



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108779344 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

(21) 申请号 201780015783.2

(72) 发明人 J·索特曼 J·A·麦尔

(22) 申请日 2017.02.13

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108779344 A

代理人 张力更

(43) 申请公布日 2018.11.09

(51) Int.CI.

C09C 1/40 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09C 1/42 (2006.01)

16156003.2 2016.02.16 EP

C09C 1/02 (2006.01)

62/298,485 2016.02.23 US

D21H 17/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.07

(56) 对比文件

CN 104540899 A, 2015.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 104540899 A, 2015.04.22

PCT/EP2017/053182 2017.02.13

EP 0291271 A1, 1988.11.17

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 104781010 A, 2015.07.15

W02017/140630 EN 2017.08.24

审查员 冯刚

(73) 专利权人 OMYA国际股份公司

地址 瑞士,奥夫特林根

权利要求书6页 说明书33页

(54) 发明名称

用于制造含有白色颜料的产品的方法

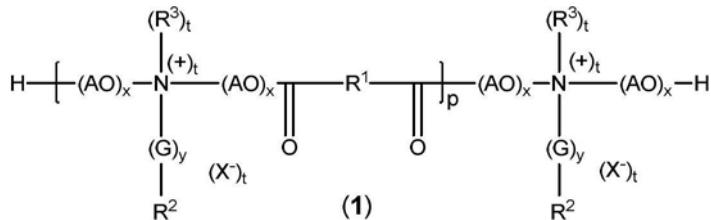
(57) 摘要

本发明涉及一种用于制造含有白色颜料的产品的方法。所述含有白色颜料的产品通过泡沫浮选来从至少一种含有白色颜料和杂质的材料获得。

1. 用于制造含有白色颜料的产品的方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:

a) 提供至少一种含有白色颜料和杂质的材料；

b) 提供至少一种选自由式(1)的化合物组成的组的捕收剂：



R¹选自由以下组成的组：

i) 直接键,

ii) C₁-C₂₀直链或支链的饱和或不饱和烃链，所述烃链任选地被一个或多个-OH基团、一个或多个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代；

R^2 选自由具有8至24个碳原子的烃基基团或式 $R^4-0-(A'0)_w-T-$ 的基团组成的组，其中；

R^4 表示具有8至24个碳原子的烃基基团；

w是在0至20的范围内的数字；

$\text{A}'\text{O}$ 是具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团；并且

T表示具有1至6个碳原子的亚烷基基团；

R³选自由烃基基团或芳基基团组成的组；

A0表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基

X表示衍生自烷基化剂R³X的阴

x是在1至20的范围内的数字；

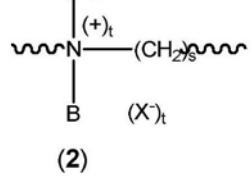
p是在1至15的范围内的数字；

t是0或1；

v是0或1：

G表示式(2)的

$$(\mathbb{R}^3)_t$$



其中；

B表示具有1至4个碳原子的烷基基团或

表示苯基基团；

s是1、2或3；

R^3 、 X 和 t 如上定义；

N^+ 连接到式(1)中的 R^2 ; 并且

(CH₂)_s连接到式(1)中的季氮原子;

c) 将步骤a) 的所述含有白色颜料和杂质的材料和步骤b) 的所述捕收剂在含水环境中混合以形成含水悬浮液；

- d) 将气体通过在步骤c) 中形成的所述悬浮液；
e) 通过从步骤d) 之后获得的所述含水悬浮液中取出带有白色颜料的相来回收所述含有白色颜料的产品。
2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述烃链是具有1至20个碳原子的亚烷基基团。
3. 根据权利要求1所述的方法，其中所述烃链是具有1至10个碳原子的亚烷基基团。
4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述烃链是取代的亚烷基基团，其中所述取代的亚烷基基团被1或2个-OH基团、1或2个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代。
5. 根据权利要求1所述的方法，其中所述烃链是具有1至20个碳原子的亚烯基基团。
6. 根据权利要求1所述的方法，其中所述烃链是具有1至10个碳原子的亚烯基基团。
7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述烃链是取代的亚烯基基团，其中所述取代的亚烯基基团被1或2个-OH基团、1或2个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代。
8. 根据权利要求1所述的方法，其中所述方法涉及间接浮选步骤，导致形成含有所述杂质的泡沫和具有所述含有白色颜料的产品的带有白色颜料的相。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中所述白色颜料是白色矿物质颜料。
10. 根据权利要求9所述的方法，其中所述白色矿物质颜料选自由以下组成的组：天然碳酸钙或重质碳酸钙、包含碳酸钙的矿物质材料、重晶石、氧化铝、二氧化钛以及前述物质的混合物。
11. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中所述白色矿物质颜料是碱土金属碳酸盐。
12. 根据权利要求11所述的方法，其中所述碱土金属碳酸盐是碳酸钙。
13. 根据权利要求12所述的方法，其中所述碳酸钙是重质碳酸钙。
14. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中所述含有白色颜料的材料包含选自由以下组成的组的杂质：硫化铁、氧化铁、石墨、硅酸盐以及其混合物。
15. 根据权利要求14所述的方法，其中所述硅酸盐选自由以下组成的组：石英、云母、角闪岩、长石、粘土矿物质以及其混合物。
16. 根据权利要求14所述的方法，其中所述硅酸盐是选自由以下组成的组的白色着色的硅酸盐：硅灰石、高岭土、高岭石粘土、煅烧的高岭石粘土、蒙脱土、滑石、硅藻土、海泡石以及其混合物。
17. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中步骤a) 的所述含有白色颜料和杂质的材料中的白色颜料的量是基于干重的0.1重量%至99.9重量%。
18. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中步骤a) 的所述含有白色颜料和杂质的材料中白色颜料：杂质的比率是基于干重的0.1:99.9至99.9:0.1。
19. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中步骤a) 的所述含有白色颜料和杂质的材料的重量中值粒径在1至1 000μm的范围内。
20. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中所述式(1)的化合物如下表征：
 R^1 表示具有2至6个碳原子的亚烷基基团；
 R^2 表示含有12至24个碳原子的烃基基团或式 $R^4-O-(A'O)_w-T-$ 的基团；其中

R^4 表示具有12至24个碳原子的烃基基团；

w是在0至10的范围内的数字；

$A'0$ 表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团；并且

T表示具有1至4个碳原子的亚烷基基团；

R^3 表示具有1至4个碳原子的烷基基团；

X表示卤素、硫酸根或碳酸根；

$A0$ 表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团；

x是在1至10的范围内的数字；并且

p是在1至10的范围内的数字。

21. 根据权利要求20所述的方法，其中 R^1 表示具有4个碳原子的亚烷基基团。

22. 根据权利要求20所述的方法，其中w是在0至3的范围内的数字。

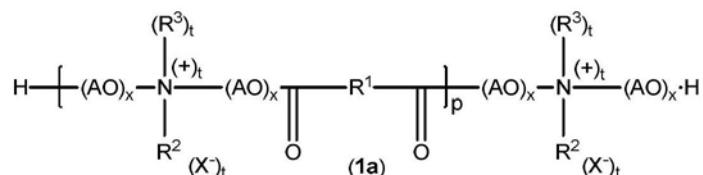
23. 根据权利要求20所述的方法，其中T表示具有2至3个碳原子的亚烷基基团。

24. 根据权利要求20所述的方法，其中 $A0$ 表示具有2个碳原子的亚烷氧基基团。

25. 根据权利要求20所述的方法，其中x是在1至6的范围内的数字。

26. 根据权利要求20所述的方法，其中p是在1至5的范围内的数字。

27. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中如在步骤b) 中提供的所述化合物选自由式(1a) 的化合物组成的组：



其中，

$A0$ 、 p 、 t 、 x 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和X如在权利要求1中所定义。

28. 根据权利要求27所述的方法，其中 $A0$ 、 p 、 t 、 x 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和X如在权利要求20中所定义。

