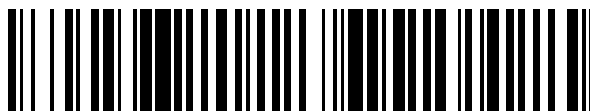


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 801 750**

51 Int. Cl.:

<b>C09C 1/40</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/42</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/02</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/00</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/67</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/69</b>	(2006.01)
<b>D21H 19/38</b>	(2006.01)
<b>D21H 19/40</b>	(2006.01)
<b>D21H 21/28</b>	(2006.01)
<b>D21H 17/68</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2017 PCT/EP2017/053182**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017 WO17140630**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2017 E 17703784 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3417013**

54 Título: **Proceso para fabricar productos que contienen pigmentos blancos**

30 Prioridad:

**16.02.2016 EP 16156003**  
**23.02.2016 US 201662298485 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.01.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SÖTEMANN, JÖRG y**  
**MAIER, JÖRG ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 801 750 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

Proceso para fabricar productos que contienen pigmentos blancos

La presente invención se refiere a un proceso para fabricar productos que contienen pigmentos blancos y, más en concreto, se refiere al campo de las tecnologías puestas en marcha para separar los pigmentos blancos y las impurezas mediante la flotación por espuma para la fabricación de productos que contienen pigmentos blancos.

Los pigmentos son conocidos, en general, como materiales que cambian el color de la luz reflejada o transmitida como resultado de una absorción selectiva de longitudes de onda. Este proceso físico se diferencia de la fluorescencia, la fosforescencia y otras formas de luminiscencia, en las que un material emite luz. Los pigmentos se emplean para colorear, por ejemplo, pinturas, tintas, plásticos, tejidos, cosméticos, alimentos y otros materiales. La mayoría de los pigmentos usados son colorantes secos, habitualmente triturados para obtener un polvo fino.

Los pigmentos blancos tienen una posición especial en el campo de los pigmentos debido a su importancia industrial. Por ejemplo, en la industria del papel en Europa se usan más de 10 millones de toneladas anuales de pigmentos blancos. Los pigmentos blancos también se emplean en pinturas y revestimientos. En especial, cuando se fabrican pinturas de dispersión, los pigmentos blancos son el color base del sistema de tintado.

Los pigmentos blancos naturales habitualmente se obtienen por minería. Sin embargo, en general, estos pigmentos blancos contienen impurezas que inducen la descoloración, tal como, por ejemplo, la aparición de tonos grises o amarillos. Además, estas impurezas pueden afectar a las propiedades de los pigmentos blancos y, por tanto, provocan desventajas significativas en su uso. Una alta cantidad de impurezas, tales como, por ejemplo, silicatos, dentro de los pigmentos blancos puede aumentar las propiedades abrasivas. Por tanto, las impurezas y los pigmentos blancos deben separarse para obtener un producto que contiene un pigmento blanco que no esté contaminado por impurezas, o que esté solo marginalmente contaminado por impurezas.

En la técnica anterior se conoce la separación de las impurezas de los minerales blancos mediante una separación fisicoquímica. El proceso de separación fisicoquímica implica, en primer lugar, triturar la roca metamórfica o sedimentaria, y después someter al material que contiene el pigmento blanco y las impurezas resultante a una flotación por espuma convencional en un entorno acuoso. La flotación por espuma convencional es un método muy versátil conocido en la técnica anterior para la separación fisicoquímica de partículas basándose en las diferencias en la capacidad de las burbujas de gas para adherirse selectivamente a superficies específicas en una suspensión acuosa que contiene el material que contiene el pigmento blanco y las impurezas. Entonces, los pigmentos blancos con burbujas de aire unidas son transportados hasta la superficie y son retirados, mientras que las impurezas que están completamente empapadas se quedan en la fase líquida.

Tal como se indicó anteriormente, la base de la flotación por espuma convencional es la diferencia en la humectabilidad de los pigmentos blancos y las impurezas. Los pigmentos blancos pueden ser hidrófobos en su estado natural, pero, en general, la hidrofobicidad se induce mediante tratamientos químicos. Los tratamientos químicos que hacen que una superficie sea hidrófoba fundamentalmente son métodos para revestir 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 emplean tratamientos químicos, tales como agente recolectores, para hacer que la superficie de los pigmentos blancos sea hidrófoba para separar estas partículas mediante burbujeo de gas. Estos agente recolectores son adsorbidos sobre la superficie de los pigmentos blancos y, por tanto, modifican las propiedades de los pigmentos. Sin embargo, esta modificación puede ser indeseable en el posterior uso de los pigmentos blancos en aplicaciones de papel, plásticos, pinturas, revestimientos, cementos, cosméticos, tratamiento de aguas, alimentos, productos farmacéuticos, tintas y/o aplicaciones agrícolas, en los que preferiblemente se emplea el producto que contiene el pigmento blanco en un proceso de acabado en húmedo de una máquina de fabricación de papel, en papel para cigarrillos, cartón y/o aplicaciones de revestimientos, o como soporte para la impresión por rotograbado y/u offset y/o la impresión por inyección de tinta y/o la impresión por inyección de tinta continua y/o la flexografía y/o la electrofotografía y/o de superficies decorativas. Además, la flotación directa de los pigmentos blancos deseados no resulta ventajosa debido a razones de calidad y económicas.

Como alternativa, se puede considerar usar la flotación por espuma inversa/indirecta para separar los pigmentos blancos y las impurezas. Por contraste con 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 que las impurezas indeseables floten preferentemente y se retiren, dejando una suspensión que está más concentrada con respecto a los pigmentos blancos deseados. Además, durante la flotación inversa se usan agentes recolectores que provocan que las impurezas sean hidrófobas.

Los correspondientes métodos que emplean agentes recolectores en la flotación por espuma inversa son conocidos, y una clase de agentes recolectores son los esterquats.

El documento US 3.990.966 se refiere a un proceso en húmedo para purificar mena de calcita mediante la trituración y la formación de una suspensión de mena de calcita, la separación de dichas impurezas de la suspensión de calcita

- 5 mediante flotación de las impurezas en su interior en presencia de un agente de flotación, la clasificación de la suspensión de calcita resultante, la sedimentación de la calcita clasificada en un espesante, y el secado del producto. Como agente de flotación se usa un tensioactivo catiónico seleccionado del grupo que consiste en (a) 1-hidroxiethyl-2-heptadecenilgloxalidina, (b) 1-hidroxiethyl-2-alkylimidazolinas, y (c) derivados salinos de dicha imidazolina, en los que la porción de alquilo de la imidazolina es la porción de alquilo de un ácido graso con una longitud que hace que dicho tensioactivo sea líquido.
- 10 El documento CA 1 187 212 se refiere a un proceso para purificar una mena de carbonato que contiene silicatos mediante flotación, en el que la mena se somete a una trituración para conseguir una finura suficiente para que libere las impurezas. El recolector es un reactivo catiónico seleccionado del grupo que consiste en las siguientes aminas cuaternarias: a) dimetilalquilo con 8 a 16 átomos de carbono en los radicales alquilo, y dichos radicales alquilos están saturados o insaturados y son alifáticos, normales o ramificados; b) dimetilalquilbencilo con 10 a 22 átomos de carbono en el radical alquilo que es alifático normal; c) bis-imidazolina que contiene de 12 a 18 átomos de carbono en los radicales alquilo que normalmente están saturados o insaturados y son alifáticos; d) sales derivadas de las aminas cuaternarias a), b) y c).
- 15 El documento WO 2008/084391 A1 se refiere a un proceso para la purificación de minerales que comprenden carbonato de calcio, que comprende al menos una etapa de flotación, que se caracteriza por que esta etapa utiliza al menos un compuesto de metosulfato de imidazolina cuaternario como agente recolector.
- 20 El documento WO 2008/089906 A1 se refiere a un proceso para la flotación de menas o minerales no sulfídicos, en el que las menas o minerales brutos triturados se mezclan con agua y un recolector para formar una suspensión. Se introduce aire en la suspensión en presencia de un sistema de reactivo y una espuma flotada que contiene dicha mena o mineral no sulfídico formada junto con un residuo de flotación que comprende la ganga, en el que la mejora comprende usar como recolector esterquats poliméricos, que pueden obtenerse haciendo reaccionar alcanolaminas con una mezcla de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos, y cuaternizar los ésteres resultantes de una manera conocida, opcionalmente después de una alcoxilación.
- 25 El documento WO 2011/147855 A2 se refiere al uso de un producto de éster cuaternario polimérico como recolector en un proceso de flotación por espuma, a un método para la flotación por espuma que utiliza el éster cuaternario polimérico, al propio éster cuaternario polimérico, y a métodos para la producción del éster cuaternario polimérico.
- 30 El documento WO2010/051895 A1 se refiere al uso de una composición de A) al menos un compuesto de amoniaco cuaternario que comprende al menos un radical orgánico unido al átomo de nitrógeno del amoniaco y que comprende opcionalmente heteroátomos y que tiene de 1 a 36 átomos de carbono, y B) al menos un éster de alcoxilato de amina de fórmula (1), o una de sus sales, en los que A y B son, independientemente entre sí, un radical C2- a C5-alkileno R1, un radical C8- a C24-alkilo o alquenilo R2, R3, R4 independientemente entre sí, H, o un radical C8- a C24-acilo, con la condición de que al menos uno de los radicales R2, R3 o R4 es un radical C8- a C24-acilo, y x, y e z, independientemente entre sí, son un número entero de 0 a 50, con la condición de que  $x + y + z$  sea un número entero de 1 a 100, en cantidades de 10 a 5 000 g/tonelada de mena como recolector en la flotación de silicatos.
- 35 El documento EP 2 659 028 A1 se refiere al uso de un producto que puede obtenerse mediante la reacción de un ácido graso, o una mezcla de ácidos, que tiene la fórmula R1COOH (I); y un ácido dicarboxílico, o uno de sus derivados, que tiene la fórmula (IIa) o (IIb) con una amina grasa alcoxilada que tiene la fórmula (III), o uno de sus derivados parcial o totalmente cuaternizados; y opcionalmente, a dicha reacción entre el ácido graso, el ácido dicarboxílico y la amina grasa alcoxilada le sigue otra etapa de reacción, en la que parte o todos los átomos de nitrógeno son cuaternizados mediante una reacción con un agente alquilante R5X; como inhibidor de la corrosión para superficies metálicas.
- 40 El documento US 5.720.873 se refiere a un método para limpiar una mena de carbonato de calcio que contiene impurezas de silicato, en el que se realiza un proceso de flotación por espuma en presencia de un recolector catiónico específico.
- 45 El documento AU 2167883 A se refiere a una flotación por espuma de carbón clasificado por tamaño realizada en un medio acuoso que contiene un recolector de fueloil, y un acondicionador que comprende un producto formado condensando 1 mol de una alcanolamina (I) con  $\geq 0,8$  moles de un ácido graso o un éster de ácido graso, o un derivado de ácido de dicho producto.
- 50 El documento WO 00/62937 A1 se refiere a un proceso de flotación por espuma, en el que se separan silicatos de una mena de hierro en presencia de un recolector que contiene un compuesto de amonio cuaternario específico. Este recolector tiene una alta selectividad para concentrar silicatos en el producto de espuma, mientras que se mantiene un alto rendimiento de minerales de hierro en el concentrado o concentrados del fondo.
- 55 El documento WO 97/26995 A1 se refiere al uso de los denominados ésteres cuaternarios como adyuvantes para la flotación de minerales no sulfídicos.

El documento US 4.995.965 se refiere a un proceso para purificar una mena de carbonato de calcio mediante la retirada de las impurezas de silicato de la mena mediante flotación inversa. El proceso logra unos rendimientos altos y un bajo contenido en insolubles ácidos del producto de carbonato de calcio empleando recolectores específicos.

5 El documento CN 101337204 A se refiere a compuestos de amonio bicuaternarios en la flotación de mineral de silicato, y un recolector específico que aplica un compuesto de amonio bicuaternario específico a una desilización por flotación inversa de bauxita o mineral de hierro.

El documento CN 101816981 A se refiere a un recolector de amina catiónica respetuoso con el medio ambiente específico y a un método para su uso.

10 El documento EP 1 584 674 A1 se refiere a un concentrado de esterquat adecuado para la producción de suavizantes de tejidos a temperaturas más bajas que comprende a) un compuesto de esterquat; b) un disolvente orgánico; c) agua; d) un modificador del pH.

El documento EP 1 806 392 A1 se refiere a composiciones acuosas que contienen un esterquat específico o mezclas de esterquats específicos.

15 El documento EP 1 876 224 A1 se refiere a una formulación de suavizante estable, homogénea y viscosa que contiene menos del 50% en peso de un compuesto de esterquat específico.

El documento US 2005/0189113 A1 se refiere a fluidos de tratamiento ácidos que comprenden un fluido ácido y un compuesto de amonio cuaternario que contiene éster ("esterquat") y a métodos para su uso.

20 El documento EP 2 700 680 A1 se refiere a un proceso para fabricar productos que contienen pigmentos blancos. Los productos que contienen pigmentos blancos se obtienen a partir de al menos un material que contiene un pigmento blanco e impurezas mediante flotación por espuma usando un agente recolector específico.

25 El documento US 4.606.916 se refiere a poliésteres oxalquilados cuaternarios específicos preparados a partir de aminas grasas oxalquiladas mediante una policondensación con un ácido dicarboxílico y una posterior reacción con un óxido de alquileo y un ácido carboxílico o un ácido mineral o con un agente cuaternizante, tal como cloruro de metilo. Los compuestos son adecuados para su uso como compuestos cosméticos activos, en particular para el cuidado cosmético del cabello.

El documento EP 0 035 263 A2 se refiere a suavizantes textiles específicos que son poliésteres que contienen grupos amino terciario, o sus sales, con ácido carboxílicos inferiores, por ejemplo, ácido acético o ácido glicólico, y ácidos minerales.

