmento blanco, por ejemplo, en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimientos, hormigón, cemento, cosméticos, tratamiento de agua y/o agricultura.

Producto que contiene pigmento blanco obtenido mediante el procedimiento de la invención

- 45 En una realización preferida, el producto que contiene pigmento blanco obtenido mediante el procedimiento de la invención puede comprender al menos el 95% en peso pigmentos blancos, basándose en el peso seco, preferiblemente al menos el 98% en peso, más preferiblemente al menos el 99% en peso y lo más preferiblemente al menos el 99,9% en peso, basándose en el peso seco.

- El producto que contiene pigmento blanco así como la fase que porta pigmento blanco obtenidos mediante el procedimiento de la invención pueden usarse en aplicaciones de papel, plásticos, pintura, recubrimientos, hormigón, cemento, cosméticos, tratamiento de agua y/o agricultura. Preferiblemente, el producto que contiene pigmento blanco puede usarse en un procedimiento final por vía húmeda de una máquina de papel, en aplicaciones de papel para cigarrillos, cartón y/o recubrimiento, o como soporte para huecograbado y/o impresión offset y/o por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta continuo y/o flexografía y/o electrofotografía y/o superficies de decoración.

Cuando se usa el término “que comprende” en la presente descripción y las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, se considera que el término “que consiste en” es una realización preferida del término “que se compone de”. Si a continuación en el presente documento se define un grupo que comprende al menos un determinado número de realizaciones, esto ha de entenderse como que da a conocer un grupo que consiste preferiblemente sólo en estas realizaciones.

Cuando se usa un artículo indefinido o definido al hacer referencia a un sustantivo singular, por ejemplo, “un(o)”, “una” o “el/la”, éste incluye el plural de ese sustantivo a menos que se establezca específicamente de otro modo.

Términos como “que puede obtenerse” o “que puede definirse” y “obtenido” o “definido” se usan de manera intercambiable. Esto significa, por ejemplo, que, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término “obtenido” no pretende indicar que, por ejemplo, una realización debe obtenerse mediante, por ejemplo, la secuencia de la etapas que siguen al término “obtenido” aunque un entendimiento tan limitado está siempre incluido por los términos “obtenido” o “definido” como realización preferida.

El alcance e interés de la invención se entenderán mejor basándose en los siguientes ejemplos que pretenden ilustrar determinadas realizaciones de la invención y no son limitativos.

Ejemplos

1. Métodos de medición

Medición del pH

Se midió el pH a 25°C usando un pHmetro Seven Easy de Mettler Toledo y un electrodo de pH InLab® Expert Pro de Mettler Toledo. Se realizó en primer lugar una calibración de tres puntos (según el método de segmentos) del instrumento usando disoluciones tampón disponibles comercialmente que tenían valores de pH de 4, 7 y 10 a 20°C (de Aldrich). Los valores de pH notificados eran los valores de punto final detectados por el instrumento (el punto final era cuando la señal medida difería en menos de 0,1 mV del promedio a lo largo de los últimos 6 segundos).

Distribución del tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro < X) y mediana del diámetro de grano en peso (d_{50}) de material particulado usando Sedigraph™ 5120

Se determinaron la mediana del diámetro de grano en peso y la distribución másica del diámetro de grano de un material particulado mediante el método de sedimentación, es decir un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. Se realizó la medición con un instrumento Sedigraph™ 5120.

El método y el instrumento se conocen por el experto y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. Se llevó a cabo la medición en una disolución acuosa del 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Se dispersaron las muestras usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

Mediana del diámetro de grano d_{50} de material particulado usando el aparato Mastersizer 2000 de Malvern

Se determinó la mediana del diámetro de grano, d_{50} usando un sistema de difracción láser Mastersizer 2000 de Malvern, con un RI definido de 1,57 e iRI de 0,005, software de aplicación de Malvern 5.60. Se realizó la medición con una dispersión acuosa. Se dispersaron las muestras usando un agitador de alta velocidad. A este respecto, los valores de d_{50} definen los diámetros a los que el 50% en vol. de las partículas medidas tienen un diámetro menor que el valor de d_{50} , respectivamente.