29. 根据权利要求27所述的方法，其中所述式(1a)的化合物如下表征：

R^1 表示具有1至20个碳原子的亚烷基基团；

R^2 表示具有8至24个碳原子的烃基基团；

R^3 表示具有1至4个碳原子的烃基基团；

$A0$ 表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团；

X是衍生自烷基化剂 R^3X 的阴离子；

x是在1至15的范围内的数字；

p是在1至15的范围内的数字；并且

t是0或1。

30. 根据权利要求29所述的方法，其中 R^1 表示具有1至10个碳原子的亚烷基基团。

31. 根据权利要求29所述的方法，其中 R^1 表示具有2至6个碳原子的亚烷基基团。

32. 根据权利要求29所述的方法，其中 R^1 表示具有4个碳原子的亚烷基基团。

33. 根据权利要求29所述的方法，其中 R^2 表示具有12至24个碳原子的烃基基团。

34. 根据权利要求29所述的方法，其中 R^3 表示具有1或2个碳原子的烷基基团。

35. 根据权利要求29所述的方法,其中R³表示甲基基团。
36. 根据权利要求29所述的方法,其中A0是乙氧基基团。
37. 根据权利要求29所述的方法,其中X是氯离子或硫酸根。
38. 根据权利要求29所述的方法,其中x是在2至10的范围内的数字。
39. 根据权利要求29所述的方法,其中x是在1至6的范围内的数字。
40. 根据权利要求29所述的方法,其中t是1。
41. 根据权利要求27所述的方法,其中所述式(1a)的化合物拥有以下特征中的至少一个:

R¹衍生自二羧酸、二羧酸氯化物、二羧酸的二酯、二羧酸的酸酐;
R²衍生自选自由以下组成的组的脂肪胺:2-乙基己胺、2-丙基庚胺、正辛胺、正癸胺、正十二烷胺、(椰油烷基)-胺、(棕榈油烷基)胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、正十八烷基胺、油胺、(牛油烷基)-胺、(氢化牛油烷基)-胺、(油菜籽烷基)-胺、(大豆烷基)-胺、芥酸胺、N-(正癸基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(正十二烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(椰油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(油菜籽烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(大豆烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(牛脂烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(氢化牛油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(芥酸)-N-甲基-三亚甲基-二胺、异十三烷基氧丙胺以及其混合物;

R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂:硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、碳酸二甲酯、苄基氯、甲基溴、甲基氯、甲基碘以及其混合物。

42. 根据权利要求41所述的方法,其中R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、戊烯二酸、己二酸、粘康酸、庚二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、马来酸、富马酸、辛二酸、中康酸、癸二酸、壬二酸、酒石酸、衣康酸、戊炔二酸、柠康酸、巴西基酸、十二烷二酸、创伤酸、它普酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物。

43. 根据权利要求41所述的方法,其中R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物。

44. 根据权利要求41所述的方法,其中R¹衍生自己二酸。
45. 根据权利要求41所述的方法,其中R²衍生自选自由以下组成的组的脂肪胺:(椰油烷基)-胺或(牛油烷基)-胺。
46. 根据权利要求41所述的方法,其中R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂:硫酸二甲酯或甲基氯以及其混合物。

47. 根据权利要求29-40中任一项所述的方法,其中所述式(1a)的化合物拥有以下特征中的至少一个:

R¹衍生自二羧酸、二羧酸氯化物、二羧酸的二酯、二羧酸的酸酐;
R²衍生自选自由以下组成的组的脂肪胺:2-乙基己胺、2-丙基庚胺、正辛胺、正癸胺、正十二烷胺、(椰油烷基)-胺、(棕榈油烷基)胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、正十八烷基胺、油胺、(牛油烷基)-胺、(氢化牛油烷基)-胺、(油菜籽烷基)-胺、(大豆烷基)-胺、芥酸胺、N-(正癸基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(正十二烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(椰油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(油菜籽烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(大豆烷基)-N-

甲基-三亚甲基-二胺、N-(牛脂烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(氢化牛油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(芥酸)-N-甲基-三亚甲基-二胺、异十三烷基氧丙胺以及其混合物；

R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、碳酸二甲酯、苄基氯、甲基溴、甲基氯、甲基碘以及其混合物。

48. 根据权利要求47所述的方法，其中R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、戊烯二酸、己二酸、粘康酸、庚二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、马来酸、富马酸、辛二酸、中康酸、癸二酸、壬二酸、酒石酸、衣康酸、戊炔二酸、柠康酸、巴西基酸、十二烷二酸、创伤酸、它普酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物。

49. 根据权利要求47所述的方法，其中R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物。

50. 根据权利要求47所述的方法，其中R¹衍生自己二酸。

51. 根据权利要求47所述的方法，其中R²衍生自选自由以下组成的组的脂肪胺：(椰油烷基)-胺或(牛油烷基)-胺。

52. 根据权利要求47所述的方法，其中R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂：硫酸二甲酯或甲基氯以及其混合物。

53. 根据权利要求27所述的方法，其中所述式(1a)的化合物拥有以下特征：

R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物：己二酸、马来酸酐、癸二酸和戊二酸；

R²衍生自选自由以下组成的组的乙氧基化脂肪胺：乙氧基化(C₁₆-C₁₈)和C₁₈-不饱和烷基胺、乙氧基化(C₈-C₁₆)和C₁₈-不饱和烷基胺、乙氧基化(椰油烷基)-胺、乙氧基化油基胺、乙氧基化(牛油烷基)-胺以及乙氧基化(棕榈油烷基)-胺；并且

R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和甲基氯。

54. 根据权利要求53所述的方法，其中R³衍生自选自甲基氯的烷基化剂。

55. 根据权利要求29-40中任一项所述的方法，其中所述式(1a)的化合物拥有以下特征：

R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物：己二酸、马来酸酐、癸二酸和戊二酸；

R²衍生自选自由以下组成的组的乙氧基化脂肪胺：乙氧基化(C₁₆-C₁₈)和C₁₈-不饱和烷基胺、乙氧基化(C₈-C₁₆)和C₁₈-不饱和烷基胺、乙氧基化(椰油烷基)-胺、乙氧基化油基胺、乙氧基化(牛油烷基)-胺以及乙氧基化(棕榈油烷基)-胺；并且

R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和甲基氯。

56. 根据权利要求55所述的方法，其中R³衍生自选自甲基氯的烷基化剂。

57. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中步骤b)的所述捕收剂由一种或多种式(1)或(1a)的化合物组成。

58. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中在步骤c)中获得的所述含水悬浮液具有7至10的pH。

59. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中在步骤c)中以以下的量添加所述捕收剂：基于步骤a)的所述含有白色颜料和杂质的材料的总干重的1至5 000ppm。

60. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法，其中在步骤c)中获得的所述含水悬浮液具

有基于所述悬浮液中的固体的总重量的5重量%与80重量%之间的固体含量。

61. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中在步骤c)之前、期间或之后将一种或多种添加剂添加到所述含水悬浮液,其中所述添加剂选自由以下组成的组:pH调节剂、溶剂、抑制剂、聚电解质、起泡剂以及除了根据式(1)和/或(1a)的所述捕收剂以外的捕收剂。

62. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中在步骤c)中获得的所述含水悬浮液在步骤c)期间和/或之后进行碾磨。

63. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中步骤d)中的所述气体是空气。

64. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述步骤中的所述悬浮液具有在5°C与40°C之间的温度。

65. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中从步骤e)获得的所述带有白色颜料的相在步骤e)之前和/或之后进行分散和/或碾磨。

66. 根据权利要求65所述的方法,其中从步骤e)获得的所述带有白色颜料的相在至少一种分散剂和/或至少一种碾磨助剂的存在下进行分散和/或碾磨。

67. 根据权利要求10所述的方法,其中所述白色矿物质颜料选自白云石。

用于制造含有白色颜料的产品的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制造含有白色颜料的产品的方法，并且更具体地涉及为了通过泡沫浮选分离白色颜料和杂质以用于制造含有白色颜料的产品而实施的技术领域。

[0002] 颜料通常被认为是由于波长选择性吸收而改变反射光或透射光的颜色的材料。此物理过程不同于荧光、磷光和其他形式的发光，其中材料发射光。颜料用于对例如油漆、墨、塑料、织物、化妆品、食品和其他材料进行着色。使用的大多数颜料是干着色剂，通常碾磨成细粉。

[0003] 由于其工业相关性，白色颜料在颜料领域中占有特殊地位。例如，在欧洲的造纸工业中，每年使用多于10百万吨的白色颜料。白色颜料也用于油漆和涂料中。尤其是在制造分散性油漆时，白色颜料是调色系统中的基色。