30 Sin embargo, los métodos de la técnica anterior para fabricar productos mediante flotación por espuma inversa tienen numerosas desventajas. El uso de dichos agentes recolectores es muy caro. Además, muchos de los agentes recolectores conocidos provocan una formación de espuma incontrolada en el proceso de flotación por espuma inverso. Además, muchos de los procesos de flotación por espuma inversos son limitados en su selectividad, es decir, una parte significativa del producto deseado flota junto con las impurezas. Además, se considera que un gran número de los agentes recolectores usados hasta la fecha son tóxicos para el agua y el medioambiente. Otra desventaja de los agentes recolectores conocidos es que se descomponen bajo las condiciones de flotación y, con ello, pierden eficacia.

35 Por tanto, es necesario un método mejorado para producir pigmentos blancos mediante flotación, y que dicho método evite o reduzca los problemas descritos anteriormente con relación a los métodos conocidos. Este método mejorado para fabricar pigmentos blancos a partir de un material que contiene un pigmento blanco e impurezas debe ser especialmente un método fácil de manejar y ecológico. Además, la eficacia debe ser satisfactoria.

40 Al menos algunos de los anteriores objetos han sido resueltos por la presente invención.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la fabricación de productos que contienen pigmentos blancos, que se caracteriza por que dicho proceso comprende las siguientes etapas:

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

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



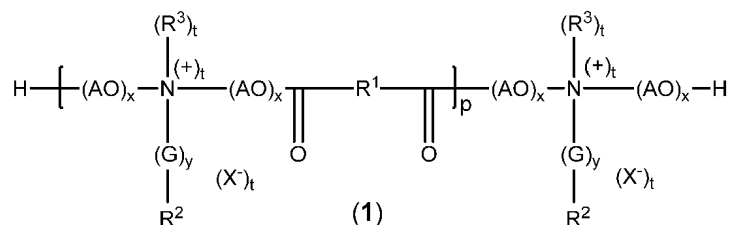
s es 1, 2 o 3;

R<sup>3</sup>, X y t son como se definió anteriormente;

N<sup>+</sup> está conectado a R<sup>2</sup> en la fórmula (1); y

(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> está conectado al átomo de nitrógeno cuaternario en la fórmula (1);

- 5 c) mezclar dicho material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) y dicho agente recolector 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 un pigmento blanco retirando la fase que porta el pigmento blanco de la suspensión acuosa obtenida después de la etapa d).
- 10 Los inventores han descubierto, de modo sorprendente, que el proceso para la fabricación de productos que contienen pigmentos blancos a partir de al menos un material que contiene un pigmento blanco e impurezas y al menos un agente recolector según la fórmula (1)



- 15 es ventajoso porque los agentes recolectores mencionados anteriormente se unen con mucha mayor eficacia a la superficie de las impurezas que a la superficie de los pigmentos blancos. Además, los agentes recolectores según la presente invención muestran una alta estabilidad y no se descomponen en cantidades críticas bajo condiciones de flotación.

- Por tanto, el proceso de flotación de la invención es muy eficaz en comparación con los procesos de la técnica anterior conocidos. Además, el proceso de flotación de la invención es muy ecológico, puesto que los agentes recolectores usados son menos tóxicos en comparación con los agentes recolectores de la técnica anterior conocidos. Los productos que contienen pigmentos blancos obtenidos mediante el proceso de la invención muestran un buen brillo y tienen un bajo índice de amarillo.
- 20

- Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso de la fase que porta el pigmento blanco obtenida mediante el proceso de la invención en aplicaciones de papel, plásticos, pinturas, revestimientos, cementos, cosméticos, tratamiento de aguas, alimentos, productos farmacéuticos, tintas y/o aplicaciones agrícolas. El producto que contiene un pigmento blanco preferiblemente se usa en un proceso de acabado en húmedo de una máquina de fabricación de papel, en papel para cigarrillos, cartón y/o aplicaciones de revestimientos, o como soporte para la impresión por rotograbado y/u offset y/o la impresión por inyección de tinta y/o la impresión por inyección de tinta continua y/o la flexografía y/o la electrofotografía y/o de superficies decorativas.
- 25

- 30 En las correspondientes subreivindicaciones se definen realizaciones ventajosas de la presente invención.

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

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

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

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

- 45 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 sus mezclas.

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

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

10 Según otra realización, el material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) tiene una mediana ponderada de diámetro de grano en el intervalo de 1 a 1 000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 3 a 700  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 5 a 500  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 10 a 80  $\mu\text{m}$  o de 100 a 400  $\mu\text{m}$ .

Según otra realización, el compuesto de fórmula (1) se caracteriza como sigue:

R<sup>1</sup> representa un radical alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente 4 átomos de carbono;

15 R<sup>2</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 24 átomos de carbono o un grupo de fórmula R<sup>4</sup>-O-(A'O)<sub>w</sub>-T-; en la que:

R<sup>4</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 24 átomos de carbono;

w es un número que varía de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 3;

A'O representa un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y

20 T representa un radical alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente que tiene de 2 a 3 átomos de carbono;

R<sup>3</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

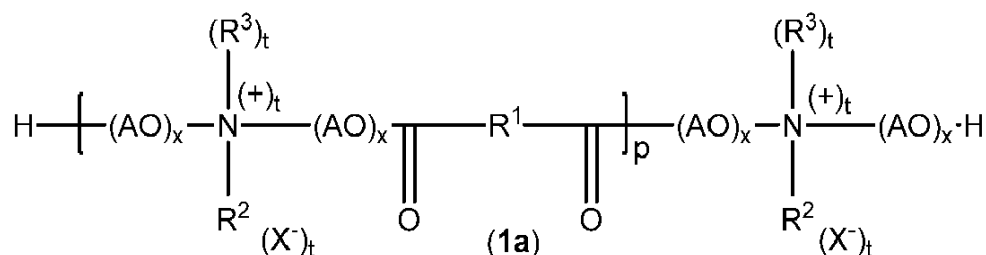
X representa halógeno, sulfato o carbonato;

AO representa un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente tiene 2 átomos de carbono;

25 x es un número dentro del intervalo de 1 a 10, más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 6; y

p es un número dentro del intervalo de 1 a 10, más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 5.

Según otra realización, el compuesto, tal como se proporciona en la etapa b), se selecciona del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1a):



30 en la que:

AO, p, t, x, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y X son como se definió en la primera realización, preferiblemente como se definió en la realización previa.

Según otra realización, el compuesto de fórmula (1a) se caracteriza como sigue:

35 R<sup>1</sup> representa un radical alquileo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y más preferiblemente tiene 4 átomos de carbono;

R<sup>2</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente que tiene de 12 a 24 átomos de carbono;

R<sup>3</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo que tiene 1 o 2 átomos de carbono, y más preferiblemente es un grupo metilo;

## ES 2 801 750 T3

AO es un grupo alquilenoxi, preferiblemente un grupo etoxi;

X es un anión derivado de un agente alquilante  $R^3X$ , preferiblemente cloruro o sulfato;

x es un número dentro del intervalo de 1 a 15, preferiblemente dentro del intervalo de 2 a 10, y más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 6;

5 p es un número dentro del intervalo de 1 a 15; y

t es 0 o 1, preferiblemente 1.

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

10  $R^1$  se deriva de un ácido dicarboxílico, un cloruro de ácido dicarboxílico, un diéster de un ácido dicarboxílico, un anhídrido de un ácido dicarboxílico, preferiblemente  $R^1$  se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido glutacónico, ácido adípico, ácido mucónico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido málico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido subérico, ácido mesacónico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido tartárico, ácido itacónico, ácido glutínico, ácido citracónico, ácido brasílico, ácido dodecandioico, ácido traumático, ácido tápsico, los correspondientes cloruros de ácido, ésteres de metilo o etilo o anhídridos de estos compuestos, y sus mezclas, más  
15 preferiblemente  $R^1$  se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido málico, ácido tartárico, los correspondientes cloruros de ácido, ésteres de metilo o etilo o anhídridos de estos compuestos, y sus mezclas, y lo más preferiblemente ácido adípico;

20  $R^2$  se deriva de una amina grasa seleccionada del grupo que consiste en 2-etilhexilamina, 2-propilheptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, (coco alquil)-amina, (aceite de palma alquil)-amina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, oleilamina, (sebo alquil)-amina, (sebo hidrogenado alquil)-amina, (semilla de colza alquil)-amina, (soja alquil)-amina, erucilamina, N-(n-decil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(n-dodecil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(coco alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(semilla de colza alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(soja alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(sebo alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(sebo hidrogenado alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(erucil)-N-metiltrimetilendiamina, isotrideciloxypropilamina y sus mezclas, preferiblemente  
25 (coco alquil)-amina o (sebo alquil)-amina;

$R^3$  se deriva de un agente alquilante seleccionado del grupo que consiste en sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, cloruro de metilo, yoduro de metilo, preferiblemente sulfato de dimetilo o cloruro de metilo, y sus mezclas.

30 Según otra realización, el compuesto de fórmula (1a) posee las siguientes características:

$R^1$  se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, anhídrido maleico, ácido sebácico y ácido glutárico;

35  $R^2$  se deriva de una amina grasa etoxilada seleccionada del grupo que consiste en alquilamina ( $C_{16}$ - $C_{18}$ ) etoxilada y  $C_{18}$ -insaturada, alquilamina ( $C_8$ - $C_{16}$ ) etoxilada y  $C_{18}$ -insaturada, (coco alquil)-amina etoxilada, oleilamina etoxilada, (sebo alquil)-amina etoxilada y (aceite de palma alquil)-amina etoxilada; y

$R^3$  se deriva de un agente alquilante seleccionado del grupo que consiste en sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y cloruro de metilo, y preferiblemente es cloruro de metilo.

Según otra realización, el agente recolector de la etapa b) consiste en uno o más compuestos de fórmula (1) y/o (1a).

40 Según otra realización, la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) tiene un pH de 7 a 10, preferiblemente de 7,5 a 9,5, y más preferiblemente de 8,5 a 9.

Según otra realización, el agente recolector se añade en la etapa c) en una cantidad de 1 a 5 000 ppm basándose en el peso seco total del material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a), preferiblemente en una cantidad de 20 a 2 000 ppm, más preferiblemente en una cantidad de 30 a 1 000 ppm, y lo más preferiblemente  
45 en una cantidad de 50 a 800 ppm basándose en el peso seco total de dicho material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a).

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

Según otra realización, se añaden uno o más aditivos a la suspensión acuosa antes, durante o después de la etapa c), en los que los aditivos se seleccionan del grupo que comprende agentes de ajuste del pH, disolventes,



depresores, polielectrolitos, espumantes y agentes recolectores distintos de los agentes recolectores según la fórmula (1) y/o (1a).

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.

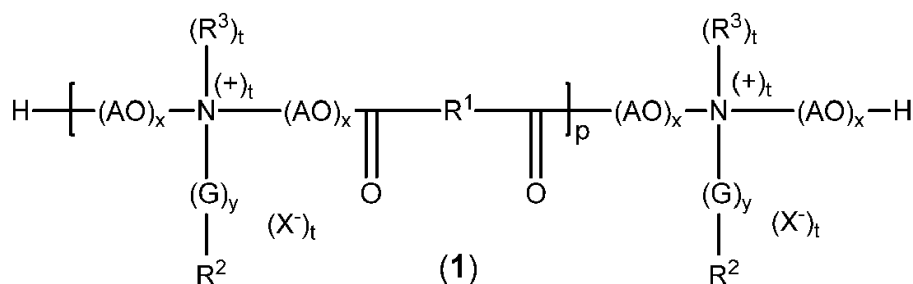
- 5 Según otra realización, la suspensión en la etapa d) tiene una temperatura de entre 5 y 40 °C, preferiblemente entre 10 y 40 °C, más preferiblemente entre 10 y 30 °C, y lo más preferiblemente entre 15 y 25 °C.

Según otra realización, la fase que porta el 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.

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

Según otra realización, se proporciona un proceso para la fabricación de productos que contienen pigmentos blancos, que se caracteriza por que dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- 15 a) proporcionar al menos un material que contiene un pigmento blanco e impurezas;  
b) proporcionar al menos un agente recolector seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1):



- 20 R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en un enlace directo, un radical alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un radical alquileo sustituido, en el que dicho radical alquileo está sustituido con 1 o 2 grupos -OH, un grupo cicloalquileo, un grupo cicloalquilenilo y un grupo arileno;

R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, o un grupo de fórmula R<sup>4</sup>-O-(A'O)<sub>w</sub>-T-, en la que:

R<sup>4</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono;

w es un número dentro del intervalo de 0 a 20;

- 25 A'O es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y

T representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo o un grupo bencilo;

AO representa un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

X representa un anión derivado de un agente alquilante R<sup>3</sup>X;

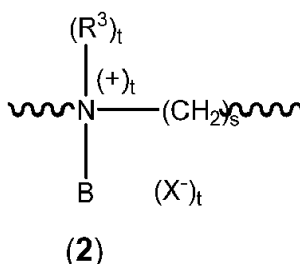
- 30 x es un número dentro del intervalo de 1 a 20;

p es un número dentro del intervalo de 1 a 15;

t es 0 o 1;

y es 0 o 1; y

G representa un grupo de fórmula (2):



en la que:

B representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o representa un grupo bencilo;

s es 1, 2 o 3;

5  $\text{R}^3$ , X y t son como se definió anteriormente;

$\text{N}^+$  está conectado a  $\text{R}^2$  en la fórmula (1); y

$(\text{CH}_2)_s$  está conectado al átomo de nitrógeno cuaternario en la fórmula (1);

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

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

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

15 Un "pigmento", en el significado de la presente invención, es un material colorante 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, producen 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 aspecto blanco cuando se ilumina con luz diurna.

20 Un "pigmento mineral blanco", en el significado de la presente invención, es un pigmento blanco inorgánico que puede obtenerse de modo natural y que incluye, específicamente, carbonato de calcio natural o carbonato de calcio triturado (en particular, caliza, creta, mármol, calcita), un material de mineral que comprende carbonato de calcio (puede tener 70% en peso de contenido mínimo de  $\text{CaCO}_3$ , basándose en el peso del mineral), dolomita, barita, óxido de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los anteriores.

25 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  $\text{Be}^{2+}$ , magnesio  $\text{Mg}^{2+}$ , calcio  $\text{Ca}^{2+}$ , estroncio  $\text{Sr}^{2+}$ , bario  $\text{Ba}^{2+}$  y radio  $\text{Ra}^{2+}$ .