Sólidos en peso (% en peso) de un material en suspensión

Se determinaron los sólidos en peso dividiendo el peso del material sólido entre el peso total de la suspensión acuosa. Se determina el peso del material sólido pesando el material sólido obtenido mediante la evaporación de la fase acuosa de la suspensión y el secado del material obtenido hasta peso constante.

Medición de la superficie específica (BET)

Se determinó el área de superficie específica (en m^2/g) del pigmento blanco o de las impurezas usando nitrógeno y el método BET, que lo conoce bien el experto (norma ISO 9277:1995). Entonces se obtuvo el área de superficie total (en m^2) del pigmento blanco o de las impurezas mediante la multiplicación del área de superficie específica y la masa (en g) del pigmento blanco o de las impurezas. El método y el instrumento se conocen por el experto y se usan comúnmente para determinar la superficie específica de los pigmentos blancos o de las impurezas.

Determinación de la fracción de carbono (% en peso)

- 5 Se disuelven 10 g del material que contiene pigmento blanco e impurezas o del producto que contiene pigmento blanco en 150 g de una disolución acuosa de ácido clorhídrico con un contenido de componente activo del 10% con calentamiento a entre 95 y 100°C. Tras la disolución completa, se permite que se enfríe la disolución hasta temperatura ambiente y, después de eso, se filtra y se lava sobre un filtro de membrana de 0,2 µm. Entonces se seca el material recogido, incluyendo el filtro, en un horno a 105°C hasta peso constante. Entonces se permite que se enfríe el material así secado ("material insoluble") hasta temperatura ambiente y se pesa, corrigiendo el peso restando el peso del filtro (más adelante en el presente documento el "peso insoluble"). Se resta este valor de peso insoluble de los 10 g, y entonces se multiplica la cifra resultante por el 100% y se divide entre 10 g, para dar la fracción de carbonato. La fracción de carbonato es una medida de la cantidad de impurezas en el material que contiene pigmento blanco e impurezas o del producto que contiene pigmento blanco.

Medición del brillo

- 15 Se trituran las muestras del procedimiento de flotación o bien en seco o bien en húmedo hasta una fineza de producto definida (por ejemplo $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ o $d_{50} = 0,7 \mu\text{m}$). Si se trituran en húmedo las muestras, se secan mediante el uso de microondas. Se prepararon los polvos secos obtenidos en una prensa de polvo para obtener una superficie plana y se mide el brillo Tappi (brillo R457 ISO) según la norma ISO 2469 y el índice de amarillo según la norma DIN 6167 usando un instrumento ELREPHO 3000 de la empresa Datacolor. Se proporcionan los resultados para el brillo Tappi como un porcentaje en comparación con un patrón de calibración. Se calcula el índice de amarillo a partir de los valores de reflexión ($R_i = (R_x - R_z)/R_y$).

20 2. Pigmentos blancos y agentes colectores

En los siguientes ejemplos, las impurezas identificadas tienen la siguiente fórmula química correspondiente:

Tabla 1: Impurezas y las formulas químicas correspondientes

Nombre de las impurezas	Fórmula química
Silicatos (lista no exhaustiva)	
Cuarzo	SiO_2
Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
Biotita	$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
Clorita	$\text{Na}_{0,5}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_7\text{AlO}_{18}(\text{OH})_{12} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$
Plagioclasa	$(\text{Na},\text{Ca})[(\text{Si},\text{Al})\text{AlSi}_2\text{O}_8]$
Ortoclasa	KAlSi_3O_8
Montmorillonita	$\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Anfíbol	$\text{NaCa}_2\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}[(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}]$
Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Compuestos distintos de silicatos (lista no exhaustiva)	
Grafito	C
Pirita	FeS_2
Magnetita	Fe_3O_4

En los siguientes ejemplos, los agentes colectores identificados tienen la siguiente fórmula química correspondiente:

Reactivo PX 5274 (de la invención)

N,N',N'-tri-hidroxietil-N-sebo-propilendiamina (CAS RN 61790-85-0)

Reactivo PX 5275 (de la invención)

- 5 Mezcla de N,N',N'-tri-hidroxietil-N-sebo-propilendiamina (CAS RN 61790-85-0) y aceite de colza, N-(3-(dimetil-amino)-propil)amida, (CAS RN 85408-42-0) en una razón en peso 50/50