[0004] 天然存在的白色颜料通常通过采矿获得。然而，通常此类白色颜料含有引起变色（例如像变灰或变黄）的杂质。此外，这些杂质可能影响白色颜料的特性，并且因此在其使用中导致显著的缺点。大量杂质（例如像白色颜料内的硅酸盐）可能增加研磨特性。因此，必须将杂质和白色颜料彼此分离以获得不被或仅少量地被杂质污染的含有白色颜料的产品。

[0005] 在现有技术中已知通过物理-化学分离来从白色矿物中分离杂质。物理-化学分离过程涉及首先碾磨变质岩或沉积岩，并且然后将所得的含有白色颜料和杂质的材料在含水环境中经受常规泡沫浮选。常规泡沫浮选是现有技术中已知的高度通用的方法，其用于基于气泡在包含含有白色颜料和杂质的材料的含水悬浮液中选择性地粘附到特定表面的能力的差异来进行颗粒的物理-化学分离。然后将附着有白色颜料的气泡带到表面并取出，同时保持完全润湿的杂质保留在液相中。

[0006] 如上所述，常规泡沫浮选的基础是白色颜料和杂质的润湿性的差异。白色颜料可以是天然疏水的，但是通常疏水性通过化学处理诱导。使表面具有疏水性的化学处理主要是用一层合适的化合物涂覆颗粒表面的方法。

[0007] 然而，常规浮选具有显著的缺点：如前所述，作为捕收剂的化学处理用于使白色颜料的表面具有疏水性以通过气体鼓泡分离这些颗粒。这些捕收剂吸附在白色颜料的表面上，并且因此改变颜料的特性。然而，此改变在白色颜料的以下用途中可能是不合需要的：在纸张、塑料、油漆、涂料、混凝土、水泥、化妆品、水处理、食品、制药、墨和/或农业应用中，其中含有白色颜料的产品优选地用于造纸机的湿部工艺、卷烟纸、纸板和/或涂料应用中，或用作轮转凹版印刷和/或胶印和/或喷墨印刷和/或连续喷墨印刷和/或苯胺印刷和/或电子照相和/或装饰表面的支持物。此外，由于质量和经济原因，所需白色颜料的直接浮选是不利的。

[0008] 可替代地，可考虑使用反/间接泡沫浮选来分离白色颜料和杂质。相比于常规浮选，其中合乎需要的白色颜料直接漂浮并从产生的泡沫中收集，反（间接）浮选旨在使不合乎需要的杂质优先地漂浮并且去除，从而留下相对于合乎需要的白色颜料浓缩的悬浮液。在反浮选期间，也使用使杂质具有疏水性的捕收剂。

[0009] 在反泡沫浮选中使用捕收剂的对应方法是已知的，一类捕收剂是酯基季铵盐。

[0010] US 3,990,966涉及一种用于纯化方解石矿石的湿式方法，其通过以下进行：碾磨

方解石矿石并形成方解石矿石的浆料，通过在浮选剂的存在下从其中浮选杂质来从方解石浆料中分离所述杂质，对所得的方解石浆料进行分类，将分类的方解石沉淀在增稠剂中并且干燥产物。作为浮选剂，阳离子表面活性剂选自由以下组成的组：(a) 1-羟乙基-2-十七碳烯基果绿定，(b) 1-羟乙基-2-烷基咪唑啉和(c) 所述咪唑啉的盐衍生物，其中咪唑啉的烷基部分是具有一定长度的脂肪酸的烷基部分，使得所述表面活性剂作为液体使用。

[0011] CA 1 187 212涉及一种通过浮选来纯化含有硅酸盐的碳酸盐矿石的方法，其中将矿石经受碾磨至足以释放杂质的细度。捕收剂是选自由以下季铵组成的组的阳离子反应物：a) 在烷基中具有8至16个碳原子的二甲基二烷基，所述烷基是直链或支链的饱和或不饱和的脂族；b) 在基团烷基中具有10至22个碳原子的二甲基烷基苄基，所述烷基是直链脂族；c) 在烷基中含有12至18个碳原子的双咪唑啉，所述烷基是直链的饱和或不饱和的脂族；d) 衍生自季铵a)、b) 和c) 的盐。

[0012] WO 2008/084391 A1涉及一种用于纯化包含碳酸钙的矿物质的方法，其包括至少一个浮选步骤，其特征在于此步骤使用至少一种季咪唑啉甲硫酸盐化合物作为捕收剂。

[0013] WO 2008/089906 A1涉及一种用于浮选非硫化物矿物质或矿石的方法，其中将压碎的粗矿物质或矿石与水和捕收剂混合以形成悬浮液。在试剂系统和其中形成的含有所述非硫化物矿物质或矿石的漂浮泡沫体连同包含脉石的浮选残余物的存在下将空气引入到悬浮液中，其中改进包括使用聚合物酯季铵盐作为捕收剂，其可通过将链烷醇胺与一元羧酸和二元羧酸的混合物反应并且任选地在烷氧基化之后以已知方式使所得的酯季铵化来获得。

[0014] WO 2011/147855 A2涉及聚合物季酯产物在泡沫浮选方法中作为捕收剂的用途，涉及一种用于利用聚合物季酯进行泡沫浮选的方法，涉及这样的聚合物季酯，并且涉及用于生产聚合物季酯的方法。

[0015] WO2010/051895 A1涉及A) 包含结合到氨基原子的至少一种有机基团并且任选地包含杂原子且具有1至36个碳原子的至少一种季铵化合物和B) 式(I)的至少一种胺烷氧基酯或其盐的组合物以10至5000g/吨的矿石的量作为硅酸盐浮选中的捕收剂的用途，其中A、B彼此独立地是C2至C5亚烷基R1、彼此独立地C8至C24烷基或烯基R2、R3、R4、H或C8至C24酰基，规定基团R2、R3或R4中的至少一个代表C8至C24酰基，并且x、y、z彼此独立地代表0至50的整数，规定x+y+z是1至100的整数。

[0016] EP 2 659 028 A1涉及可通过以下反应获得的产物作为用于金属表面的腐蚀抑制剂的用途：具有式 R_1COOH (I)的脂肪酸或酸的混合物，和具有式(IIa)或(IIb)的二羧酸或其衍生物与具有式(III)的烷氧基化脂肪胺或其部分或完全季铵化衍生物的反应；任选地，在脂肪酸、二羧酸与烷氧基化脂肪胺之间的所述反应之后进行进一步的反应步骤，其中部分或全部氮原子通过与烷基化剂 R_5X 反应而季铵化。

[0017] US 5,720,873涉及一种清洁含有硅酸盐杂质的碳酸钙矿石的方法，其中泡沫浮选方法在特定的阳离子捕收剂的存在下执行。

[0018] AU 2167883 A涉及在含有燃料油捕收剂和调节剂的含水介质中实现的定大小的煤的泡沫浮选，所述调节剂包含通过将1摩尔的链烷醇胺(I)与 $\geq 0.8\text{mol}$ 的脂肪酸或脂肪酸酯缩合形成的产物或这种产物的酸衍生物。

[0019] WO 00/62937 A1涉及一种泡沫浮选方法，其中硅酸盐在含有特定季铵化合物的捕

收剂的存在下从铁矿石中分离。此捕收剂对于泡沫产物中的浓缩物硅酸盐具有高选择性，而高产率的铁矿物质保持在底部的一种或多种浓缩物中。

[0020] WO 97/26995 A1涉及所谓的季酯作为用于非硫化矿物质浮选的助剂的用途。

[0021] US 4,995,965涉及一种用于通过反浮选从矿石中去除硅酸盐杂质来纯化碳酸钙矿石的方法。所述方法通过采用特定的捕收剂实现碳酸钙产物的高产率和低酸不溶物含量。

[0022] CN 101337204 A涉及硅酸盐矿物质浮选中的双季铵化合物以及在铝土矿或铁矿石反浮选脱硅中应用特定双季铵化合物的特定捕收剂。

[0023] CN 101816981 A涉及一种特定的环境友好的胺阳离子捕收剂及其使用方法。

[0024] EP 1 584 674 A1涉及一种适于在较低温度下生产织物软化剂的酯季铵盐浓缩物，所述酯季铵盐浓缩物包含a) 酯季铵盐化合物；b) 有机溶剂；c) 水；d) pH调节剂。