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

30 "Carbonato de calcio natural", en el significado de la presente invención, incluye un carbonato de calcio (calcita) obtenido a partir de fuentes naturales, tal como mármol, caliza o creta.

"Carbonato de calcio triturado" (GCC), en el significado de la presente invención, es un carbonato de calcio natural que se procesa a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco, tal como trituración, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo, con un ciclón o un clasificador. Las "impurezas", en el significado de la presente invención, son sustancias que se diferencian de la composición química del pigmento blanco deseado.

35 Un "agente recolector", en el significado de la presente invención, es un compuesto químico que es adsorbido por las partículas contempladas por quimiosorción o por fisiosorción. El agente recolector hace que la superficie de las impurezas sea más hidrófoba.

40 Un "gas", en el significado de la presente invención, es una muestra de materia que se adapta a la forma de un recipiente en el que se confina y adquiere una densidad uniforme dentro del recipiente, incluso en presencia de la gravedad e independientemente de la cantidad de sustancia en el recipiente. Si no está confinado en un recipiente, el material gaseoso, también denominado vapor, se dispersará en el espacio. El término gas también se usa remitiéndose al estado o condición de una materia que tiene esta propiedad. Un gas está compuesto de moléculas

que están en movimiento aleatorio constante. Según la presente invención, el compuesto debe estar en un estado gaseoso a temperatura ambiente ( $20 \pm 2$  °C) y a presión atmosférica convencional (101 325 Pa o 1,01325 bares).

5 Una "suspensión", en el significado de la presente invención, comprende sólidos no disueltos en un medio acuoso, y opcionalmente otros aditivos, y habitualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscoso y puede tener una mayor densidad que el medio acuoso que da soporte a la suspensión.

10 El "tamaño de partícula" del material que contiene un pigmento blanco e impurezas fino (concretamente, un  $d_{50} < 5$   $\mu\text{m}$ ) de la presente se describe mediante su distribución de tamaños de partícula  $d_x$ . Aquí, el valor  $d_x$  representa el diámetro relativo en el que el  $x\%$  en peso de las partículas tienen unos diámetros menores que  $d_x$ . Esto significa, por ejemplo, que el valor de  $d_{20}$  es el tamaño de partícula en el que 20% en peso de todas las partículas es menor que ese tamaño de partícula. Por tanto, el valor de  $d_{50}$  es la mediana ponderada del tamaño de partícula, es decir, 50% en peso de todos los granos son mayores y el 50% en peso restante son menores que este tamaño de partícula. Para los objetivos de la presente invención, el tamaño de partícula del material que contiene un pigmento blanco e impurezas fino (concretamente, un  $d_{50} < 5$   $\mu\text{m}$ ) se especifica como la mediana ponderada del tamaño de partícula  $d_{50}$ , a menos que se indique lo contrario. El valor de  $d_{98}$  es el tamaño de partícula en el que 98% en peso de todas las partículas es menor que ese tamaño de partícula. Los tamaños de partícula finas (concretamente, un  $d_{50} < 5$   $\mu\text{m}$ ) se determinaron usando un instrumento Sedigraph™ 5100 o 5120 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por los expertos en la técnica y se emplean habitualmente para determinar el tamaño de partícula de cargas y pigmentos. Las mediciones se realizaron en una disolución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y se sonicaron.

20 El "tamaño de partícula" del material que contiene un pigmento blanco e impurezas grueso (concretamente, un  $d_{50}$  mayor que 5  $\mu\text{m}$ ) de la presente se describe mediante su distribución de tamaños de partícula  $d_x$ . Aquí, el valor  $d_x$  representa el diámetro relativo en el que el  $x\%$  en peso de las partículas tienen unos diámetros menores que  $d_x$ . Esto significa, por ejemplo, que el valor de  $d_{20}$  es el tamaño de partícula en el que 20% en peso de todas las partículas es menor que ese tamaño de partícula. Por tanto, el valor de  $d_{50}$  es la mediana ponderada del tamaño de partícula, es decir, 50% en peso de todos los granos son mayores y el 50% en peso restante son menores que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención, el tamaño de partícula del material que contiene un pigmento blanco e impurezas grueso (concretamente, un  $d_{50} > 5$   $\mu\text{m}$ ) se especifica como la mediana ponderada del tamaño de partícula  $d_{50}$ , a menos que se indique lo contrario. El valor de  $d_{98}$  es el tamaño de partícula en el que 98% en peso de todas las partículas es menor que ese tamaño de partícula. Los tamaños de partículas gruesas (concretamente, un  $d_{50} > 5$   $\mu\text{m}$ ) se determinaron usando un sistema de difracción de láser Malvern Mastersizer 2000 de la empresa Malvern, Reino Unido. Los datos brutos obtenidos mediante la medición se analizan usando la teoría de Mie, con un RI (índice de refracción de partículas) definido de 1,57 y un iRI (índice de absorción) de 0,005 y el programa informático Malvern Application Software 5.60. La medición se realizó con una dispersión acuosa. Para este objetivo, las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad. La distribución del tamaño de partícula determinado en peso puede corresponderse con el tamaño de partícula determinado en volumen si la densidad de todas las partículas es equivalente.

40 La "superficie específica (SE)" de un producto de carbonato de calcio, en el significado de la presente invención, se define como la superficie específica de los sólidos de una muestra seca en masa, que representa toda la distribución de las partículas presentes, dividida entre la masa de la muestra en masa. Tal como se emplea en la presente, la superficie específica se mide mediante adsorción usando la isoterma de BET (ISO 9277:2010) y se especifica en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Un "proceso de flotación convencional" o un "proceso de flotación directo", en el significado de la presente invención, es un proceso de flotación en el que los pigmentos blancos deseables se hacen flotar directamente y se recogen de la espuma producida dejando atrás una suspensión que contiene las impurezas.

45 Un "proceso de flotación inverso" o "proceso de flotación indirecto", en el significado de la presente invención, es un proceso de flotación en el que las impurezas se hacen flotar directamente y se recogen de la espuma producida dejando atrás una suspensión que contiene los pigmentos blancos deseables.

50 El proceso de la invención para la fabricación de productos que contienen pigmentos blancos implica el suministro de al menos un "material que contiene un pigmento blanco e impurezas" y al menos un agente recolector de la invención. Dicho material que contiene un pigmento blanco e impurezas y dicho agente recolector se mezclan en un entorno acuoso para formar una suspensión acuosa. Después o durante el mezclado, se hace pasar un gas a través de la suspensión acuosa obtenida y se recupera el producto que contiene un pigmento blanco retirando la fase que porta el pigmento blanco de la suspensión acuosa obtenida después de hacer pasar gas a través de la suspensión.

55 A continuación, se indicarán con más detalle las realizaciones preferidas y los detalles del proceso para fabricar productos que contienen pigmentos blancos. Se entenderá que estas realizaciones o detalles se aplican también para el producto que contiene pigmentos blancos obtenido mediante el proceso de la invención y para el uso de la invención de la fase que porta el pigmento blanco que también se obtiene mediante el proceso de la invención.

*El material que contiene un pigmento blanco e impurezas*

La etapa a) del proceso de la invención se refiere al suministro de al menos un mineral que comprende un pigmento blanco e impurezas.

Un pigmento blanco, en el significado de la presente invención, es un pigmento que tiene un aspecto blanco cuando se mira con luz diurna. La naturaleza blanca 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 la interfase de pigmento-aire. Los pigmentos blancos según la invención son pigmentos blancos inorgánicos que pueden obtenerse de modo natural y de modo sintético, e incluyen, específicamente, carbonato de calcio natural o carbonato de calcio triturado (en particular, caliza, creta, mármol, calcita), un material de mineral que comprende carbonato de calcio (puede tener 50% en peso de contenido mínimo de  $\text{CaCO}_3$ , basándose en el peso del mineral), dolomita, barita, óxido de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los anteriores.

Los pigmentos blancos pueden ser pigmentos blancos inorgánicos. Los pigmentos minerales blancos, en el significado de la presente invención, son pigmentos blancos inorgánicos que pueden obtenerse de modo natural. Además del carbonato de calcio natural o carbonato de calcio triturado (en particular, caliza, creta, mármol, calcita), el material de mineral que comprende carbonato de calcio (puede tener 50% en peso de contenido mínimo de  $\text{CaCO}_3$ , basándose en el peso del mineral), dolomita, barita y mezclas de los anteriores, los pigmentos minerales blancos incluyen minerales que contienen óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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). Además, los minerales que contienen óxido de aluminio pueden comprender otros elementos, tales como, por ejemplo, sodio en  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , que se conoce habitualmente como diaoyudaoit. Otros pigmentos minerales blancos de la invención son minerales que contienen dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , por ejemplo, rutilo, anatasa o brookita. Otros pigmentos minerales blancos son minerales de óxidos blancos, tales como sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), óxido de cinc ( $\text{ZnO}$ ), dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), o dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), o minerales de sulfatos blancos y minerales de sulfuro blancos, tales como sulfuro de cinc ( $\text{ZnS}$ ) o carbonato de plomo ( $\text{PbCO}_3$ ).

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

Los carbonatos de metal alcalinotérreo, 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  $\text{Be}^{2+}$ , magnesio  $\text{Mg}^{2+}$ , calcio  $\text{Ca}^{2+}$ , estroncio  $\text{Sr}^{2+}$ , bario  $\text{Ba}^{2+}$  y radio  $\text{Ra}^{2+}$  y, preferiblemente, magnesio y calcio. Los carbonatos de metal alcalinotérreo, 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.

Según una realización de la presente invención, el carbonato de metal alcalinotérreo consiste solo de un metal alcalinotérreo, por ejemplo, calcio. El carbonato de metal alcalinotérreo puede consistir, como alternativa, en una mezcla de dos metales alcalinotérreos, como por ejemplo, calcio y magnesio, y, por tanto, el carbonato de metal alcalinotérreo puede ser carbonato de magnesio y calcio, por ejemplo, dolomita. El carbonato de metal alcalinotérreo puede comprender una mezcla de dos o más metales alcalinotérreos. Además, el carbonato de metal alcalinotérreo puede comprender además otros cationes, como por ejemplo, sodio en gaylusita (carbonato de calcio y sodio).

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. Como alternativa, el pigmento blanco puede consistir en solo un carbonato de metal alcalinotérreo.

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 cinc, dióxido de circonio, o dióxido de estaño, sulfato blanco o minerales de sulfuro.

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

Se entiende que el carbonato de calcio o carbonato de calcio natural es una forma natural de carbonato de calcio, extraído por minería de rocas sedimentarias, tales como 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. Se considera que la calcita, el polimorfo cristalino más habitual, es la forma cristalina más estable del carbonato de calcio. Menos habitual es la aragonita, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica discreta o agrupada. La vaterita es el polimorfo de carbonato de calcio menos habitual y en general es inestable. El carbonato de calcio casi es exclusivamente el polimorfo calcítico, que se dice que es trigonal-romboédrico y representa el polimorfo más estable del carbonato de calcio. El término "fuente" del carbonato de calcio, en el significado de la presente solicitud, se refiere al material de mineral natural a partir del cual se obtiene el carbonato de calcio. La fuente del carbonato de calcio puede comprender otros componentes naturales, tales como carbonato de magnesio, óxido de aluminio, etc.

La fuente del carbonato de calcio puede seleccionarse de mármol, creta, calcita, dolomita, caliza o sus mezclas. Preferiblemente, la fuente de carbonato de calcio puede seleccionarse de mármol.

Preferiblemente, el carbonato de metal alcalinotérreo puede ser carbonato de calcio triturado (GCC). Se entiende que el carbonato de calcio triturado (GCC) se obtiene triturando el carbonato de calcio en seco o, como alternativa,

en húmedo, seguido de una etapa de secado posterior.

En general, la etapa de trituración puede realizarse con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, bajo unas condiciones en las que el refinamiento predominantemente se produce como resultado del impacto con un cuerpo secundario, es decir, con uno o más de: un molino de bolas, un molino de varillas, un molino vibrante, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de esferas vertical, un molino de desgaste, un molino de puntas, un molino de martillos u otro equipo de este tipo conocido por los expertos en la técnica. En el caso de que un polvo de mineral que contiene carbonato de calcio comprenda un material de mineral que contiene carbonato de calcio triturado en húmedo, la etapa de trituración puede realizarse bajo unas condiciones en las que se produce una trituración autógena y/o mediante molienda con bolas horizontal y/u otros procesos de este tipo conocidos por los expertos en la técnica. Puede retirarse el agua del material de mineral que contiene carbonato de calcio triturado procesado en húmedo obtenido de esta manera mediante procesos muy conocidos, por ejemplo, mediante filtración, centrifugación o evaporación forzada antes de la retirada del agua. Puede realizarse una etapa adicional de secado en una única etapa, tal como secado por pulverización, o en al menos dos etapas.

Preferiblemente, el pigmento blanco puede consistir en solo un carbonato de calcio triturado. Como alternativa, 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 también puede comprender una mezcla de dos carbonatos de calcio triturados seleccionados de diferentes fuentes de carbonato de calcio triturado. Por ejemplo, el pigmento blanco puede comprender un GCC seleccionado de dolomita, y un GCC seleccionado de mármol de calcita. Además del GCC, el pigmento blanco puede comprender además otros pigmentos minerales blancos.

El material que contiene un pigmento blanco e impurezas contendrá pigmentos blancos, según se definió anteriormente, e impurezas. Las impurezas, en el significado de la presente invención, son sustancias que se diferencian de la composición química del pigmento blanco y, por tanto, no son pigmentos blancos.

Las impurezas que se van a retirar o reducir mediante el proceso según la presente invención son compuestos que tienen, por ejemplo, un color gris, negro, marrón, rojo o amarillo o cualquier otro color que afecte al aspecto blanco del material de pigmento blanco. Como alternativa, las impurezas que se van a retirar o reducir tienen color blanco, pero diferentes propiedades físicas que los pigmentos blancos y, por tanto, afectan de modo adverso a los pigmentos blancos.