Reactivo PX 5276 (de la invención)

Mezcla de N,N',N'-tri-hidroxietil-N-sebo-propilendiamina (CAS RN 61790-85-0) y terpineol en una razón en peso 90/10

- 10 Reactivo Lupromin FP 18 AS (comparativo)

Esterquat polimérico disponible comercialmente de BASF

3. Ejemplos

- 15 Se realizaron todos los ensayos de flotación por espuma a temperatura ambiente ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) en una célula de flotación de laboratorio Outotec, equipada con un agitador de gasificación cónico con agitación de 1600 rpm con el uso de una célula de vidrio de 4 dm^3 de capacidad. El contenido en sólidos de la suspensión acuosa de material que contiene pigmento blanco e impurezas añadida a la máquina de flotación era del 33% en peso seco, procediendo dicho material que contiene pigmento blanco e impurezas de depósitos de rocas de mármol sedimentarias con diferentes orígenes, ejecutándose ya un procedimiento de flotación. El agua usada era agua corriente original de cada procedimiento de flotación local.

- 20 Se proporcionó el 80% de una dosificación puesta en práctica típica del agente de flotación al comienzo del ensayo y se mezcló en el plazo de 2 min de tiempo de acondicionamiento. Se añadió una segunda dosificación dependiendo del producto de espuma logrado y las impurezas observadas visualmente en la célula.

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 $3 \text{ dm}^3/\text{min}$.

- 25 Se separó de la suspensión la espuma creada en la superficie de la suspensión mediante desbordamiento y retirada hasta que no pudo recogerse más espuma, y se deshidrataron tanto la suspensión restante como la espuma recogida y se secaron para formar dos concentrados para los análisis de calidad y balance de masas como la determinación de la fracción de carbono.

Los ejemplos comparativos se marcan con una "C" después del número de ejemplo.

- 30 **Ejemplos 1 a 3**

Para los ejemplos 1 a 3, se selecciona un material que contiene pigmento blanco e impurezas del depósito de mármol de Gummern en Austria. El material contiene el 3,21% en peso de impurezas determinadas mediante la determinación de la fracción de carbono. Se aplasta el material y se tritura previamente hasta una mediana del tamaño de trituración d_{50} de $20 \mu\text{m}$. Se trata el material según el procedimiento mencionado anteriormente. En la siguiente tabla 2, se resumen los datos de prueba.

Tabla 2: Ejemplos 1 a 3

Datos de flotación			Producto que contiene pigmento blanco		
N.º de prueba	Agente colector	Cantidad de agente colector [ppm]	Impurezas [% en peso]	Brillo Tappi	Índice de amarillo
1	PX 5274	500	0,21	93,7	2,5

Datos de flotación			Producto que contiene pigmento blanco		
N.º de prueba	Agente colector	Cantidad de agente colector [ppm]	Impurezas [% en peso]	Brillo Tappi	Índice de amarillo
2	PX 5275	500	0,12	93,5	2,6
3	PX 5276	300	0,44	92,1	2,6

Tal como puede observarse a partir de los ejemplos 1 a 3, el procedimiento de la invención para fabricar productos que contienen pigmento blanco muestra buenos resultados (baja cantidad de impurezas en el producto que contiene pigmento blanco, altos valores para brillo Tappi y bajos valores para índice de amarillo) incluso a bajas cantidades de agente colector (ejemplo 3: 300 ppm) dentro de la suspensión acuosa.

Ejemplos 4 a 7

Para los ejemplos 4 a 7, se seleccionó un material que contiene pigmento blanco e impurezas de Estiria en el que el pigmento blanco era mármol y las impurezas eran minerales de silicato. El material contiene el 0,74% en peso de impurezas determinadas mediante la determinación de la fracción de carbono. El material que contiene pigmento blanco e impurezas tenía una baja cantidad de minerales de silicato en la alimentación. Se aplastó el material y se trituroó previamente hasta una mediana del tamaño de trituración d_{50} de 11 μm . Se trató el material según el procedimiento mencionado anteriormente. En la siguiente tabla 3, se resumen los datos de prueba.