[0025] EP 1 806 392 A1涉及含有特定酯季铵盐或特定酯季铵盐的混合物的含水组合物。

[0026] EP 1 876 224 A1涉及一种稳定、均匀且粘性的软化剂制剂，其含有少于50重量%的特定酯季铵盐化合物。

[0027] US 2005/0189113 A1涉及包含酸性流体和含酯的季铵化合物（“酯季铵盐”）的酸性处理流体及其使用方法。

[0028] EP 2 700 680 A1涉及一种用于制造含有白色颜料的产品的方法。含有白色颜料的产品通过使用特定捕收剂进行泡沫浮选来从至少一种含有白色颜料和杂质的材料获得。

[0029] US 4,606,916涉及通过与二羧酸缩聚并且随后与环氧烷和羧酸或无机酸或与季铵化剂诸如甲基氯反应由烷氧基化脂肪胺制备的特定季烷氧基化聚酯。所述化合物适合用作化妆品活性化合物，具体地用于头发的化妆品护理。

[0030] EP 0 035 263 A2涉及特定的织物软化剂，其是含有叔氨基的聚酯或其与低级羧酸（例如乙酸或乙醇酸）和无机酸的盐。

[0031] 然而，用于通过反泡沫浮选来制造产品的现有技术方法具有多个缺点。使用此类捕收剂是非常昂贵的。另外，许多已知的捕收剂在反泡沫浮选方法中导致不受控的发泡。此外，许多反泡沫浮选方法受到限制，因为它们是选择性的，即所需产物的显著部分与杂质一起漂浮。迄今为止使用的大量捕收剂也被认为是水生和环境毒性的。已知的捕收剂的另一个缺点是它们在浮选条件下分解并因此失去效率。

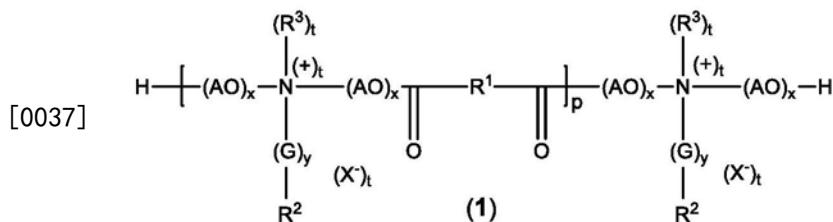
[0032] 因此，需要一种用于通过浮选生产白色颜料的改进方法，所述方法避免或减少以上所述的与已知方法有关的问题。这种用于从含有白色颜料和杂质的材料制造白色颜料的改进方法尤其应是易于处理且生态的方法。效果也应令人满意。

[0033] 本发明已解决了至少一些前述目的。

[0034] 根据本发明的一个方面，提供一种用于制造含有白色颜料的产品的方法，其特征在于所述方法包括以下步骤：

[0035] a) 提供至少一种含有白色颜料和杂质的材料；

[0036] b) 提供至少一种选自由式(1)的化合物组成的组的捕收剂



[0038] R¹选自由以下组成的组:

[0039] i) 直接键,

[0040] ii) C₁—C₂₀直链或支链的饱和或不饱和烃链,所述烃链任选地被一个或多个-OH基团、一个或多个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代,优选地是

[0041] A) 具有1至20个、更优选地1至10个碳原子的亚烷基基团,最优先地取代的亚烷基基团,其中所述取代的亚烷基基团被1或2个-OH基团、1或2个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代,或

[0042] B) 具有1至20个、优选地1至10个碳原子的亚烯基基团,更优先地取代的亚烯基基团,其中所述取代的亚烯基基团被1或2个-OH基团、1或2个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代;

[0043] R²选自由具有8至24个碳原子的烃基基团或式R⁴-O-(A'0)_w-T-的基团组成的组,其中;

[0044] R⁴表示具有8至24个碳原子的烃基基团;

[0045] w是在0至20的范围内的数字;

[0046] A'0是具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团;并且

[0047] T表示具有1至6个碳原子的亚烷基基团;

[0048] R³选自由烃基基团或苄基基团组成的组;

[0049] A0表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团;

[0050] X表示衍生自烷基化剂R³X的阴离子;

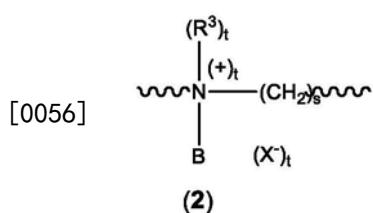
[0051] x是在1至20的范围内的数字;

[0052] p是在1至15的范围内的数字;

[0053] t是0或1;

[0054] y是0或1;并且

[0055] G表示式(2)的基团;



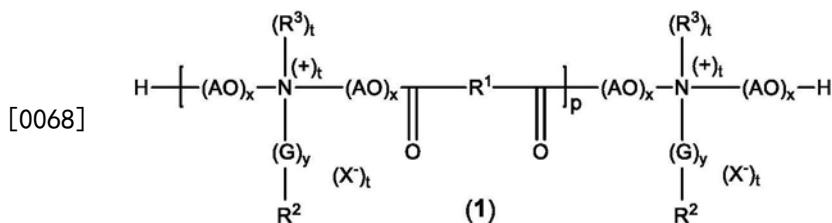
[0057] 其中;

[0058] B表示具有1至4个碳原子的烷基基团或

[0059] 表示苄基基团;

[0060] s是1、2或3;

- [0061] R^3 、 X 和 t 如上定义；
- [0062] N^+ 连接到式(1)中的 R^2 ；并且
- [0063] $(CH_2)_s$ 连接到式(1)中的季氮原子；
- [0064] c) 将步骤a) 的所述含有白色颜料和杂质的材料和步骤b) 的所述捕收剂在含水环境中混合以形成含水悬浮液；
- [0065] d) 将气体通过在步骤c) 中形成的所述悬浮液；
- [0066] e) 通过从步骤d) 之后获得的含水悬浮液中取出带有白色颜料的相来回收所述含有白色颜料的产品。
- [0067] 发明人意外地发现，用于从至少一种含有白色颜料和杂质的材料和根据式(1)的至少一种捕收剂制造含有白色颜料的产品的方法



[0069] 是有利的，因为相比于结合到白色颜料的表面，上述捕收剂远远更有效地结合到杂质的表面。此外，根据本发明的捕收剂显示高稳定性并且在浮选条件下不大量分解。

[0070] 因此，与已知的现有技术方法相比，本发明的性浮选方法是非常有效的。此外，本发明的浮选方法是非常生态的，因为与已知的现有技术的捕收剂相比，所用的捕收剂毒性较小。由本发明的方法获得的含有白色颜料的产品显示良好的亮度并且具有低黄色指数。

[0071] 本发明的第二方面涉及通过本发明的方法获得的带有白色颜料的相在纸张、塑料、油漆、涂料、混凝土、水泥、化妆品、水处理、食品、制药、墨和/或农业应用中的用途。含有白色颜料的产品优选地用于造纸机的湿部工艺、卷烟纸、纸板和/或涂料应用中，或用作轮转凹版印刷和/或胶印和/或喷墨印刷和/或连续喷墨印刷和/或苯胺印刷和/或电子照相和/或装饰表面的支持物。

[0072] 本发明的有利实施方案在对应的从属权利要求中进行定义。

[0073] 根据一个实施方案，所述方法涉及间接浮选步骤，导致形成含有杂质的泡沫和具有含有白色颜料的产品的带有白色颜料的相。

[0074] 根据另一个实施方案，白色颜料是白色矿物质颜料，优选地选自由以下组成的组：天然碳酸钙或重质碳酸钙、包含碳酸钙的矿物质材料、白云石、重晶石、氧化铝、二氧化钛以及前述物质的混合物。

[0075] 根据另一个实施方案，白色矿物质颜料是碱土金属碳酸盐，优选地是碳酸钙并且最优选地是重质碳酸钙(GCC)。

[0076] 根据另一个实施方案，含有白色颜料的材料包含选自由以下组成的组的杂质：硫化铁、氧化铁、石墨、硅酸盐以及其混合物。硅酸盐可选自由以下组成的组：石英、云母、角闪岩、长石、粘土矿物质以及其混合物，并且优选地是石英。

[0077] 根据另一个实施方案，硅酸盐是选自由以下组成的组的白色着色的硅酸盐：硅灰石、高岭土、高岭石粘土、煅烧的高岭石粘土、蒙脱土、滑石、硅藻土、海泡石以及其混合物。