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

Los sulfuros de hierro o sulfatos 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 estructuras cristalinas diferentes. Por ejemplo, el sulfuro de hierro puede ser sulfuro de hierro(II)  $\text{FeS}$  (magnetopirita) o pirrotita  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , en la que  $x$  es de 0 a 0,2. El sulfuro de hierro también puede ser un disulfuro de hierro(II)  $\text{FeS}_2$  (pirita o marcasita). Los sulfuros de hierro también pueden contener otros elementos distintos al hierro y al azufre, tales como, por ejemplo, níquel en forma de mackinawita  $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1+x}\text{S}$ , en la que  $x$  es de 0 a 0,1.

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

Los óxidos de hierro, en el significado de la presente invención, son compuestos químicos compuestos de hierro y óxido. El óxido de hierro comprende, por ejemplo, óxido de hierro(II)  $\text{FeO}$ , también conocido como wüstita, óxido de hierro(I,III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , también conocidos como magnetita, y óxido de hierro(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los óxidos de hierro incluyen también hidróxidos de hierro y oxihidróxidos de hierro que contienen, además de los elementos hierro y oxígeno, el elemento hidrógeno adicional. Un 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. Un oxihidróxido de hierro comprende, por ejemplo,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , también conocido como goetita que forma cristales similares a agujas prismáticos,  $\gamma\text{-FeOOH}$ , también conocido como lepidocrocita que forma estructuras cristalinas ortorrómbicas,  $\delta\text{-FeOOH}$ , también conocido como ferroxihita que cristaliza en el sistema hexagonal, y ferrihidrita,  $\text{FeOOH}\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ . Los óxidos de hierro también puede contener otros elementos, tales como, por ejemplo, azufre en  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , también conocido como schwertmanita, o cloruro en  $\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$ , también conocido como akaganeíta.

El material que contiene un pigmento blanco e impurezas puede comprender impurezas que se seleccionan de grafito.

El grafito, en el significado de la presente invención, es un alotropo del carbono. Existen tres tipos principales de grafito natural: grafito en copos cristalino, grafito amorfo y grafito masivo. El grafito en copos cristalino (o grafito en copos para abreviar) aparece como partículas similares a placas, lisas y aisladas con bordes hexagonal si no está roto y, cuando se rompe, con bordes irregulares o angulares. El grafito amorfo aparece como partículas finas y es el resultado del metamorfismo térmico del carbón, el último estadio de la carbonización, y a veces se denomina meta-antracita. El grafito en copos muy finos se denomina en el mercado a veces como amorfo. El grafito masivo (también denominado grafito vena) aparece en venas de fisura o fracturas y aparece como grandes crecimientos internos con aspecto de placas de agregados cristalinos fibrosos o aciculares.

Como alternativa, las impurezas en el material que contiene un pigmento blanco e impurezas pueden ser silicatos. Los silicatos pueden ser colorantes o abrasivos.

Los silicatos o minerales de silicato, en el significado de la presente invención, son compuestos que comprenden silicio y oxígeno. Además, los silicatos pueden comprender otros iones, tales como, por ejemplo, iones aluminio, iones magnesio, iones hierro o iones calcio. Los silicatos o 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 los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  están aislados y tiene iones metálicos como vecinos. Los neosilicatos que se conocen habitualmente son circonio, willemita, olivina, mullita, forsterita, aluminosilicatos o fayalita. Los sorosilicatos son minerales de silicato que tienen grupos tetraédricos dobles aislados con una proporción de silicio a oxígeno de 2:7. Los sorosilicatos que se conocen habitualmente son ilavita, gehlenita, epidota o kornepupina. Los ciclosilicatos son silicatos de anillo que contienen anillos de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  conectados en los que la proporción de silicio a oxígeno es de 1:3. Los ciclosilicatos que se conocen habitualmente son benitonita, berilo o turmalina. Los inosilicatos o silicatos de cadena son minerales de silicato que tienen cadenas engranadas de tetraedros de silicatos con  $\text{SiO}_3$  en una proporción de 1:3 para cadenas sencillas, o  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$  en una proporción de 4:11 para cadenas dobles. Los inosilicatos que se conocen habitualmente son enstatita, wollastonita, rodenita, diopsida o anfibolita, como por ejemplo, grunerita, cummingtonita, actinolita o hornblenda. Los filosilicatos son silicatos en lámina que forman láminas paralelas de tetraedros de silicato con  $\text{Si}_2\text{O}_5$  o con una proporción de silicio a oxígeno de 2:5. Los filosilicatos que se conocen habitualmente son minerales arcillosos, 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, clinoclora. Los tectosilicatos o silicatos entramados que tienen un entramado tridimensional de tetraedros de silicato con tetraedros de  $\text{SiO}_2$  o una proporción de silicio a oxígeno de 1:2. Los tectosilicatos que se conocen habitualmente 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. Los silicatos amorfos son, por ejemplo, tierra de diatomeas u ópalo.

El silicato puede seleccionarse del grupo que consiste en cuarzo, una mica, una anfibolita, un feldespato, un mineral arcilloso y sus mezclas, y preferiblemente puede ser cuarzo.

El proceso de la invención se contempla, en especial, para separar pigmentos blancos de impurezas que consisten en cuarzo y/u otros silicatos.

Preferiblemente, la impureza en el material que contiene un pigmento blanco e impurezas consiste solo en cuarzo.

Como alternativa, la impureza o impurezas en el material que contiene un 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 solo en un silicato de color blanco. Por ejemplo, la impureza puede consistir solo 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 posteriormente y usarse en aplicaciones adecuadas. Las impurezas que contienen solo silicatos de color blanco y, preferiblemente, que contienen solo un silicato de color blanco obtenidas mediante el proceso de la invención pueden usarse de la misma forma que el producto que contiene un pigmento blanco.

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

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

La cantidad total del pigmento blanco y las impurezas en el material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede representar al menos 90% en peso con relación al peso total del material que contiene un pigmento blanco e impurezas, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, y lo más preferiblemente al menos 99% en peso con relación al peso total del material que contiene un pigmento blanco e impurezas.

Tal como se indicó anteriormente, en una realización preferida, la impureza en el material que contiene un 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 un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) representa al menos 90% en peso con relación al peso total del material que contiene un pigmento blanco e impurezas, preferiblemente al menos 95% en

peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, y lo más preferiblemente al menos 99% en peso.

5 Como alternativa, el material que contiene un pigmento blanco e impurezas puede consistir en un pigmento blanco y silicato. Preferiblemente, el material que contiene un pigmento blanco e impurezas puede consistir en un pigmento blanco y cuarzo. Como alternativa, el material que contiene un pigmento blanco e impurezas puede consistir en un pigmento blanco y un silicato de color blanco que se selecciona del grupo que consiste en wollastonita, caolín, arcilla caolinítica, arcilla caolinítica calcinada, montmorillonita, talco, tierra de diatomeas o sepiolita.

El material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede tener una mediana ponderada de diámetro de grano en el intervalo de 1 a 1 000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 3 a 700  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 5 a 500  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 10 a 80  $\mu\text{m}$  o de 100 a 400  $\mu\text{m}$ .

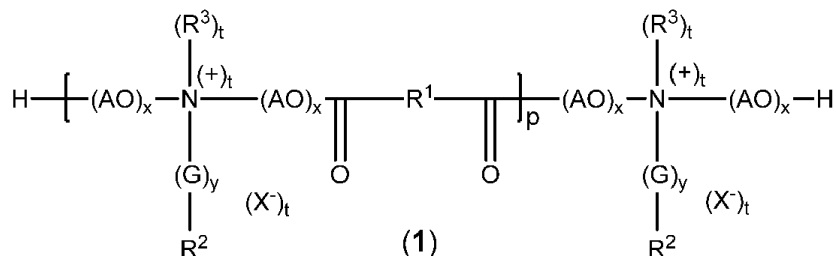
10 En otra realización preferida, el material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede tener una mediana ponderada de diámetro de grano en el intervalo de 1 a 1 000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 3 a 500  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 10 a 80  $\mu\text{m}$  si el posterior proceso de flotación es un proceso de flotación convencional. Un proceso de flotación convencional, en el significado de la presente invención, es un proceso de flotación que se realiza después de triturar y/o clasificar el material que contiene un pigmento blanco e impurezas.

15 En otra realización preferida, el material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) puede tener una mediana ponderada de diámetro de grano en el intervalo de 1 a 1 000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 700  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 50 a 500  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 100 a 400  $\mu\text{m}$  si el posterior proceso de flotación es un proceso de flotación de gruesos. Un proceso de flotación de gruesos, en el significado de la presente invención, es un proceso de flotación que se realiza dentro del primer bucle de trituración del material que contiene un pigmento blanco e impurezas.

*El agente recolector*

La etapa b) del proceso de la invención se refiere al suministro de al menos un agente recolector.

25 Un agente recolector, en el significado de la presente invención, es un compuesto químico que es adsorbido por las partículas contempladas por quimisorción o por fisiorción. Los agentes recolectores según la presente invención tienen la fórmula general (1):



en la que:

R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

- 30 i) un enlace directo,
- ii) una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituida con uno o más grupos -OH, uno o más grupos metilo y/o metileno, un grupo cicloalquileo, un grupo cicloalquenileno y/o un grupo arileno, preferiblemente:

35 A) un radical alquileo que tiene de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lo más preferiblemente un radical alquileo sustituido, en el que dicho radical alquileo sustituido está sustituido con 1 o 2 grupos -OH, 1 o 2 grupos metilo y/o metileno, un grupo cicloalquileo, un grupo cicloalquenileno y/o un grupo arileno, o

40 B) un radical alquenileno que tiene de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un radical alquenileno sustituido, en el que dicho radical alquenileno sustituido está sustituido con 1 o 2 grupos -OH, 1 o 2 grupos metilo y/o metileno, un grupo cicloalquileo, un grupo cicloalquenileno y/o un grupo arileno;

R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, o un grupo de fórmula R<sup>4</sup>-O-(A'O)<sub>w</sub>-T-, en la que:

R<sup>3</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono;

w es un número dentro del intervalo de 0 a 20;

A'O es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y

T representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo o un grupo bencilo;

5 AO representa un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

X representa un anión derivado de un agente alquilante R<sup>4</sup>X;

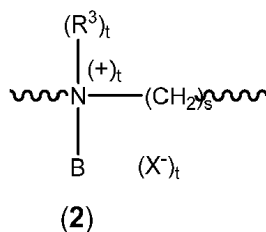
x es un número dentro del intervalo de 1 a 20;

p es un número dentro del intervalo de 1 a 15;

t es 0 o 1;

10 y es 0 o 1; y

G representa un grupo de fórmula (2):



en la que:

B representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o representa un grupo bencilo;

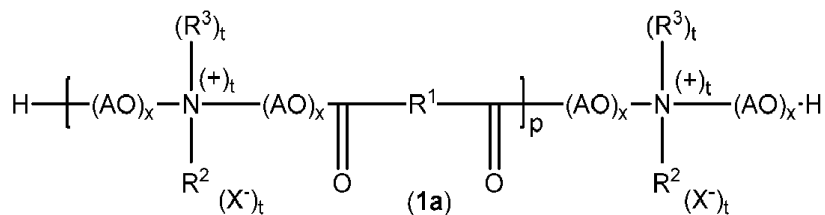
15 s es 1, 2 o 3;

R<sup>3</sup>, X y t son como se definió anteriormente;

N<sup>+</sup> está conectado a R<sup>2</sup> en la fórmula (1); y

(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> está conectado al átomo de nitrógeno cuaternario en la fórmula (1);

En una realización preferida, el compuesto según la fórmula general (1) es un compuesto según la fórmula (1a):



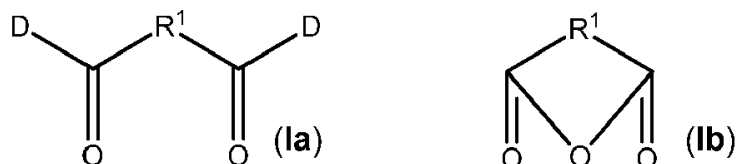
20

en la que AO, p, t, x, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y X son como se definió anteriormente.

Se entenderá que el átomo de nitrógeno en las fórmulas (1) y (1a) tiene una carga positiva cuando t = 1, pero es neutro cuando t = 0.

Los compuestos de fórmula (1) y (1a) pueden prepararse según técnicas de preparación conocidas.

25 Por ejemplo, los compuestos de fórmula (1) y (1a) pueden obtenerse con facilidad mediante la condensación de un ácido dicarboxílico, o uno de sus derivados, que tiene la fórmula (1a) o (1b):







hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o el grupo bencilo, y X es un anión derivado del agente alquilante R<sup>3</sup>X.

5 Se entenderá que cuando un compuesto de fórmula (II) o (IIa) contiene más de un grupo (AO)<sub>x</sub>, el valor de los números enteros x puede ser idéntico o diferente, independientemente entre sí. De modo similar, cuando está presente más de un y, todos los "y" son idénticos o diferentes, independientemente entre sí.

Las reacciones de condensación de esterificación que se producen entre los compuestos de fórmula (Ia) o fórmula (Ib) y fórmula (II) o fórmula (IIa) son muy conocidas en la técnica. Las reacciones preferiblemente se realizan en presencia de un catalizador de la esterificación, tal como un ácido de Brønstedt o de Lewis, por ejemplo, ácido metansulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido hipofosfórico, ácido cítrico o trifluoruro de boro (BF<sub>3</sub>).

10 Cuando se emplea un derivado de ácido dicarboxílico de fórmula (Ia), en la que D es O-R', la reacción es una transesterificación, que puede realizarse, como alternativa, en presencia de un catalizador alcalino. Como alternativa, pueden usarse otras técnicas convencionales conocidas por los expertos en la técnica, comenzando a partir de otros derivados de los ácidos dicarboxílicos, tales como anhídridos o sus cloruros de ácido.

15 Las reacciones pueden realizarse con o sin disolventes añadidos. Si están presentes disolventes durante la reacción, los disolventes deben ser inertes a la esterificación, por ejemplo, tolueno o xileno.