Tabla 3: Ejemplos 4 a 7

Datos de flotación			Producto que contiene pigmento blanco		
N.º de prueba	Agente colector	Cantidad de agente colector [ppm]	Impurezas [% en peso]	Brillo Tappi	Índice de amarillo
4	PX 5274	400	0,09	94,5	1,5
5	PX 5275	400	0,10	93,9	2,0
6C	Lupromin 18AS	450	0,21	93,9	1,9
7C	PX Lupromin 18AS	400	0,30	92,3	1,9

Los resultados muestran claramente que el procedimiento de la invención para fabricar productos que contienen pigmento blanco (ejemplos 4 y 5) es ventajoso en comparación con procedimientos de flotación de la técnica anterior (ejemplos 6C y 7C). La cantidad de impurezas en los productos que contienen pigmento blanco obtenidos mediante el procedimiento de la invención es mucho menor que la cantidad de impurezas en los productos que contienen pigmento blanco obtenidos mediante un procedimiento comparativo. Este buen resultado puede lograrse incluso si la cantidad de agente colector en el procedimiento de la invención es de aproximadamente el 12% menor que la cantidad de agente colector en el procedimiento comparativo.

Ejemplos 8 a 11

Para los ejemplos 8 a 11, se seleccionó un material que contiene pigmento blanco e impurezas de un depósito sueco, en el que el pigmento blanco era mármol y las impurezas eran minerales de silicato. El material contiene el 0,74% en peso de impurezas determinadas mediante la determinación de la fracción de carbono. El material que contiene pigmento blanco e impurezas tenía una alta cantidad de minerales de silicato en la alimentación. Se aplastó el material y se trituroó previamente hasta una mediana del tamaño de trituración d_{50} de 35 μm . Se trató el material según el procedimiento mencionado anteriormente. En la siguiente tabla 4, se resumen los datos de prueba.

Tabla 4: Ejemplos 8 a 11

Datos de flotación			Producto que contiene pigmento blanco		
N.º de prueba	Agente colector	Cantidad de agente colector [ppm]	Impurezas [% en peso]	Brillo Tappi	Índice de amarillo
8	PX 5274	400	0,09	94,5	1,5
9	PX 5275	400	0,10	93,9	2,0
10C	Lupromin 18AS	450	0,21	93,9	1,9
11C	PX Lupromin 18AS	400	0,30	92,3	1,9

Los resultados muestran claramente que el procedimiento de la invención para fabricar productos que contienen pigmento blanco (ejemplos 8 y 9) es ventajoso en comparación con procedimientos de flotación de la técnica anterior (ejemplos 10C y 11C). La cantidad de impurezas en los productos que contienen pigmento blanco obtenidos mediante el procedimiento de la invención es mucho menor que la cantidad de impurezas en los productos que contienen pigmento blanco obtenidos mediante un procedimiento comparativo. Este buen resultado puede lograrse incluso si la cantidad de agente colector en el procedimiento de la invención es aproximadamente el 12% menor que la cantidad de agente colector en el procedimiento comparativo.

Ejemplos 12 a 14

Para los ejemplos 12 a 14, se seleccionó un material que contiene pigmento blanco e impurezas de un depósito español, en el que el pigmento blanco era mármol y las impurezas eran minerales de silicato. El material contiene el 0,34% en peso de impurezas determinadas mediante la determinación de la fracción de carbono. El material que contiene pigmento blanco e impurezas tenía una baja cantidad de minerales de silicato en la alimentación. Se aplastó el material y se trituró previamente hasta una mediana del tamaño de trituración d_{50} de 15 μm . Se trató el material según el procedimiento mencionado anteriormente. En la siguiente tabla 5, se resumen los datos de prueba.