[0078] 根据另一个实施方案，步骤a) 的含有白色颜料和杂质的材料中的白色颜料的量是

基于干重的0.1重量%至99.9重量%，基于干重的优选地30重量%至99.7重量%，更优选地60重量%至99.3重量%，并且最优选地80重量%至99重量%。

[0079] 根据另一个实施方案，步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料中白色颜料：杂质的比率是基于干重的0.1:99.9至99.9:0.1，基于干重的优选地30:70至99.7:0.3，更优选地60:40至99.3:0.7，并且最优选地80:20至99:1。

[0080] 根据另一个实施方案，步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料的重量中值粒径在1至1 000 μm 、优选地3至700 μm 、更优选地5至500 μm 并且最优选地10至80 μm 或100至400 μm 的范围内。

[0081] 根据又一个实施方案，式(1)的化合物如下表征：

[0082] R¹表示具有2至6个碳原子、更优选地4个碳原子的亚烷基基团；

[0083] R²表示具有12至24个碳原子的烃基基团或式R⁴-O-(A'0)_w-T-的基团；其中

[0084] R⁴表示具有12至24个碳原子的烃基基团；

[0085] w是在0至10、优选地0至3的范围内的数字；

[0086] A'0表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团；并且

[0087] T表示具有1至4个碳原子、优选地具有2至3个碳原子的亚烷基基团；

[0088] R³表示具有1至4个碳原子的烷基基团；

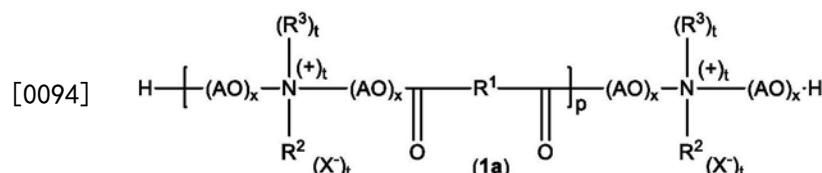
[0089] X表示卤素、硫酸根或碳酸根；

[0090] A0表示具有2至4个碳原子、优选地具有2个碳原子的亚烷氧基基团；

[0091] x是在1至10的范围内的数字；更优选地在1至6的范围内的数字；并且

[0092] p是在1至10的范围内、优选地在1至5的范围内的数字。

[0093] 根据另一个实施方案，如在步骤b)中提供的化合物选自由式(1a)的化合物组成的组：



[0095] 其中，

[0096] A0、p、t、x R¹、R²、R³和X如在第一实施方案中所定义，优选地如在前一实施方案中所定义。

[0097] 根据又一个实施方案，式(1a)的化合物如下表征：

[0098] R¹表示具有1至20个、优选地1至10个碳原子、优选地具有2至6个碳原子并且更优选地具有4个碳原子的亚烷基基团；

[0099] R²表示具有8至24个碳原子、优选地具有12至24个碳原子的烃基基团；

[0100] R³表示具有1至4个碳原子的烃基基团，优选地是具有1或2个碳原子的烷基基团并且更优选地是甲基基团；

[0101] A0是亚烷氧基基团，优选地是乙氧基基团；

[0102] X是衍生自烷基化剂R³X的阴离子；优选地是氯离子或硫酸根；

[0103] x是在1至15的范围内、优选地在2至10的范围内并且更优选地在1至6的范围内的数字；

[0104] p是在1至15的范围内的数字;并且

[0105] t是0或1,优选地是1。

[0106] 根据另一个实施方案,式(1a)的化合物拥有以下特征中的至少一个:

[0107] R¹衍生自二羧酸、二羧酸氯化物、二羧酸的二酯、二羧酸的酸酐,优选地R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、戊烯二酸、己二酸、粘康酸、庚二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、马来酸、富马酸、辛二酸、中康酸、癸二酸、壬二酸、酒石酸、衣康酸、戊炔二酸、柠康酸、巴西基酸、十二烷二酸、创伤酸、它普酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物,更优选地R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物,并且最优先地是己二酸;;

[0108] R²衍生自选自由以下组成的组的脂肪胺:2-乙基己胺、2-丙基庚胺、正辛胺、正癸胺、正十二烷胺、(椰油烷基)-胺、(棕榈油烷基)胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、正十八烷基胺、油胺、(牛油烷基)-胺、(氢化牛油烷基)-胺、(油菜籽烷基)-胺、(大豆烷基)-胺、芥酸胺、N-(正癸基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(正十二烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(椰油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(油菜籽烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(大豆烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(牛脂烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(氢化牛油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(芥酸)-N-甲基-三亚甲基-二胺、异十三烷基氧丙胺以及其混合物,优选地(椰油烷基)-胺或(牛油烷基)-胺;

[0109] R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂:硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、碳酸二甲酯、苄基氯、甲基溴、甲基氯、甲基碘,优选地硫酸二甲酯或甲基氯以及其混合物。

[0110] 根据另一个实施方案,式(1a)的化合物拥有以下特征:

[0111] R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物:己二酸、马来酸酐、癸二酸和戊二酸;

[0112] R²衍生自选自由以下组成的组的乙氧基化脂肪胺:乙氧基化(C₁₆-C₁₈)和C₁₈-不饱和烷基胺、乙氧基化(C₈-C₁₆)和C₁₈-不饱和烷基胺、乙氧基化(椰油烷基)-胺、乙氧基化油基胺、乙氧基化(牛油烷基)-胺以及乙氧基化(棕榈油烷基)-胺;并且

[0113] R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂:硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和甲基氯,并且最优先地是甲基氯。

[0114] 根据另一个实施方案,步骤b)的捕收剂由式(1)和/或(1a)的一种或多种化合物组成。

[0115] 根据另一个实施方案,在步骤c)中获得的含水悬浮液具有7至10、优选地7.5至9.5并且更优先地8.5至9的pH。

[0116] 根据另一个实施方案,在步骤c)中以以下的量添加捕收剂:基于步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料的总干重的1至5 000ppm,优选地量是基于步骤a)的所述含有白色颜料和杂质的材料的总干重的20至2 000ppm,更优先地量是30至1 000ppm,并且最优先地量是50至800ppm。

[0117] 根据另一个实施方案,在步骤c)中获得的含水悬浮液具有基于悬浮液中的固体的总重量的5重量%与80重量%之间的固体含量,基于悬浮液中的固体的总重量的优选地10重量%与70重量%之间、更优先地20重量%与60重量%之间并且最优先地25重量%与55重

量%之间的固体含量。

[0118] 根据另一个实施方案,在步骤c)之前、期间或之后将一种或多种添加剂添加到含水悬浮液,其中添加剂选自由以下组成的组:pH调节剂、溶剂、抑制剂、聚电解质、起泡剂以及除了根据式(1)和/或(1a)的捕收剂以外的捕收剂。

[0119] 根据另一个实施方案,在步骤c)中获得的含水悬浮液在步骤c)期间和/或之后进行碾磨。

[0120] 根据另一个实施方案,步骤d)中的气体是空气。

[0121] 根据另一个实施方案,步骤d)中的悬浮液具有在5°C与40°C之间、优选地在10°C与40°C之间、更优选地在10°C与30°C之间并且最优选地在15°C与25°C之间的温度。

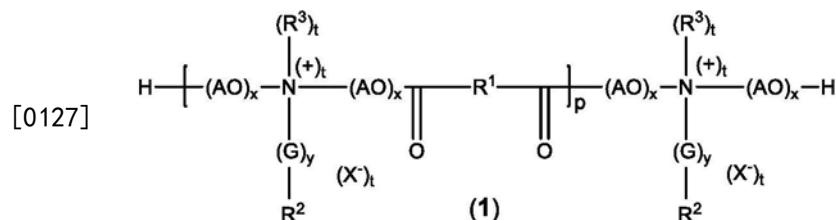
[0122] 根据另一个实施方案,从步骤e)获得的带有白色颜料的相在步骤e)之前和/或之后进行分散和/或碾磨,并且优选地在至少一种分散剂和/或至少一种碾磨助剂的存在下进行分散和/或碾磨。

[0123] 根据另一个实施方案,含有白色颜料的产品包含基于干重的至少95重量%的白色颜料,基于干重的优选地至少98重量%、更优选地至少99重量%并且最优选地至少99.9重量%的白色颜料。

[0124] 根据另一个实施方案,提供一种用于制造含有白色颜料的产品的方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:

[0125] a) 提供至少一种含有白色颜料和杂质的材料;

[0126] b) 提供至少一种选自由式(1)的化合物组成的组的捕收剂:



[0128] R¹选自由以下组成的组:直接键、具有1至10个碳原子的亚烷基基团、取代的亚烷基基团,其中所述亚烷基基团被1或2个-OH基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和亚芳基基团取代;

[0129] R²选自由具有8至24个碳原子的烃基基团或式R⁴-O-(A'0)_w-T-的基团组成的组,其中;

[0130] R⁴表示具有8至24个碳原子的烃基基团;

[0131] w是在0至20的范围内的数字;

[0132] A'0是具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团;并且

[0133] T表示具有1至6个碳原子的亚烷基基团;

[0134] R³选自由烃基基团或苄基基团组成的组;

[0135] AO表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团;

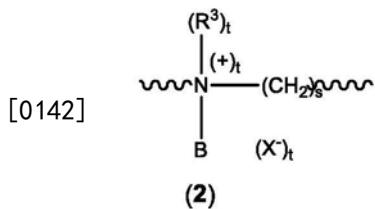
[0136] X表示衍生自烷基化剂R³X的阴离子;

[0137] x是在1至20的范围内的数字;

[0138] p是在1至15的范围内的数字;

[0139] t是0或1;

- [0140] y是0或1;并且
 [0141] G表示式(2)的基团;



- [0143] 其中;
 [0144] B表示具有1至4个碳原子的烷基基团或
 [0145] 表示苄基基团;
 [0146] s是1、2或3;
 [0147] R³、X和t如上定义;
 [0148] N⁺连接到式(1)中的R²;并且
 [0149] (CH₂)_s连接到式(1)中的季氮原子;
 [0150] c) 将步骤a) 的所述含有白色颜料和杂质的材料和步骤b) 的所述捕收剂在含水环境中混合以形成含水悬浮液;
 [0151] d) 将气体通过在步骤c) 中形成的所述悬浮液;
 [0152] e) 通过从步骤d) 之后获得的含水悬浮液中取出带有白色颜料的相来回收所述含有白色颜料的产品。
 [0153] 在本发明的含义中的“颜料”是具有限定的化学组成和特征性晶体结构的固体着色材料。颜料可以是无机颜料。颜料可以是合成或天然颜料。此外, 颜料不溶于水并且因此当将其与水接触时产生悬浮液。
 [0154] 在本发明的含义中的“白色颜料”是被日光照射时具有白色外观的颜料。
 [0155] 在本发明的含义中的“白色矿物质颜料”是可天然获得的无机白色颜料, 并且具体地包括天然碳酸钙或重质碳酸钙(特别是石灰石、白垩、大理石、方解石)、包含碳酸钙的矿物质材料(可具有基于矿物质的重量的最少70重量%含量的CaCO₃)、白云石、重晶石、氧化铝、二氧化钛以及前述物质的混合物。
 [0156] 在本发明的含义中的“碱土金属碳酸盐”是包含至少一种碱土金属阳离子的碳酸盐。根据本发明的碱土金属是铍Be²⁺、镁Mg²⁺、钙Ca²⁺、锶Sr²⁺、钡Ba²⁺以及镭Ra²⁺。
 [0157] 在本发明的含义中的“碳酸钙”包括天然碳酸钙, 并且可以是重质碳酸钙(GCC)。
 [0158] 在本发明的含义中的“天然碳酸钙”是从天然来源诸如大理石、石灰石或白垩获得的碳酸钙(方解石)。
 [0159] 在本发明的含义中的“重质碳酸钙”(GCC)是通过湿法和/或干法处理诸如碾磨、筛分和/或分馏(例如通过旋风分离器或分级器进行)的天然碳酸钙。在本发明的含义中的“杂质”是与所需白色颜料的化学组成不同的物质。
 [0160] 在本发明的含义中的“捕收剂”是通过化学吸着或物理吸着被设想的颗粒吸附的化学化合物。捕收剂使杂质表面更具疏水性。
 [0161] 在本发明的含义中的“气体”是适形于气体所保持于其中的容器的形状并且在容器内获得均匀密度(甚至在重力的存在下也是如此并且无论容器中的物质的量如何)的物

质的样品。如果不局限于容器，气态物质(也称为蒸汽)将分散到空间中。术语气体还参考具有此特性的物质的状态或条件使用。气体由处于恒定无规运动中的分子构成。根据本发明，化合物在室温($20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)下和标准大气压(101 325Pa或1.01325巴)下必须处于气态。

[0162] 在本发明的含义中的“悬浮液”或“浆料”包含在含水介质中的未溶解的固体和任选地另外的添加剂，并且通常含有大量固体，因此更具粘性并且可比支持悬浮液的含水介质具有更高的密度。

[0163] 本文中的精细的(即 $d_{50} < 5\mu\text{m}$)含有白色颜料和杂质的材料的“粒度”通过其粒度分布 d_x 来描述。其中，值 d_x 表示相对于其颗粒的x重量%具有小于 d_x 的直径的直径。这意味着，例如， d_{20} 值是一定的粒度，全部颗粒的20重量%小于此粒度。因此 d_{50} 值是重量中值粒度，即全部晶粒的50重量%大于此粒度并且剩余的50重量%小于此粒度。出于本发明的目的，除非另外指示，否则精细的(即 $d_{50} < 5\mu\text{m}$)含有白色颜料和杂质的材料的粒度被指定为重量中值粒度 d_{50} 。 d_{98} 值是一定的粒度，全部颗粒的98重量%小于此粒度。通过使用Micromeritics Instrument公司的SedigraphTM 5100或5120仪器来确定精细粒度(即 $d_{50} < 5\mu\text{m}$)。所述方法和仪器是技术人员已知的，并且通常用于确定填料和颜料的粒度。在0.1重量% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水溶液中实施测量。样品使用高速搅拌器分散并超声处理。

[0164] 本文中的粗粒的(即 d_{50} 高于 $5\mu\text{m}$)的含有白色颜料和杂质的材料的“粒度”通过其粒度分布 d_x 来描述。其中，值 d_x 表示相对于其颗粒的x重量%具有小于 d_x 的直径的直径。这意味着，例如， d_{20} 值是一定的粒度，全部颗粒的20重量%小于此粒度。因此 d_{50} 值是重量中值粒度，即全部晶粒的50重量%大于此粒度并且剩余的50重量%小于此粒度。出于本发明的目的，除非另外指示，否则粗粒的(即 $d_{50} > 5\mu\text{m}$)含有白色颜料和杂质的材料的粒度被指定为重量中值粒度 d_{50} 。 d_{98} 值是一定的粒度，全部颗粒的98重量%小于此粒度。通过使用来自英国Malvern公司的Malvern Mastersizer 2000激光衍射系统来确定粗粒度(即 $d_{50} > 5\mu\text{m}$)。使用Mie理论，在1.57的定义的RI(颗粒折射率)和0.005的iRI(吸收指数)和Malvern应用软件5.60的情况下分析通过测量获得的原始数据。用水分散体执行测量。出于此目的，使用高速搅拌器分散样品。如果所有颗粒的密度相等，则重量确定的粒度分布可对应于体积确定的粒度。

[0165] 在本发明的含义中的碳酸钙产品的“比表面积(SSA)”定义为块状干燥样品的固体表面积(代表所有存在的颗粒的分布)除以块状样品的质量。如本文所用，比表面积使用BET等温线(ISO 9277:2010)通过吸附测量并且以 m^2/g 表示。

[0166] 在本发明的含义中的“常规浮选方法”或“直接浮选方法”是一种浮选方法，其中合乎需要的白色颜料直接漂浮并从产生的泡沫中收集，从而留下含有杂质的悬浮液。

[0167] 在本发明的含义中的“反浮选方法”或“间接浮选方法”是一种浮选方法，其中杂质直接漂浮并从产生的泡沫中收集，留下含有所需的白色颜料的悬浮液。

[0168] 用于制造含有白色颜料的产品的本发明的方法涉及提供至少一种“含有白色颜料和杂质的材料”和至少一种本发明的捕收剂。所述含有白色颜料和杂质的材料和所述捕收剂在含水环境中混合以形成含水悬浮液。在混合之后或混合期间，将气体通过所获得的含水悬浮液，并且在将气体通过悬浮液之后，通过从含水悬浮液取出带有白色颜料的相来回收含有白色颜料的产品。