La reacción de condensación de esterificación entre los compuestos (Ia) o (Ib) y (II) o (IIa) se realiza de modo eficaz calentando la mezcla a una temperatura entre 120 y 280 °C durante un periodo de tiempo de 2 a 20 horas, opcionalmente a presión reducida de 5 a 200 mbares.

20 Cuando t en la fórmula (1) es 0, el producto es un compuesto de poliesteramina terciaria, y cuando t es 1, el producto es un compuesto de amonio policuaternario de poliéster. La cuaternización es un tipo de reacción que es muy conocida en la técnica. Para la etapa de la cuaternización, el agente alquilante R<sup>3</sup>X se selecciona de modo adecuado del grupo que consiste en sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, cloruro de metilo, yoduro de metilo, preferiblemente sulfato de dimetilo o cloruro de metilo, y sus mezclas.

25 La cuaternización puede realizarse sobre el producto de la condensación de los compuestos (Ia) o (Ib) y (II) o (IIa). También es posible realizar la cuaternización del compuesto según la fórmula (II) o (IIa) en una primera etapa, y después realizar la esterificación de los compuestos (Ia) o (Ib) y los compuestos cuaternizados (II) o (IIa). Parte o todos los átomos de nitrógeno puede ser cuaternizados mediante una reacción con un agente alquilante, por ejemplo, cloruro de metilo o sulfato de dimetilo, para obtener un producto que esté parcial o totalmente cuaternizado.

30 Además, los dos procesos pueden combinarse, de modo que, primero, un compuesto parcialmente cuaternizado se esterifica, y el poliéster resultante después se cuaterniza.

35 Las reacciones de cuaternización se realizan normalmente en agua o en un disolvente, tal como isopropanol o etanol, o en sus mezclas. Otros disolventes alternativos pueden ser etilenglicol monobutil éter, di(etilenglicol) monobutil éter, y otros etilen- y propilenglicoles, tales como monoetilenglicol y dietilenglicol. La temperatura de reacción de la reacción de cuaternización se encuentra, de modo adecuado, en el intervalo de 20 a 100 °C, preferiblemente al menos 40 °C, más preferiblemente al menos 50 °C, y lo más preferiblemente al menos 55 °C, y preferiblemente como máximo 90 °C.

40 La expresión "totalmente cuaternizado", en el significado de la presente invención, significa que "todos los átomos de nitrógeno están cuaternizados" o que "todos los átomos de nitrógeno del producto son cuaternarios", lo cual significa que la cantidad total de nitrógeno básico por gramo de compuesto es menor o igual a 0,2 mmol, preferiblemente menor o igual a 0,1 mmol, más preferiblemente menor o igual a 0,05 mmol.

45 Como consecuencia, el calentamiento preferiblemente se detiene cuando la cantidad de nitrógeno básico es menor o igual a 0,2 mmol/g, preferiblemente menor o igual a 0,1 mmol/g, más preferiblemente menor o igual a 0,05 mmol/g, como puede observarse, por ejemplo, midiendo mediante una titulación con ácido clorhídrico 0,2 N o con cualquier otro método adecuado conocido en la técnica.

Según una realización preferida, todos los átomos de nitrógeno del producto son cuaternarios.

En una realización, la proporción molar entre el ácido dicarboxílico o derivado (Ia) o (Ib) y la amina grasa alcoxilada (II) o (IIa) es de 2:1 a 1:2, preferiblemente de 1,5:1 a 1:1,5, más preferiblemente de 1,4:1 a 1:1,4.

50 Los compuestos preferidos según la fórmula (Ia) y la fórmula (Ib) se seleccionan del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido glutacónico, ácido adípico, ácido mucónico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido málico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido subérico, ácido mesacónico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido tartárico, ácido itacónico, ácido glutínico, ácido citracónico, ácido brasílico, ácido dodecandioico, ácido traumático, ácido tápsico, los correspondientes cloruros de ácido, ésteres de metilo o etilo o anhídridos de estos compuestos, y sus mezclas, y los compuestos más preferidos según la fórmula (Ia) y la fórmula (Ib) se seleccionan del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido

succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido málico, ácido tartárico, los correspondientes cloruros de ácido, ésteres de metilo o etilo o anhídridos de estos compuestos, y sus mezclas, y el más preferido es el ácido adípico.

5 Los compuestos preferidos según la fórmula (II) o (IIa) se preparan mediante la alcoxilación de aminas seleccionadas del grupo que consiste en 2-etilhexilamina, 2-propilheptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, (coco alquil)-amina, (aceite de palma alquil)-amina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, oleilamina, (sebo alquil)-amina, (sebo hidrogenado alquil)-amina, (semilla de colza alquil)-amina, (soja alquil)-amina, erucilamina, N-(n-decil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(n-dodecil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(coco alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(semilla de colza alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(soja alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(sebo alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(sebo hidrogenado alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(erucil)-N-metiltrimetilendiamina, isotrideciloalquilpropilamina y sus mezclas, y las más preferidas son (coco alquil)-amina o (sebo alquil)-amina.

15 En una realización, las aminas grasas, según se mencionaron anteriormente, están alcoxiladas con 2 a 20, preferiblemente 2 a 10 unidades etoxi y/o 2 a 20, preferiblemente 2 a 10 unidades propoxi y/o 2 a 20, preferiblemente 1 a 10 unidades butoxi, para obtener compuestos según la fórmula (II) o (IIa). Pueden obtenerse productos aleatoriamente alcoxilados de fórmula (II) o (IIa) usando mezclas de unidades etoxi, unidades propoxi y unidades butoxi. Pueden generarse bloques añadiendo posteriormente las unidades alcoxi, por ejemplo, añadiendo primero unidades etoxi, añadiendo después unidades propoxi y después unidades butoxi. La alcoxilación puede realizarse mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica empleando, por ejemplo, un catalizador alcalino, tal como hidróxido de potasio, o un catalizador ácido.

20 Los ejemplos de productos comerciales según la fórmula (II) o (IIa) incluyen Noramox SD20, Noramox SD15, Noramox S11, Noramox S5, Noramox S7, Noramox S2, Noramox SH2, Noramox O2, Noramox O5, Noramox C2, Noramox C5 y Noramox C15, todos proporcionados por CECA Francia. Otros ejemplos de productos comerciales de fórmula (II) incluyen Tomamine® E-17-5 y Tomamine® E-T-2, disponibles en Air Products.

25 Los agentes alquilantes  $R^3X$  preferidos se seleccionan del grupo que consiste en sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, cloruro de metilo, yoduro de metilo, y sus mezclas, y los más preferidos son sulfato de dimetilo o cloruro de metilo. X es, preferiblemente, un anión de carga sencilla o doble.

30 En las fórmulas (1) y (1a), x es un número dentro del intervalo de 1 a 20, preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 10, y más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 6. El valor promedio de p en las fórmulas (1) y (1a) depende de las proporciones molares de los compuestos según la fórmula (Ia) o (Ib) y (II) o (IIa) y de las condiciones de reacción. En una realización, p es un número en el intervalo de 1 a 15, preferiblemente en el intervalo de 1 a 10, y más preferiblemente está en el intervalo de 1 a 5.

35 Según una realización de la presente invención, los compuestos de fórmula (1) o (1a) pueden tener diversos radicales y, por tanto, pueden comprender una mezcla de diferentes compuestos de fórmula (1) o (1a).

Además, en la mezcla del producto pueden estar presentes moléculas que no están completamente esterificadas, pero los productos según la fórmula (1) o (1a) son los compuestos clave.

40 En una realización, el compuesto de fórmula (1) o (1a) se caracteriza como sigue:  $R^1$  representa un radical alquileo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y aún más preferiblemente tiene 4 átomos de carbono;

$R^2$  representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente que tiene de 12 a 24 átomos de carbono;

$R^3$  representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo que tiene 1 o 2 átomos de carbono, y más preferiblemente es un grupo metilo;

45 AO es un grupo alquilenoxi, preferiblemente un grupo etoxi;

X es un anión derivado de un agente alquilante  $R^3X$ , preferiblemente cloruro o sulfato;

x es un número dentro del intervalo de 1 a 15, preferiblemente en el intervalo de 2 a 10, y más preferiblemente está en el intervalo de 1 a 6;

p es un número dentro del intervalo de 1 a 15; y

50 t es 0 o 1, preferiblemente 1.

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

$R^1$  se deriva de un ácido dicarboxílico, un cloruro de ácido dicarboxílico, un diéster de un ácido dicarboxílico, un

anhídrido de un ácido dicarboxílico, preferiblemente R<sup>1</sup> se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido glutacónico, ácido adípico, ácido mucónico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido málico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido subérico, ácido mesacónico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido tartárico, ácido itacónico, ácido glutínico, ácido citracónico, ácido brasílico, ácido dodecandioico, ácido traumático, ácido tápsico, los correspondientes cloruros de ácido, ésteres de metilo o etilo o anhídridos de estos compuestos, y sus mezclas, más preferiblemente R<sup>1</sup> se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido málico, ácido tartárico, los correspondientes cloruros de ácido, ésteres de metilo o etilo o anhídridos de estos compuestos, y sus mezclas, y lo más preferiblemente ácido adípico;

R<sup>2</sup> se deriva de una amina grasa seleccionada del grupo que consiste en 2-etilhexilamina, 2-propilheptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, (coco alquil)-amina, (aceite de palma alquil)-amina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, oleilamina, (sebo alquil)-amina, (sebo hidrogenado alquil)-amina, (semilla de colza alquil)-amina, (soja alquil)-amina, erucilamina, N-(n-decil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(n-dodecil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(coco alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(semilla de colza alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(soja alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(sebo alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(sebo hidrogenado alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(erucil)-N-metiltrimetilendiamina, isotrideciloxypropilamina y sus mezclas, preferiblemente (coco alquil)-amina o (sebo alquil)-amina;

R<sup>3</sup> se deriva de un agente alquilante seleccionado del grupo que consiste en sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, cloruro de metilo, yoduro de metilo, y sus mezclas, preferiblemente sulfato de dimetilo o cloruro de metilo.

Según otra realización, el compuesto de fórmula (1a) posee las siguientes características:

R<sup>1</sup> se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, anhídrido maleico, ácido sebácico y ácido glutárico;

R<sup>2</sup> se deriva de una amina grasa etoxilada seleccionada del grupo que consiste en alquilamina (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) etoxilada y C<sub>18</sub>-insaturada, alquilamina (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) etoxilada y C<sub>18</sub>-insaturada, (coco alquil)-amina etoxilada, oleilamina etoxilada, (sebo alquil)-amina etoxilada y (aceite de palma alquil)-amina etoxilada; y

R<sup>3</sup> se deriva de un agente alquilante seleccionado del grupo que consiste en sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y cloruro de metilo, y preferiblemente es cloruro de metilo.

Según una realización preferida de la presente invención, el agente recolector de la etapa b) es un polímero del ácido adípico con coco alquil amina etoxilada (también conocida como (coco alquil)-amina) (5OE) que está totalmente cuaternizada con cloruro de metilo. Este polímero se prepara en la sección experimental con la denominación CA1. Según otra realización preferida de la presente invención, el agente recolector de la etapa b) es un polímero del ácido adípico con sebo alquil amina etoxilada (también conocida como (sebo alquil)-amina) (5OE) que está totalmente cuaternizada con cloruro de metilo. Este polímero se prepara en la sección experimental con la denominación CA2. Según otra realización preferida de la presente invención, el agente recolector de la etapa b) es un polímero del ácido adípico con sebo alquil amina etoxilada (también conocida como (sebo alquil)-amina) (11OE) que está totalmente cuaternizada con cloruro de metilo. (OE) es el número de equivalentes de óxido de etileno que han reaccionado con la alquilamina grasa.

#### 40 *Etapa c) del proceso de la invención*

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

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

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

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

Preferiblemente, el mezclado puede realizarse usando un molino en húmedo, un tanque de mezclado, una bomba de alimentación o un agitador de flotación para mezclar el recolector en la suspensión acuosa.

El mezclado puede realizarse a temperatura ambiente, es decir, a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o a otras temperaturas. Según una realización, el mezclado puede realizarse a una temperatura de  $5\text{ a }40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $10\text{ a }30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y lo más preferiblemente de  $15\text{ }^{\circ}\text{C a }25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o a otras temperaturas. Puede introducirse calor mediante cizallamiento interno o mediante una fuente externa, o una combinación de ambos.

5 El contenido en sólidos de la suspensión acuosa obtenida mediante el método de la invención puede ajustarse mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica. Para ajustar el contenido en sólidos de una suspensión acuosa que comprende un material que contiene un pigmento blanco e impurezas, la suspensión puede desaguarse parcial o totalmente mediante un proceso de filtración, centrifugación o separación térmica. Como alternativa, puede añadirse agua al material que contiene un pigmento blanco e impurezas hasta que se obtenga el contenido en  
10 sólidos deseado. Además o como alternativa, puede añadirse una suspensión que tenga un contenido menor apropiado de un material que contiene un 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 como se describe en la siguiente sección de ejemplos de entre 5 y 80% en peso basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente entre 10 y 70% en peso, más preferiblemente entre 20 y 60% en peso, y lo más preferiblemente entre 25 y 55% en peso basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión.  
15

La suspensión acuosa obtenida en la etapa c) puede tener un pH de 7 a 10, preferiblemente de 7,5 a 9,5, y más preferiblemente de 8,5 a 9,0.

20 El agente o agentes recolectores de la invención pueden añadirse en la etapa c) en una cantidad de 1 a 5 000 ppm basándose en el peso seco total del material de mineral de la etapa a), preferiblemente en una cantidad de 20 a 2 000 ppm, más preferiblemente en una cantidad de 30 a 1 000 ppm, y lo más preferiblemente en una cantidad de 50 a 800 ppm basándose en el peso seco total del material de mineral de la etapa a).