Tabla 5: Ejemplos 12 a 14

Datos de flotación			Producto que contiene pigmento blanco		
N.º de prueba	Agente colector	Cantidad de agente colector [ppm]	Impurezas [% en peso]	Brillo Tappi	Índice de amarillo
12C	Lupromin 18AS	100	0,04	93,2	3,0
13	PX 5274	100	0,03	94,4	2,4
14	PX 5275	100	0,03	93,8	2,6

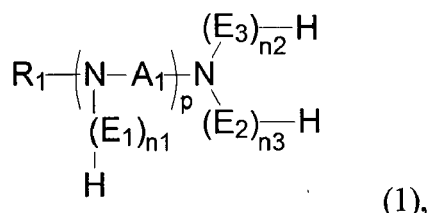
Los resultados muestran claramente que el procedimiento de la invención para fabricar productos que contienen pigmento blanco (ejemplos 13 y 14) es ventajoso en comparación con procedimientos de flotación de la técnica anterior (ejemplo 12C). La cantidad de impurezas en los productos que contienen pigmento blanco obtenidos mediante el procedimiento de la invención es comparable a la cantidad de impurezas en el producto que contiene pigmento blanco obtenido mediante un procedimiento comparativo si la cantidad de agentes colectores en ambos procedimientos es igual (100 ppm). Sin embargo, el brillo Tappi del producto que contiene pigmento blanco obtenido mediante el procedimiento de la invención es superior al brillo Tappi del producto que contiene pigmento blanco obtenido mediante el procedimiento comparativo. Además, el índice de amarillo del producto que contiene pigmento blanco obtenido mediante el procedimiento de la invención es mucho menor que el índice de amarillo del producto que contiene pigmento blanco obtenido mediante el procedimiento comparativo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar productos que contienen pigmento blanco, caracterizado porque dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar al menos un material que contiene pigmento blanco e impurezas

5 b) proporcionar al menos un agente colector seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1)



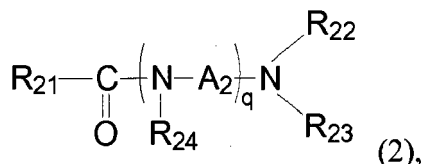
en la que

R₁ representa un grupo hidrocarbonado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono,

10 A₁ representa un grupo alquileo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, E₁, E₂ y E₃ son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos óxido de alquileo que contienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono, n₁, n₂ y n₃, son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 1 hasta 20,

p es 1, 2, 3 ó 4,

y compuestos de fórmula (2)



15

en la que

R₂₁ representa un grupo hidrocarbonado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono,

R₂₂ y R₂₃ son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos hidrocarbonados que contienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono,

20 R₂₄ representa hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, A₂ representa un grupo alquileo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, y

q es 1, 2, 3 ó 4

y mezclas de compuestos (1) y (2)

25 c) mezclar dicho material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) y dicho agente colector de la etapa b) en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa

d) hacer pasar gas a través de la suspensión formada en la etapa c)

e) recuperar el producto que contiene pigmento blanco retirando la fase que porta pigmento blanco de la suspensión acuosa obtenida después de la etapa d).

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento implica una etapa de flotación indirecta que conduce a la formación de una espuma que contiene las impurezas y una fase que porta pigmento blanco con el