[0169] 在下文中，将更详细地阐述用于制造含有白色颜料的产品的方法的细节和优选实

施方案。应理解，这些实施方案或细节也适用于通过本发明的方法获得的含有白色颜料的产品并且也适用于也可通过本发明的方法获得的带有白色颜料的相的本发明的用途。

[0170] 含有白色颜料和杂质的材料

[0171] 本发明的方法的步骤a) 是指提供至少一种包含白色颜料和杂质的矿物质。

[0172] 在本发明的含义中的白色颜料是在日光中观察时具有白色外观的颜料。白色颜料的白色性质主要基于相对低的光吸收结合在颜料-空气界面处的可见光的非选择性光散射。根据本发明的白色颜料是可天然和合成获得的无机白色颜料，并且具体地包括天然碳酸钙或重质碳酸钙(特别是石灰石、白垩、大理石、方解石)、包含碳酸钙的矿物质材料(可具有基于矿物质的重量的最少50重量%含量的CaCO₃)、白云石、重晶石、氧化铝、二氧化钛以及前述物质的混合物。

[0173] 白色颜料可以是白色矿物质颜料。在本发明的含义中的白色矿物质颜料是可天然获得的无机白色颜料。除以上提及的天然碳酸钙或重质碳酸钙(特别是石灰石、白垩、大理石、方解石)、包含碳酸钙的矿物质材料(可具有基于矿物质的重量的最少50重量%含量的CaCO₃)、白云石、重晶石以及前述物质的混合物以外，白色矿物质颜料包括含有氧化铝Al₂O₃的矿物质，例如具有立方结构的γ-Al₂O₃和具有斜方六面体(三角)结构的α-Al₂O₃。另外，含有氧化铝的矿物质可包含其他元素，例如像Na₂O · 11Al₂O₃(通常称为钓鱼岛石(diaoyudaoit))中的钠。其他本发明的白色矿物质颜料是含有二氧化钛TiO₂的矿物质，例如金红石、锐钛矿或板钛矿。另外的白色矿物质颜料是白色氧化物矿物质诸如硫酸钡(BaSO₄)、氧化锌(ZnO)、二氧化锆(ZrO₂)或二氧化锡(SnO₂)，或白色硫酸盐矿物质和白色硫化物矿物质诸如硫化锌(ZnS)或碳酸铅(PbCO₃)。

[0174] 优选地，白色矿物质颜料是碱土金属碳酸盐。

[0175] 在本发明的含义中的碱土金属碳酸盐是包含至少一种碱土金属阳离子的碳酸盐。根据本发明的碱土金属是铍Be²⁺、镁Mg²⁺、钙Ca²⁺、锶Sr²⁺、钡Ba²⁺以及镭Ra²⁺，并且优选地是镁和钙。在本发明的含义中的碱土金属碳酸盐是例如碳酸铍、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡或碳酸镭。

[0176] 根据本发明的一个实施方案，碱土金属碳酸盐仅由一种碱土金属例如钙组成。可替代地，碱土金属碳酸盐可由两种碱土金属如例如钙和镁的混合物组成，并且因此，碱土金属碳酸盐可以是碳酸钙镁，例如白云石。碱土金属碳酸盐可包括两种或更多种碱土金属的混合物。另外，碱土金属碳酸盐可包含另外的阳离子，如例如斜钠钙石(碳酸钠钙)中的钠。

[0177] 白色颜料可包含多于一种碱土金属碳酸盐。例如，白色颜料可包含一种碳酸镁和一种碳酸钙。可替代地，白色颜料可仅由一种碱土金属碳酸盐组成。

[0178] 白色颜料可包含两种或更多种白色矿物质颜料的混合物。例如，白色颜料可包含一种碱土金属碳酸盐和选自由以下组成的组的无机白色颜料：二氧化铝、二氧化钛、硫酸钡、氧化锌、二氧化锆或二氧化锡、白色硫酸盐或硫化物矿物质。

[0179] 优选地，碱土金属碳酸盐可以是碳酸钙。

[0180] 碳酸钙或天然碳酸钙被理解为从沉积岩诸如石灰石或白垩或从变质大理石岩开采的碳酸钙的天然存在形式。已知碳酸钙作为三种类型的晶体多晶型物存在：方解石、文石和球霰石。方解石是最常见的晶体多晶型物，被认为是最稳定的碳酸钙晶体形式。较不常见的是文石，它具有离散或成簇的针斜方晶体结构。球霰石是最稀有的碳酸钙多晶型物，并且

通常是不稳定的。碳酸钙几乎全部是方解石多晶型物，据说它是三角形-菱形的并且代表最稳定的碳酸钙多晶型物。在本发明的含义中的术语碳酸钙的“来源”是指从其获得碳酸钙的天然存在的矿物质材料。碳酸钙的来源还可包含另外的天然存在的组分，诸如碳酸镁、氧化铝等。

[0181] 碳酸钙的来源可选自大理石、白垩、方解石、白云石、石灰石或其混合物。优选地，碳酸钙的来源可选自大理石。

[0182] 优选地，碱土金属碳酸盐可以是重质碳酸钙(GCC)。重质碳酸钙(GCC)被理解为通过干法或可替代地湿法碾磨碳酸钙、接着进行随后的干燥步骤来获得。

[0183] 通常，碾磨步骤可使用任何常规碾磨装置实施，例如，在使得精化主要由与第二物体的冲击产生的条件下，即在以下的一个或多个中：球磨机、棒磨机、振动研磨机、辊式破碎机、离心冲击式研磨机、立式珠磨机、磨碎机、针磨机、锤磨机或技术人员已知的其他此类设备。在含有碳酸钙的矿物质粉末包括湿磨的含有碳酸钙的矿物质材料的情况下，碾磨步骤可在使得自发碾磨发生的条件下和/或通过水平球磨和/或技术人员已知的其他此类处理执行。由此获得的湿法处理的碾磨的含有碳酸钙的矿物质材料可通过熟知的方法，例如在脱水之前通过过滤、离心或强制蒸发进行脱水。干燥的另一个步骤可在单个步骤诸如喷雾干燥中或在至少两个步骤中实施。

[0184] 优选地，白色颜料可仅由一种重质碳酸钙组成。可替代地，白色颜料可由选自不同来源的重质碳酸钙的两种重质碳酸钙的混合物组成。白色颜料还可包含选自不同来源的重质碳酸钙的两种或更多种重质碳酸钙的混合物。例如，白色颜料可包含一种选自白云石的GCC和一种选自方解石大理石的GCC。除GCC之外，白色颜料可包含另外的白色矿物质颜料。

[0185] 含有白色颜料和杂质的材料含有如上定义的白色颜料和杂质。在本发明的含义中的杂质是与白色颜料的化学组成不同的物质，并且因此不是白色颜料。

[0186] 通过根据本发明的方法去除或减少的杂质是具有例如灰色、黑色、褐色、红色或黄色或影响白色颜料材料的白色外观的任何其他颜色的化合物。可替代地，待去除或减少的杂质具有白色但具有与白色颜料不同的物理特性，并且因此不利地影响白色颜料。

[0187] 根据优选的实施方案，起始材料例如含有白色颜料和杂质的材料可包含选自硫化铁的杂质。

[0188] 在本发明的含义中的硫化铁或铁硫酸化物被理解为包含广泛范围的化学计量式和不同晶体结构的铁和硫的化学化合物。例如，硫化铁可以是硫化铁(II)FeS(磁黄铁矿)或磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$ ，其中x是0至0.2。硫化铁还可以是二硫化铁(II)FeS₂(黄铁矿或白铁矿)。硫化铁还可含有除了铁和硫以外的其他元素，如例如在马基诺矿(Fe,Ni)_{1+x}S形式中的镍，其中x是0至0.1。

[0189] 含有白色颜料和杂质的材料中的杂质也可以是硫化铁。

[0190] 在本发明的含义中的硫化铁被理解为由铁和氧化物构成的化学化合物。硫化铁包括例如氧化铁(II)FeO(也称为方铁矿)、硫化铁(I, III)Fe₃O₄(也称为磁铁矿)和硫化铁(III)Fe₂O₃。硫化铁还包括铁氢氧化物和铁羟基氧化物，其含有除铁和氧之外的另外的元素氢。铁氢氧化物包括例如氢氧化铁(II)Fe(OH)₂和氢氧化铁(III)Fe(OH)₃，也称为稀烃沥青。铁羟基氧化物包括例如也称为针铁矿的形成棱镜形针状晶体的 α -FeOOH、也称为纤铁矿的形成斜方形晶体结构的 γ -FeOOH、也称为六方纤铁矿的以六方晶系结晶的 δ -FeOOH以及水