La cantidad del agente recolector de la invención puede ajustarse tomando en consideración la superficie específica de las impurezas. Según una realización, el agente recolector de la invención puede añadirse en la etapa c) en una cantidad de 1 a 100 mg por  $\text{m}^2$  de impurezas en dicho material que contiene un pigmento blanco de la etapa a), preferiblemente en una cantidad de 5 a 50 mg por  $\text{m}^2$  de impurezas en dicho material que contiene un pigmento blanco de la etapa a), y lo más preferiblemente de 10 a 45 mg por  $\text{m}^2$  de impurezas en dicho material que contiene un pigmento blanco de la etapa a). La superficie específica de las impurezas se mide como se describe en la  
25 siguiente sección de ejemplos.

Además del material que contiene un pigmento blanco e impurezas a) y del agente recolector b), pueden estar presentes uno o más aditivos en la suspensión acuosa. Los posibles aditivos son, por ejemplo, agentes de ajuste del pH, disolventes (agua, uno o más disolventes orgánicos y sus mezclas), depresores, tales como almidón, quebracho, taninos, dextrinas y goma de guar, y polielectrolitos, tales como polifosfatos y vidrio soluble, que tienen un efecto dispersante, a menudo combinado con un efecto depresor. Otros aditivos convencionales conocidos en la técnica de la flotación son los espumantes (agentes espumantes), tales como metil isobutil carbinol, trietoxibutano, aceite de pino, terpineol y poli(óxido de propileno) y sus éteres de alquilo, entre los cuales, los espumantes preferidos son metil isobutil carbinol, trietoxibutano, aceite de pino y terpineol. Como ejemplos no limitantes, los aditivos convencionales preferidos son, en general, espumantes, entre los cuales el terpineol es el que se emplea más habitualmente.  
30

Además, uno o más agentes recolectores convencionales distintos conocidos en la técnica de la flotación, y preferiblemente uno o más agentes recolectores catiónicos convencionales, pueden estar en la suspensión acuosa formada en la etapa c). Los agentes recolectores catiónicos convencionales preferidos son los que no contienen átomos de azufre, y lo más preferidos son los que contienen solo átomos de carbono, nitrógeno e hidrógeno y, opcionalmente, átomos de oxígeno. Sin embargo, los agentes recolectores catiónicos convencionales, en forma de sus sales de adición con ácidos, pueden contener uno o más átomos de azufre cuando el propio ácido salificante comprende uno o más átomos de azufre, por ejemplo, ácido sulfúrico, sulfónico o alcansulfónico.  
35

Los ejemplos de agentes recolectores catiónicos convencionales que pueden estar presentes en la suspensión obtenida en la etapa c) pueden incluir, pero no se limitan a aminas grasas y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, poli(alquilenaminas) grasas y sus sales, por ejemplo, poli(etilenaminas), poli(propilenaminas) y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, amidopoli(aminas) grasas y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, amidopoli(alquilenaminas) grasas y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, imidazolininas grasas y sus sales, así como sus derivados alcoxilados, ácido aminocarboxílico N-alquil graso y sus sales, por ejemplo, ácido aminopropiónico N-alquil graso y sus sales, alquil éter aminas y alquil éter diaminas y sus sales, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario grasos, compuestos de amonio cuaternario de mono(alquil graso), compuestos de amonio cuaternario de di(alquil graso), tales como los descritos en el documento WO 2007/122148 A1, y similares.  
40  
45  
50  
55

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

5 Los ejemplos específicos de agentes recolectores catiónicos convencionales que pueden estar presentes en la suspensión obtenida en la etapa c) pueden incluir, sin limitación, cloruro de dicoco-dimetilamonio (CAS RN 61789-77-3), cloruro de coco-dimetilbencilamonio (CAS RN 61789-71-7), cloruro de sebo dimetilbencilamonio (CAS RN 61789-75-1), sebo monoamina etoxilada, diacetato de 1,3-propandiamina-N-sebo (CAS RN 68911-78-4), N,N',N'-trihidroxietil N-sebo propilendiamina (CAS RN 61790-85-0), N,N',N'-trihidroxietil N-oleil propilendiamina (CAS RN 103625-43-0), N,N',N'-trihidroxietil N-lauril propilendiamina (CAS RN 25725-44-4), imidazolina de alquil graso obtenida mediante la condensación de dietilentriamina y ácido oleico graso (CAS RN 162774-14-3), N,N',N'-trihidroxietil N-behenil propilendiamina (CAS RN 91001-82-0), isodeciloxipropil-1,3-diaminopropano (CAS RN 72162-46-0), metilsulfato de N,N-dí(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 uno o más ácidos, 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 anteriores compuestos, en todas las proporciones, y similares.

20 Las "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<sub>2</sub> y un grupo terminal NH<sub>2</sub>, así como otro grupo amina primaria, secundaria o terciaria.

25 Si existen aditivos y/o agentes recolectores convencionales en la suspensión, el agente recolector de la presente invención puede estar presente del 1% en peso al 100% en peso, más preferiblemente del 10% en peso al 100% en peso, generalmente del 20% en peso al 100% en peso, y de modo ventajoso del 1% en peso al 99% en peso, más preferiblemente del 10% en peso al 99% en peso, generalmente del 20% en peso al 99% en peso con relación a la cantidad total del agente recolector y los aditivos adicionales.

#### *Etapa d) del proceso de la invención*

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

30 El gas puede introducirse, en general, en el recipiente de la etapa d) a través de uno o más puertos de entrada localizados en la mitad inferior del recipiente. Como alternativa, o además, el gas puede introducirse a través de puertos de entrada localizados en un dispositivo de agitación en dicho recipiente. El gas después sube de modo natural a través de la suspensión.

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

35 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 entre 0,1 y 2 mm.

El caudal del gas en la etapa d) puede ajustarse, por ejemplo, entre 0,1 y 30 dm<sup>3</sup>/min, preferiblemente entre 1 y 10 dm<sup>3</sup>/min, y lo más preferiblemente entre 3 y 7 dm<sup>3</sup>/min en una célula de flotación de 4 dm<sup>3</sup>.

40 Según una realización preferida de la invención, la etapa d) puede llevarse a cabo en una célula de agitación y/o una columna de flotación y/o un dispositivo de flotación neumático y/o un dispositivo de flotación que incluye una inyección de gas.

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 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.

45 Según una realización preferida, la etapa d) se realiza hasta que ya no se forma más espuma o puede observarse de modo visual o hasta que no puedan recogerse más impurezas en la espuma.

#### *Etapa e) del proceso de la invención*

La etapa e) del proceso de la invención se refiere a recuperar el producto que contiene un pigmento blanco retirando la fase que porta el pigmento blanco de la suspensión acuosa obtenida después de la etapa d).

50 El proceso de la invención comprende al menos una etapa de flotación indirecta. Por contraste con 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 que las impurezas indeseables floten preferentemente y se retiren, dejando una suspensión que está más concentrada con respecto a los pigmentos blancos deseables.

- Según la presente invención, el proceso de la invención conduce a la formación de una espuma que contiene las impurezas y una fase que porta el pigmento blanco con el producto que contiene el pigmento blanco. Las impurezas hidrofobizada migran hacia la superficie de la suspensión y se concentran en una espuma sobrenadante en la superficie. Esta espuma puede recogerse retirándola de la superficie usando, por ejemplo, un rascador, o simplemente dejando que la espuma rebose y trasladando la espuma a un recipiente de recolección distinto. Después de recoger la espuma, quedará la fase que porte el pigmento blanco que contiene el producto que contiene un pigmento blanco no flotado. El producto que contiene un pigmento blanco que permanece en la suspensión acuosa puede recogerse mediante filtración para retirar la fase acuosa, mediante decantación o mediante otros medios que se emplean habitualmente en la técnica para separar líquidos de sólidos.
- 5 El producto que contiene un pigmento blanco recogido puede someterse a una o más etapas posteriores de flotación por espuma según la invención o según métodos de flotación por espuma de la técnica anterior.
- Según una realización preferida, la fase que porta el pigmento blanco obtenida a partir de la etapa e) puede triturarse antes y/o después de la etapa e).
- 15 La etapa de trituración puede realizarse con cualquier dispositivo de trituración convencional, por ejemplo, usando un molino de bolas, un molino de martillos, un molino de varillas, un molino vibrante, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de esferas vertical, un molino de desgaste, un molino de puntas, o un molino de martillos. Sin embargo, puede usarse cualquier otro dispositivo que sea capaz de triturar el producto que contiene un pigmento blanco recuperado durante la etapa e) del método.
- 20 A la etapa e) del proceso de la invención le puede seguir al menos una etapa de trituración o clasificación, por ejemplo, mediante trituración en húmedo y tamizado para lograr una suspensión del producto triturado fino y/o al menos otra etapa de tratamiento.
- 25 Las impurezas hidrofobizadas obtenidas mediante el proceso de la invención y, preferiblemente, los silicatos hidrofobizados que están contenidos en la espuma pueden recogerse como se indicó 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 solo en un silicato de color blanco. Por ejemplo, la impureza puede consistir solo 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 posteriormente y usarse en aplicaciones adecuadas. Las impurezas que contienen solo silicatos que tienen un aspecto blanco cuando se iluminan con luz diurna y, preferiblemente, que solo contienen un silicato blanco que tiene un aspecto blanco cuando se iluminan con luz diurna obtenidas mediante el proceso de la invención pueden usarse del mismo modo que el producto que contiene un pigmento blanco, por ejemplo, en aplicaciones de papel, plásticos, pinturas, revestimientos, cementos, cosméticos, tratamiento de aguas, alimentos, productos farmacéuticos, tintas y/o aplicaciones agrícolas.
- 35 *Producto que contiene un pigmento blanco obtenido mediante el proceso de la invención*
- En una realización preferida, el producto que contiene un pigmento blanco obtenido mediante el proceso de la invención puede comprender al menos 95% en peso de pigmentos blancos, basándose en el peso seco, preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, y lo más preferiblemente al menos 99,9% en peso basándose en el peso seco.
- 40 En otra realización, el producto que contiene un pigmento blanco obtenido mediante el proceso de la invención puede comprender menos de 60 ppm, preferiblemente menos de 35 ppm, más preferiblemente menos de 15 ppm, y lo más preferiblemente menos de 5 ppm del agente recolector o los productos de su degradación basándose en el peso seco.
- 45 El producto que contiene un pigmento blanco, así como la fase que porta el pigmento blanco obtenida mediante el proceso de la invención puede emplearse en aplicaciones de papel, plásticos, pinturas, revestimientos, cementos, cosméticos, tratamiento de aguas, alimentos, productos farmacéuticos, tintas y/o aplicaciones agrícolas. Preferiblemente, el producto que contiene un pigmento blanco puede usarse en un proceso de acabado en húmedo de una máquina de fabricación de papel, en papel para cigarrillos, cartón y/o aplicaciones de revestimientos, o como soporte para la impresión por rotogravado y/u offset y/o la impresión por inyección de tinta y/o la impresión por inyección de tinta continua y/o la flexografía y/o la electrofotografía y/o de superficies decorativas.
- 50 Cuando se usa el término "comprende" en la presente descripción y reivindicaciones, este no excluye otros elementos. Para los objetivos de la presente invención, la expresión "consiste en" se considera una realización preferida de la expresión "que comprende". Si en lo sucesivo, un grupo se define como que comprende al menos un cierto número de realizaciones, esto también debe entenderse que describe a un grupo, que preferiblemente consiste solo en estas realizaciones.
- 55 Cuando se emplea un artículo indefinido o definido cuando se menciona un sustantivo singular, por ejemplo,

"un/una" o "e/la", este incluye el plural de ese sustantivo, a menos que se indique específicamente lo contrario.

Las expresiones y los términos "que puede obtenerse" o "que puede definirse" y "obtenido" o "definido" se emplean de modo intercambiable. Esto significa, por ejemplo, que, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, el término "obtenido" no indica, por ejemplo, que una realización deba obtenerse, por ejemplo, mediante la secuencia de etapas que sigue al término "obtenido", aunque dicha comprensión limitada siempre se incluye en los términos "obtenido" o "definido" como una realización preferida.

El alcance y el interés de la invención se entenderán mejor basándose en los siguientes ejemplos, que pretenden ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitantes.

### Ejemplos

#### 10 1. Métodos de medición

##### *Medición del pH*

El pH se midió a 25 °C usando un pH-metro Mettler Toledo Seven Easy y un electrodo de pH Mettler Toledo InLab® Expert Pro. Primero se realizó una calibración de tres puntos (según el método del segmento) del instrumento usando disoluciones tampón disponibles en el mercado que tienen unos valores de pH de 4, 7 y 10 a 20 °C (de Aldrich). Los valores de pH indicados fueron los valores de criterio de valoración detectados por el instrumento (el criterio de valoración se fija cuando la señal medida se diferencia en menos de 0,1 mV del promedio a lo largo de los últimos 6 segundos).

*Distribución del tamaño de partícula (proporción en masa de partículas con un diámetro < X) y mediana ponderada del diámetro de grano (d<sub>50</sub>) del material en partículas*

20 La distribución del tamaño de partícula ("Particle Size Distribution", PSD) y la correlativa mediana del diámetro de grano d<sub>50</sub> se midieron con analizadores de difracción de láser, con un Malvern Mastersizer 2000 en el caso de una d<sub>50</sub> mayor que 5 µm, o con un Micromeritics Sedigraph™ 5120 en el caso de materiales más finos (< 5 µm). La medición se realizó en una disolución acuosa al 0,1% en peso de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, y las muestras se dispersaron usando antes un agitador de alta velocidad y ultrasonidos. Mientras que el Sedigraph funciona por medio del método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico, el Mastersizer funciona en un modo de circulación.

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

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

##### *Mediciones de la superficie específica (BET)*

Se determinó la superficie específica (en m<sup>2</sup>/g) del pigmento blanco o de las impurezas usando nitrógeno y el método BET, que es muy conocido por los expertos en la técnica (ISO 9277:2010). Después se obtuvo la superficie específica total (en m<sup>2</sup>) del pigmento blanco o de las impurezas mediante la multiplicación de la superficie específica y la masa (en g) del pigmento blanco o las impurezas. El método y el instrumento son conocidos por los expertos en la técnica y se emplean habitualmente para determinar la superficie específica de pigmentos blancos o de impurezas.