producto que contiene pigmento blanco.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pigmento blanco es un pigmento mineral blanco, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en carbonato de calcio natural o carbonato de calcio triturado, material mineral que contiene carbonato de calcio, dolomía, barita, óxido de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los anteriores.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pigmento mineral blanco es un carbonato de metal alcalinotérreo, preferiblemente un carbonato de calcio y lo más preferiblemente carbonato de calcio triturado (GCC).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que contiene pigmento blanco comprende impurezas seleccionadas del grupo que consiste en sulfuros de hierro, óxidos de hierro, grafito, silicatos y mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el silicato se selecciona del grupo que consiste en cuarzo, una mica, una anfibolita, un feldespato, un mineral de arcilla y mezclas de los mismos y preferiblemente es cuarzo.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el silicato es un silicato de color blanco seleccionado del grupo que consiste en wollastonita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, montmorillonita, talco, tierra de diatomeas, sepiolita y mezclas de los mismos.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de pigmento blanco en el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) es de desde el 0,1 hasta el 99,9% en peso, basándose en el peso seco, preferiblemente desde el 30 hasta el 99,7% en peso, más preferiblemente desde el 60 hasta el 99,3% en peso y lo más preferiblemente desde el 80 hasta el 99% en peso, basándose en el peso seco.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de pigmento blanco: impurezas en el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) es de desde 0,1:99,9 hasta 99,9:0,1, basándose en el peso seco, preferiblemente desde 30:70 hasta 99,7:0,3, más preferiblemente desde 60:40 hasta 99,3:0,7, y lo más preferiblemente desde 80:20 hasta 99:1, basándose en el peso seco.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a) tiene una mediana del diámetro de grano en peso en el intervalo de desde 1 hasta 1000 μm , preferiblemente de desde 3 hasta 700 μm , más preferiblemente de desde 5 hasta 500 μm y lo más preferiblemente de desde 10 hasta 80 μm o desde 100 hasta 400 μm .
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de fórmula (1) presenta al menos una de las siguientes características:
 R_1 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene desde 6 hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente desde 8 hasta 26, más preferiblemente desde 12 hasta 22 átomos de carbono,
que contiene opcionalmente una o más insaturaciones, en forma de doble(s) y/o triple(s) enlace(s),
 A_1 representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, más preferiblemente 2, 3 ó 4 átomos de carbono, E_1 , E_2 y E_3 son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupo óxido de etileno (OE), grupo óxido de propileno (OP) y grupo óxido de butileno (OB), preferiblemente entre grupo OE y grupo OP, más preferiblemente cada uno de E_1 , E_2 y E_3 representa un grupo OE,
 n_1 , n_2 y n_3 , son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de un número entero cuyo valor es de desde 1 hasta 20, preferiblemente desde 1 hasta 10, y la suma $n_1 + n_2 + n_3$ oscila entre 3 y 9,
 p es 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 1 ó 2, y más preferiblemente p es 1.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de fórmula (2) presenta al menos una de las siguientes características:
 R_{22} y R_{23} son idénticos o diferentes entre sí, cada uno elegido independientemente de entre grupos hidrocarbonados que contienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 4 átomos de carbono, y más preferiblemente se eligen de entre metilo, etilo, propilo y butilo,

R₂₄ representa hidrógeno,

A₂ representa un grupo alquileo que tiene 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, y preferiblemente A₂ es etileno o propileno, y más preferiblemente propileno,

q es 1 ó 2, y preferiblemente 1.

- 5 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente colector de la etapa b) consiste en uno o más compuestos de fórmula (1) o consiste en uno o más compuestos de fórmula (2).
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) tiene un pH de desde 7 hasta 12, preferiblemente desde 7,5 hasta 11 y más preferiblemente desde 8,5 hasta 9,5.
- 10 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de recogida se añade en la etapa c) en una cantidad de desde 5 hasta 5000 ppm, basándose en el peso seco total del material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a), preferiblemente en una cantidad de desde 20 hasta 2000 ppm, más preferiblemente en una cantidad de desde 30 hasta 1000 ppm y lo más preferiblemente en una cantidad de desde 50 hasta 800 ppm, basándose en el peso seco total de dicho material que contiene pigmento blanco e impurezas de la etapa a).
- 15 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) tiene un contenido en sólidos de entre el 5 y el 80% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente de entre el 10 y el 70% en peso, más preferiblemente de entre el 20 y el 60% en peso y lo más preferiblemente de entre el 25 y el 55% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión.
- 20 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de recogida está presente en la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente desde el 0,05 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 3,0% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,2 hasta el 2,0% en peso, basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión.
- 25 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden uno o más aditivos a la suspensión acuosa antes de, durante o después de la etapa c), en el que los aditivos se seleccionan del grupo que comprende agentes de ajuste del pH, disolventes, depresores, polielectrolitos, agentes espumantes y agentes colectores distintos de los agentes colectores según la fórmula (1) o la fórmula (2).
- 30 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) se tritura durante y/o después de la etapa c).
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas en la etapa d) es aire.
21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión en la etapa d) tiene una temperatura de entre 5 y 90°C, preferiblemente entre 10 y 70°C, más preferiblemente entre 20 y 50°C y lo más preferiblemente entre 25 y 40°C.
- 35 22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase que porta pigmento blanco obtenida a partir de la etapa e) se dispersa y/o se tritura antes y/o después de la etapa e) y preferiblemente se dispersa y/o se tritura en presencia de al menos un agente de dispersión y/o al menos un agente adyuvante de la trituración.