##### *Medición del brillo y del índice amarillo ("Yellow Index", YI)*

Las muestras procedentes del proceso de flotación se secaron mediante microondas. Los polvos secos obtenidos se prepararon en una prensa para polvos para obtener una superficie plana, y se mide el brillo Tappi (brillo ISO R457) según ISO 2469 usando un ELREPHO 3000 de la empresa Datacolor. Los resultados para el brillo Tappi se indican en porcentaje en comparación con un patrón de calibración.

El índice amarillo se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$YI = 100 * (R_x - R_z) / R_y$$

#### 45 *Determinación del contenido en HCl insoluble*

Se pesaron 10 g de material bruto (producto seco o suspensión tras considerar el contenido en sólidos) en un vaso de precipitado de 400 ml, se suspendieron en 50 ml de agua desmineralizada (desmin.) y se mezclaron con HCl 40 ml (8 N = 25%). Después de que finalizase la formación de dióxido de carbono, la mezcla se hirvió durante 5 minutos, se enfrió hasta la temperatura ambiente y después se cribó con un filtro de membrana previamente pesado. La pared del vaso de precipitado se enjuagó 3 veces con 20 ml de agua desmin. y después el filtro se secó a 105 °C en el microondas hasta que se alcanza un peso constante. Después de que el filtro se enfriase en un secador, se



volvió a pesar y se calculó el contenido en HCl insoluble (insol.) según la siguiente ecuación:

$$\text{HCl- cont. en insolubles [\% en peso]} = \frac{\text{gruesos del filtro [g]} - \text{tara del filtro [g]}}{\text{muestra pesada [g]} (\text{masa seca de la suspensión})} \times 100 \%$$

#### *Determinación de la capacidad de carga*

5 La carga superficial de las partículas que portan el agente recolector en la suspensión se midió mediante un detector de carga de partículas Mütek (PCD04, de BTG) usando una titulación con polietilensulfonato de sodio (Na-PES) en [ $\mu$  Val/Kg].

#### *Determinación del valor de ácido*

El valor de ácido se midió mediante una titulación potenciométrica usando una disolución de hidróxido de potasio como reactivo y alcohol isopropílico como disolvente.

10 En un vaso de precipitado de 250 ml se pesaron de modo preciso 10 g de la muestra que se va a analizar ( $S_w$ , precisión al mg) y se añadieron 70 ml de alcohol isopropílico. La mezcla se agitó y se calentó con cuidado, si fue necesario, para obtener una muestra homogénea. El electrodo de referencia de vidrio combinado del titulador se introdujo en la disolución, que después se agitó con un agitador magnético. La titulación de ácido-base de la muestra se realizó usando una disolución de hidróxido de potasio (KOH) acuosa 0,1 N y se registró la evolución del pH en el titulador. El punto equivalente se determinó gráficamente usando métodos conocidos por los expertos en la técnica, y se determinó el volumen de disolución de hidróxido de potasio ( $V_{\text{KOH}}$ , en ml) usado para alcanzar este punto. Después se obtuvo el valor de ácido ("acid value", AV) según el siguiente cálculo:

$$\text{AV} = \frac{[\text{Normalidad de la disolución de KOH (mol/l)}] \times 56,1 \times V_{\text{KOH}}}{S_w}$$

## 2. Agentes recolectores

### 20 *Síntesis del agente recolector 1 (CA1)*

Se introdujeron 2025,8 g de coco alquil amina etoxilada (Noramox C5, suministrada por CECA, Francia, contiene 5 moles de grupos etoxi) y 0,2 g de ácido hipofosfórico (al 50%) en un matraz de fondo redondo de 4 litros. La mezcla se calentó hasta 80 °C con burbujeo de nitrógeno, después el burbujeo se detuvo y se añadieron 503,7 g de ácido adípico con agitación. Después de 15 minutos, la temperatura de la mezcla aumentó hasta 160 °C durante 1 hora y se disminuyó progresivamente la presión en el recipiente hasta alcanzar una presión de 6,67 kPa (50 mm Hg). Después de una hora a 160 °C y 6,67 kPa, la mezcla se calentó hasta 200 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas. Después la temperatura aumentó hasta 220 °C y se mantuvo hasta que casi todo el ácido se hubo consumido (valor de ácido <5 meq/g). La mezcla se enfrió hasta 60 °C y la esteramina resultante (3) se recuperó sin más tratamientos.

30 Se cargaron 2 000 g de esteramina (3) en un reactor de vidrio de 6 litros y se añadieron 300 g de isopropanol. Se añadió cloruro de metilo hasta que la presión en el reactor de vidrio alcanzó 2,9 bares, después la temperatura aumentó hasta 85 °C y la mezcla se mantuvo entre 80 y 85 °C hasta que se produjo la reacción completa (la reacción completa se logra cuando la cantidad total de nitrógeno básico es menor o igual a 0,2 mmol·g<sup>-1</sup>, según se mide mediante titulación con ácido clorhídrico 0,2 N en isopropanol). Después se dejó que la mezcla se enfriase hasta 65 °C y se redujo la presión hasta la presión atmosférica. Después de 2 horas de burbujeo de nitrógeno a través de la mezcla, el agente recolector 1 (CA1) obtenido se recuperó y se diluyó con isopropanol para alcanzar un contenido en isopropanol de 30% en peso, según se determina mediante un análisis de cromatografía de gases apropiado. El agente recolector (CA1) también se conoce como polímero del ácido adípico con coco alquil amina etoxilada (también conocida como (coco alquil)-amina) (5OE) que está totalmente cuaternizada con cloruro de metilo.

40

### *Síntesis del agente recolector 2 (CA2)*

45 Se introdujeron 2201,7 g de sebo alquil amina etoxilada (Noramox S5, suministrada por CECA, Francia, contiene 5 moles de grupos etoxi) y 0,2 g de ácido hipofosfórico (al 50%) en un matraz de fondo redondo de 4 litros. La mezcla se calentó hasta 80 °C con burbujeo de nitrógeno, después el burbujeo se detuvo y se añadieron 503,7 g de ácido adípico con agitación. Después de 15 minutos, la temperatura de la mezcla aumentó hasta 160 °C durante 1 hora y se disminuyó progresivamente la presión en el recipiente hasta alcanzar una presión de 6,67 kPa (50 mm Hg).

## ES 2 801 750 T3

Después de una hora a 160 °C y 6,67 kPa, la mezcla se calentó hasta 200 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas. Después la temperatura aumentó hasta 220 °C y se mantuvo hasta que casi todo el ácido se hubo consumido (valor de ácido <5 meq/g). La mezcla se enfrió hasta 60 °C y la esteramina resultante (4) se recuperó sin más tratamientos.

- 5 Se cargaron 2 038,9 g de esteramina (4) en un reactor de vidrio de 6 litros y se añadieron 305,8 g de isopropanol. Se añadió cloruro de metilo hasta que la presión en el reactor de vidrio alcanzó 2,9 bares, después la temperatura aumentó hasta 85 °C y la mezcla se mantuvo entre 80 y 85 °C hasta que se produjo la reacción completa (la reacción completa se logra cuando la cantidad total de nitrógeno básico es menor o igual a 0,2 mmol·g<sup>-1</sup>, según se mide mediante titulación con ácido clorhídrico 0,2 N en isopropanol). Después se dejó que la mezcla se enfriase hasta 65 °C y se redujo la presión hasta la presión atmosférica. Después de 2 horas de burbujeo de nitrógeno a través de la mezcla, el agente recolector 2 (CA2) obtenido se recuperó y se diluyó con isopropanol para alcanzar un contenido en isopropanol de 30% en peso, según se determina mediante un análisis de cromatografía de gases apropiado. El agente recolector (CA2) también se conoce como polímero del ácido adípico con sebo alquil amina etoxilada (también conocida como (sebo alquil)-amina) (5OE) que está totalmente cuaternizada con cloruro de metilo.

*Agente recolector 3 (CA3) (comparativo)*

Reactivo Lupromin FP 18 AS, esterquat polimérico, disponible en el mercado en BASF.

*Agentes recolectores 4 a 15 (CA4 a CA15)*

- 20 Se prepararon los siguientes agentes recolectores (CA4 a CA15) usando las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 1 y se obtienen haciendo reaccionar los siguientes compuestos:

Tabla 1: Agentes recolectores CA4 a CA15

Agentes recolectores	Amina grasa alcoxilada de fórmula (II)	Ácido dicarboxílico o un derivado de fórmula (Ia) o (Ib)	Proporción molar (II)/(Ia) o (II)/(Ib)	Agente alquilante R <sup>3</sup> X para la reacción de cuaternización
CA4	sebo alquil amina etoxilada (2OE)	ácido adípico	1,33	cloruro de metilo
CA5	sebo alquil amina etoxilada (5OE)	ácido maleico	1,33	cloruro de metilo
CA6	sebo alquil amina etoxilada (5OE)	ácido sebácico	1,33	cloruro de metilo
CA7	oleilamina etoxilada (5OE)	ácido adípico	1,33	cloruro de metilo
CA8	aceite de palma alquil amina etoxilada (5OE)	ácido adípico	1,33	cloruro de metilo
CA9	coco alquil amina etoxilada (2OE)	ácido adípico	1,33	cloruro de metilo
CA10	coco alquil amina etoxilada (5OE)	anhídrido succínico	1,33	cloruro de metilo
CA11	sebo alquil amina etoxilada (2OE)	ácido adípico	1,5	cloruro de metilo

CA12	sebo alquil amina etoxilada (5OE)	ácido adípico	1,5	cloruro de metilo
CA13	sebo alquil amina etoxilada (5OE)	ácido adípico	1,33	sulfato de dimetilo
CA14	sebo alquil amina etoxilada (5OE)	ácido adípico	1,33	sulfato de dietilo
CA15	sebo alquil amina etoxilada (5OE)	ácido glutárico	1,33	cloruro de metilo

En la tabla 1, la amina grasa alcoxilada de fórmula (II) se describe según el origen de la cadena de alquilo graso. El número de equivalentes de óxido de etileno ("ethylene oxide", OE) que se han hecho reaccionar con la alquil amina graso se indica entre paréntesis. Todos los agentes recolectores CA4 a CA15 están totalmente cuaternizados.

- 5 Los agentes recolectores CA4 a CA15 también mostraron unas buenas propiedades en el proceso para fabricar productos que contienen pigmentos blancos según la presente invención.

### 3. Ensayos de flotación

10 Todos los ensayos de flotación por espuma se realizaron a temperatura ambiente ( $20 \pm 2$  °C) en una célula de flotación de laboratorio Outotec equipada con un agitador gasificador cónico con agitación a 1 600 rpm con el uso de una célula de vidrio de 4 dm<sup>3</sup> de capacidad. El contenido en sólidos de la suspensión acuosa que contiene un material que contiene un pigmento blanco e impurezas añadida a la máquina de flotación era de 33% en peso seco, y dicho material que contiene un pigmento blanco e impurezas procede de depósitos de rocas de mármol sedimentarias con diferente origen, que ya estaban siendo sometidos a un proceso de flotación. El agua usada fue el agua de grifo original de cada proceso de flotación local.

- 15 Se administró 80%, una dosificación empleada típica, del agente de flotación al inicio del ensayo y se mezcló dentro de un tiempo de acondicionamiento de 2 min. Se añadió una segunda dosificación, dependiendo del producto de espuma conseguido y de las impurezas que se ven a simple vista en la célula.

Después se introdujo un gas de flotación, que consiste en aire, a través de los orificios situados a lo largo del eje del agitador a una velocidad de aproximadamente 2 dm<sup>3</sup>/min.

- 20 La espuma creada en la superficie de la suspensión se separó de la suspensión mediante rebosado y retirada hasta que no pudo recogerse más espuma, y la suspensión remanente y la espuma recogida se desaguaron y se secaron para formar dos concentrados para los análisis de equilibrio de masas y de calidad, tales como la determinación de la fracción de carbono.

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

- 25 Ejemplos 1 a 3

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

Tabla 2: Ensayos de flotación

Datos de flotación				Producto que comprende un pigmento blanco		
Ensayo n.º	Agente recolector	Cantidad de agente recolector [ppm]	Tiempo de flotación [minutos]	Impurezas [% en peso] <sup>a)</sup>	Brillo Tappi	Índice de amarillo
1	CA1	300	15	0,79	91,18	2,44
2	CA1	400	20	0,05	93,40	2,43
3	CA1	500	25	0,05	94,06	2,23
4	CA2	300	15	0,77	90,89	2,05
5	CA2	400	20	0,06	93,06	2,52
6	CA2	500	25	0,05	93,73	2,39
7C	CA3	400	20	0,95	90,70	1,94
8C	CA3	500	20	0,08	93,58	2,22
9C	CA3	600	25	0,06	93,90	2,09

a) Impurezas expresadas como compuestos insolubles en HCl 8 N.

5 Tal como puede deducirse de los ejemplos 1 a 6, el proceso de la invención para fabricar productos que contienen pigmentos blancos muestra buenos resultados (una baja cantidad de impurezas en el producto que contiene un pigmento blanco, valores elevados de brillo Tappi y valores bajos de los índices de amarillo) incluso a bajas cantidades de agente recolector (ensayo n.º 2 o 3: 400 ppm) dentro de la suspensión acuosa. Un proceso según los ejemplos comparativos 7C a 9C emplea agentes recolectores según la técnica anterior y produce un producto que comprende una cantidad mayor de impurezas. La comparación de los productos purificados con la misma cantidad de agentes recolectores (ensayos n.ºs 2, 5 y 7C) demuestra que los productos obtenidos mediante un proceso que emplea agentes recolectores según la invención tienen una cantidad menor de impurezas.

#### 4. Ensayos de estabilidad

15 Para investigar la estabilidad del reactivo, este se agitó en paralelo a 20 °C y a 40 °C durante 24 h, y se controló la reducción de la carga Mytek positiva durante periodos de tiempo definidos empleando Na-PES como agente de titulación aniónico. Los productos resultantes se usaron después para ensayos de flotación en laboratorio en comparación con los originales. Los ensayos de flotación se realizaron al pH natural de 8,5 a 9.

Tabla 3: Ensayos de estabilidad

Agente recolector	Temperatura [°C]	Tiempo [h:min]	Capacidad de carga [µVal/kg]
CA1 (de la invención)	20	0	13 622
CA1 (de la invención)	20	1:41	12 771
CA1 (de la invención)	20	5:01	10 866

## ES 2 801 750 T3

CA1 (de la invención)	20	23:30	10 755
CA1 (de la invención)	40	0	13 622
CA1 (de la invención)	40	1:12	13 361
CA1 (de la invención)	40	5:29	11 037
CA1 (de la invención)	40	22:55	9 799
CA3 (comparativo)	20	0	12 051
CA3 (comparativo)	20	1:38	11 075
CA3 (comparativo)	20	4:58	90 53
CA3 (comparativo)	20	23:30	61 63
CA3 (comparativo)	40	0	12 051
CA3 (comparativo)	40	1:12	8 805
CA3 (comparativo)	40	5:29	6 320
CA3 (comparativo)	40	22:52	5 101

5 La capacidad de carga del agente recolector según la invención se reduce en 21% a 20 °C y en 28% a 40 °C después de aproximadamente 24 h, mientras que el agente recolector según la técnica anterior muestra una reducción de la capacidad de carga en 49% a 20 °C y en 58% a 40 °C. Los resultados confirman que los agentes recolectores según la invención muestran una mayor estabilidad en comparación con los agentes recolectores de la técnica anterior.

Los ensayos de flotación según las condiciones indicadas en la sección 3 se realizaron con los agentes recolectores originales (ensayos n<sup>os</sup> 10 y 12C) y con agentes recolectores que se habían almacenado durante 24 h a 40 °C como una disolución acuosa al 1% en peso (ensayos n<sup>os</sup> 11 y 13C).

10

Tabla 4: Ensayos de flotación

Datos de flotación				Producto que comprende un pigmento blanco
Ensayo n.º	Agente recolector	Cantidad de agente recolector [ppm]	Tiempo de flotación [minutos]	Impurezas [% en peso] <sup>a)</sup>
10	CA1	500	25	0,05
11	CA1	500	25	0,07
12C	CA3	600	30	0,06
13C	CA3	600	30	1,49

a) Impurezas expresadas como compuestos insolubles en HCl 8 N.

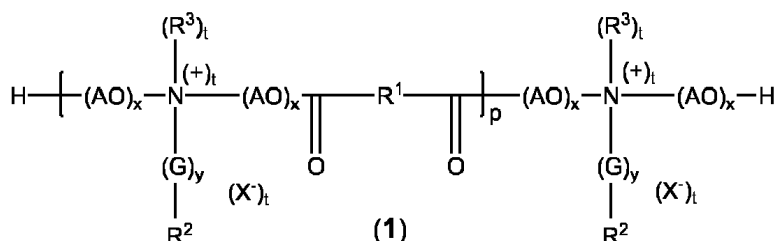
Los resultados mostrados en la anterior tabla 4 confirman que la actuación de los agentes recolectores según la invención antes y después del almacenamiento es mayor que la actuación de los agentes recolectores de la técnica anterior. Incluso después de 24 h de almacenamiento, la actuación de los agentes recolectores según la invención es mayor que la actuación de los agentes recolectores de la técnica anterior originales (comparación del ensayo n.º 11 con el ensayo n.º 12C).

5

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para la fabricación de productos que contienen pigmentos blancos, que se caracteriza por que dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar al menos un material que contiene un pigmento blanco e impurezas;
- 5 b) proporcionar al menos un agente recolector seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1):



R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

- i) un enlace directo,
- 10 ii) una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, lineal o ramificada C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituida con uno o más grupos -OH, uno o más grupos metilo y/o metileno, un grupo cicloalquileo, un grupo cicloalquenileno y/o un grupo arileno, preferiblemente:

A) un radical alquileo que tiene de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, lo más preferiblemente un radical alquileo sustituido, en el que dicho radical alquileo sustituido está sustituido con 1 o 2 grupos -OH, 1 o 2 grupos metilo y/o metileno, un grupo cicloalquileo, un grupo cicloalquenileno y/o un grupo arileno, o

B) un radical alquenileno que tiene de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un radical alquenileno sustituido, en el que dicho radical alquenileno sustituido está sustituido con 1 o 2 grupos -OH, 1 o 2 grupos metilo y/o metileno, un grupo cicloalquileo, un grupo cicloalquenileno y/o un grupo arileno;

20 R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, o un grupo de fórmula R<sup>4</sup>-O-(A'O)<sub>w</sub>-T-, en la que:

R<sup>4</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono;

w es un número dentro del intervalo de 0 a 20;

A'O es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y

25 T representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

R<sup>3</sup> se selecciona del grupo que consiste en un grupo hidrocarbilo o un grupo bencilo;

AO representa un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono;

X representa un anión derivado de un agente alquilante R<sup>3</sup>X;

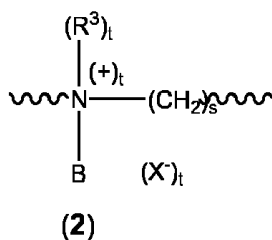
x es un número dentro del intervalo de 1 a 20;

30 p es un número dentro del intervalo de 1 a 15;

t es 0 o 1;

y es 0 o 1; y

G representa un grupo de fórmula (2):



en la que:

B representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o representa un grupo bencilo;

s es 1, 2 o 3;

5  $R^3$ , X y t son como se definió anteriormente;

$N^+$  está conectado a  $R^2$  en la fórmula (1); y

$(CH_2)_s$  está conectado al átomo de nitrógeno cuaternario en la fórmula (1);

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

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

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

15 2.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que el proceso implica una etapa de flotación indirecta que conduce a la formación de una espuma que contiene las impurezas y una fase que porta el pigmento blanco con el producto que contiene el pigmento blanco.

20 3.- Un proceso 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, un material de mineral que comprende carbonato de calcio, dolomita, barita, óxido de aluminio, dióxido de titanio y mezclas de los anteriores y/o el pigmento de mineral blanco es un carbonato de metal alcalinotérreo, preferiblemente un carbonato de calcio, y lo más preferiblemente carbonato de calcio triturado.

4.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material que contiene un pigmento blanco comprende impurezas seleccionadas del grupo que consiste en sulfuros de hierro, óxidos de hierro, grafito, silicatos y sus mezclas.

25 5.- Un proceso según la reivindicación 4, en el que el silicato se selecciona del grupo que consiste en cuarzo, una mica, una anfibolita, un feldespato, un mineral arcilloso y sus mezclas, y preferiblemente es cuarzo, o 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 sus mezclas.

30 6.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de pigmento blanco en el material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) es del 0,1 al 99,9% en peso, basándose en el peso seco, preferiblemente del 30 al 99,7% en peso, más preferiblemente del 60 al 99,3% en peso, y lo más preferiblemente del 80 al 99% en peso, basándose en el peso seco y/o la proporción de pigmento blanco:impurezas en el material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) es de 0,1:99,9 a 99,9:0,1, basándose en el peso seco, preferiblemente de 30:70 a 99,7:0,3, más preferiblemente de 60:40 a 99,3:0,7, y lo más preferiblemente de 80:20 a 99:1, basándose en el peso seco y/o el material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) tiene una mediana ponderada de diámetro de grano en el intervalo de 1 a 1 000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 3 a 700  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 5 a 500  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 10 a 80  $\mu\text{m}$  o de 100 a 400  $\mu\text{m}$ .

35 7.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de fórmula (1) se caracteriza como sigue:

40  $R^1$  representa un radical alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente 4 átomos de carbono;

$R^2$  representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 24 átomos de carbono o un grupo de fórmula  $R^4\text{-O-(A'O)}_w\text{-T}$ ;

en la que:

$R^4$  representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 12 a 24 átomos de carbono;



w es un número que varía de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 3;

A'O representa un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y

T representa un radical alquilenoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente que tiene de 2 a 3 átomos de carbono;

5 R<sup>3</sup> representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

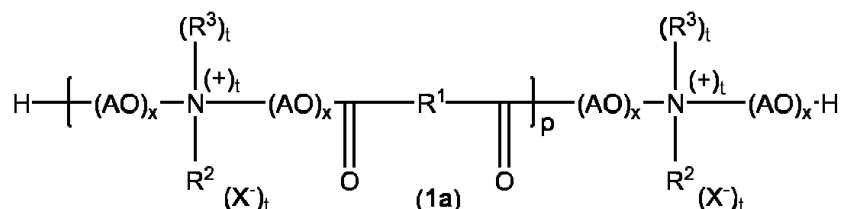
X representa halógeno, sulfato o carbonato;

AO representa un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente tiene 2 átomos de carbono;

x es un número dentro del intervalo de 1 a 10, más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 6; y

10 p es un número dentro del intervalo de 1 a 10, más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 5.

8.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto, tal como se proporciona en la etapa b), se selecciona del grupo que consiste en compuestos de fórmula (1a):



en la que:

15 AO, p, t, x, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y X son como se definió en la reivindicación 1, preferiblemente como se definió en la reivindicación 7.

9.- Un proceso según la reivindicación 8, en el que el compuesto de fórmula (1a) se caracteriza como sigue:

R<sup>1</sup> representa un radical alquilenoxi que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y más preferiblemente tiene 4 átomos de carbono;

20 R<sup>2</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente que tiene de 12 a 24 átomos de carbono;

R<sup>3</sup> representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquilo que tiene 1 o 2 átomos de carbono, y más preferiblemente es un grupo metilo;

AO es un grupo alquilenoxi, preferiblemente un grupo etoxi;

25 X es un anión derivado de un agente alquilante R<sup>3</sup>X, preferiblemente cloruro o sulfato;

x es un número dentro del intervalo de 1 a 15, preferiblemente dentro del intervalo de 2 a 10, y más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 6;

p es un número dentro del intervalo de 1 a 15; y

t es 0 o 1, preferiblemente 1.

30 10.- Un proceso según la reivindicación 8 o 9, en el que el compuesto de fórmula (1a) posee al menos una de las siguientes características:

R<sup>1</sup> se deriva de un ácido dicarboxílico, un cloruro de ácido dicarboxílico, un diéster de un ácido dicarboxílico, un anhídrido de un ácido dicarboxílico, preferiblemente R<sup>1</sup> se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido glutacónico, ácido adípico, ácido mucónico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido málico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido subérico, ácido mesacónico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido tartárico, ácido itacónico, ácido glutínico, ácido citracónico, ácido brasílico, ácido dodecandioico, ácido traumático, ácido tápsico, los correspondientes cloruros de ácido, ésteres de metilo o etilo o anhídridos de estos compuestos, y sus mezclas, más preferiblemente R<sup>1</sup> se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido málico, ácido tartárico, los correspondientes cloruros de ácido, ésteres de metilo o etilo o anhídridos de estos

compuestos, y sus mezclas, y lo más preferiblemente ácido adípico;

- 5 R<sup>2</sup> se deriva de una amina grasa seleccionada del grupo que consiste en 2-etilhexilamina, 2-propilheptilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, (coco alquil)-amina, (aceite de palma alquil)-amina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, oleilamina, (sebo alquil)-amina, (sebo hidrogenado alquil)-amina, (semilla de colza alquil)-amina, (soja alquil)-amina, erucilamina, N-(n-decil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(n-dodecil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(coco alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(semilla de colza alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(soja alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(sebo alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(sebo hidrogenado alquil)-N-metiltrimetilendiamina, N-(erucil)-N-metiltrimetilendiamina, isotridecilohipropilamina y sus mezclas, preferiblemente (coco alquil)-amina o (sebo alquil)-amina;
- 10 R<sup>3</sup> se deriva de un agente alquilante seleccionado del grupo que consiste en sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, cloruro de metilo, yoduro de metilo, preferiblemente sulfato de dimetilo o cloruro de metilo, y sus mezclas.
- 11.- Un proceso según la reivindicación 8 o 9, en el que el compuesto de fórmula (1a) posee una de las siguientes características:
- 15 R<sup>1</sup> se deriva de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido adípico, anhídrido maleico, ácido sebácico y ácido glutárico;
- R<sup>2</sup> se deriva de una amina grasa etoxilada seleccionada del grupo que consiste en alquilamina (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) etoxilada y C<sub>18</sub>-insaturada, alquilamina (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) etoxilada y C<sub>18</sub>-insaturada, (coco alquil)-amina etoxilada, oleilamina etoxilada, (sebo alquil)-amina etoxilada y (aceite de palma alquil)-amina etoxilada; y
- 20 R<sup>3</sup> se deriva de un agente alquilante seleccionado del grupo que consiste en sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y cloruro de metilo, y preferiblemente es cloruro de metilo.
- 12.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente recolector de la etapa b) consiste en uno o más compuestos de fórmula (1) o (1a) y/o
- 25 la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) tiene un pH de 7 a 10, preferiblemente de 7,5 a 9,5, y más preferiblemente de 8,5 a 9,0.
- 13.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente recolector se añade en la etapa c) en una cantidad de 1 a 5 000 ppm basándose en el peso seco total del material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a), preferiblemente en una cantidad de 20 a 2 000 ppm, más preferiblemente en una cantidad de 30 a 1 000 ppm, y lo más preferiblemente en una cantidad de 50 a 800 ppm basándose en el peso seco total de dicho material que contiene un pigmento blanco e impurezas de la etapa a) y/o la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) tiene un contenido en sólidos de entre 5 y 80% en peso basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión, preferiblemente entre 10 y 70% en peso, más preferiblemente entre 20 y 60% en peso, y lo más preferiblemente entre 25 y 55% en peso basándose en el peso total de los sólidos en la suspensión.
- 35 14.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden uno o más aditivos a la suspensión acuosa antes, 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, espumantes y agentes recolectores distintos de los agentes recolectores según la fórmula (1) y/o (1a) y/o la suspensión acuosa obtenida en la etapa c) se tritura durante y/o después de la etapa c).
- 40 15.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas en la etapa d) es aire y/o la suspensión en la etapa d) tiene una temperatura de entre 5 y 40 °C, preferiblemente entre 10 y 40 °C, más preferiblemente entre 10 y 30 °C, y lo más preferiblemente entre 15 y 25 °C.
- 45 16.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase que porta el 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.