铁矿 $\text{FeOOH} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 。氧化铁还可含有另外的元素,如例如在也称为施氏矿物的 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的硫或也称为正方针铁矿的 $\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$ 中的氯。

[0191] 含有白色颜料和杂质的材料可包含选自石墨的杂质。

[0192] 在本发明的含义中的石墨被理解为碳的同素异形体。天然石墨有三种主要类型:结晶片状石墨、无定形石墨和块状石墨。结晶片状石墨(或简称片状石墨)作为分离的扁平板状颗粒发生,如果不破裂则具有六边形边缘,并且当破裂时,边缘可以是不规则的或有角的。无定形石墨作为细颗粒发生,并且由煤的热变质作用(煤化作用的最后阶段)产生并且有时被称为高级碳化无烟煤。在行业中,非常细的片状石墨有时被称为是无定形的。块状石墨(也称为纹理石墨)在裂缝矿脉或断口中发生,并且表现为纤维状或针状结晶聚集体的大块板状共生物。

[0193] 可替代地,含有白色颜料和杂质的材料中的杂质可以是硅酸盐。硅酸盐可以是着色剂或研磨剂。

[0194] 在本发明的含义中的硅酸盐或硅酸盐矿物质被理解为包含硅和氧的化合物。另外,硅酸盐可包含另外的离子,例如像铝离子、镁离子、铁离子或钙离子。硅酸盐和硅酸盐矿物质可选自岛状硅酸盐、俦硅酸盐、环硅酸盐、链硅酸盐、页硅酸盐和网硅酸盐以及无定形硅酸盐。岛状硅酸盐是其中 SiO_4 四面体被分离并且与金属离子相邻的硅酸盐矿物质。通常已知的岛状硅酸盐是锆石、硅锌矿、橄榄石、莫来石、镁橄榄石、硅铝酸盐或铁橄榄石。俦硅酸盐是具有2:7的硅与氧的比率的分离的双四面体基团的硅酸盐矿物质。通常已知的俦硅酸盐是黑柱石(ilavite)、钙铝黄长石、绿帘石或柱晶石。环硅酸盐是含有连接的 SiO_4 四面体的环的环硅酸盐,其中硅与氧的比率是1:3。通常已知的环硅酸盐是膨润土、绿柱石或电气石。链硅酸盐或链状硅酸盐是具有对于单链1:3比率的 SiO_3 或对于双链4:11比率的 $\text{Si}_{40}11$ 的硅酸盐四面体的互锁链的硅酸盐矿物质。通常已知的链硅酸盐是顽辉石、硅灰石、蔷薇辉石(rhodenite)、透辉石或角闪岩,如例如铁闪石、镁铁闪石、阳起石(actinolithe)或角闪石。页硅酸盐是形成具有 Si_2O_5 或2:5的硅氧比率的硅酸盐四面体的平行片的片状硅酸盐。通常已知的页硅酸盐是粘土矿物质,例如滑石、高岭土、高岭石粘土、煅烧的高岭石粘土、多水高岭土、地开石、蛭石、囊脱石、海泡石或蒙脱土;云母矿物质,例如黑云母、白云母、金云母、红云母或海绿石;或亚氯酸盐矿物质,例如斜绿泥石。网硅酸盐或框架硅酸盐具有 SiO_2 四面体或1:2的硅氧比率的三维框架的硅酸盐四面体。通常已知的网硅酸盐是石英矿物质,如例如石英、鳞石英和方石英;长石矿物质,如例如包括正长石和微斜长石的钾长石,包括斜长石、钠长石和中长石或方柱石和沸石的钠或钙长石。无定形硅酸盐是例如硅藻土或欧泊(opale)。

[0195] 硅酸盐可选自由以下组成的组:石英、云母、角闪岩、长石、粘土矿物质以及其混合物,并且优选地可以是石英。

[0196] 本发明的方法特别考虑用于将白色颜料与由石英和/或另外的硅酸盐组成的杂质分离。

[0197] 优选地,含有白色颜料和杂质的材料中的杂质仅由石英组成。

[0198] 可替代地,含有白色颜料和杂质的材料中的一种或多种杂质可包括具有白色的硅酸盐。例如,杂质可包括硅酸盐,例如硅灰石、高岭土、高岭石粘土、煅烧的高岭石粘土、蒙脱土、滑石、硅藻土或海泡石。在本发明的一个优选的实施方案中,杂质由具有白色的硅酸盐

组成，并且更优选地，杂质由仅一种白色着色的硅酸盐组成。例如，杂质可仅由硅灰石、高岭土、高岭石粘土、煅烧高岭石粘土、蒙脱土、滑石、硅藻土或海泡石组成。根据本发明的浮选方法获得并分离的这些杂质可进一步加工并用于合适的应用中。通过本发明的方法获得的仅含有白色着色的硅酸盐并且优选地仅含有一种白色着色的硅酸盐的杂质可以与含有白色颜料的产品相同的方式使用。

[0199] 在一个优选的实施方案中，步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料中的白色颜料的量可以是基于干重的0.1重量%至99.9重量%，基于干重的优选地30重量%至99.7重量%，更优选地60重量%至99.3重量%，并且最优选地80重量%至99重量%。

[0200] 在另一个优选的实施方案中，步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料中白色颜料：杂质的重量比可以是基于干重的0.1:99.9至99.9:0.1，基于干重的优选地30:70至99.7:0.3，更优选地60:40至99.3:0.7，并且最优选地80:20至99:1。

[0201] 步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料中的白色颜料和杂质的总量可表示相对于含有白色颜料和杂质的材料的总重量的至少90重量%，相对于含有白色颜料和杂质的材料的总重量的优选地至少95重量%，更优选地至少98重量%并且最优选地至少99重量%。

[0202] 如前所述，在一个优选的实施方案中，含有白色颜料和杂质的材料中的杂质可由硅酸盐组成。在这种情况下，步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料中的白色颜料和硅酸盐的总量表示相对于含有白色颜料和杂质的材料的总重量的至少90重量%，优选地至少95重量%，更优选地至少98重量%，并且最优选地至少99重量%。

[0203] 可替代地，含有白色颜料和杂质的材料可由白色颜料和硅酸盐组成。优选地，含有白色颜料和杂质的材料可由白色颜料和石英组成。可替代地，含有白色颜料和杂质的材料可由白色颜料和选自由以下组成的组的白色着色的硅酸盐组成：硅灰石、高岭土、高岭石粘土、煅烧高岭石粘土、蒙脱土、滑石、硅藻土或海泡石。

[0204] 步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料的重量中值粒径可在1至1000 μm 、优选地3至700 μm 、更优选地5至500 μm 并且最优选地10至80 μm 或100至400 μm 的范围内。

[0205] 在另一个优选的实施方案中，步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料的重量中值粒径可在1至1 000 μm ，优选地3至500 μm ，更优选地5至100 μm 并且最优选地10至80 μm 的范围内，如果随后的浮选方法是标准浮选方法的话。在本发明的含义中的标准浮选方法是在碾磨和/或分级含有白色颜料和杂质的材料之后执行的浮选方法。

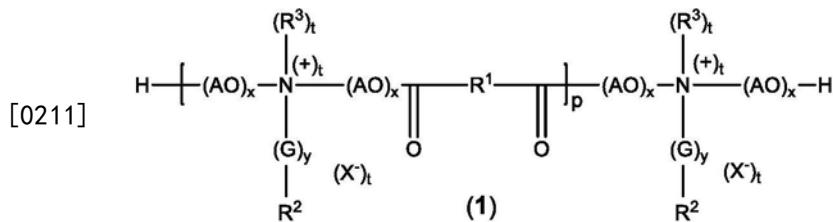
[0206] 在另一个优选的实施方案中，步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料的重量中值粒径可在1至1 000 μm ，优选地10至700 μm ，更优选地50至500 μm 并且最优选地100至400 μm 的范围内，如果随后的浮选方法是粗粒浮选方法的话。在本发明的含义中的粗粒浮选方法是在含有白色颜料和杂质的材料的第一碾磨循环内执行的浮选方法。

[0207] 捕收剂

[0208] 本发明的方法的步骤b)是指提供至少一种捕收剂。

[0209] 在本发明的含义中的捕收剂是通过化学吸着或物理吸着被设想的颗粒吸附的化学化合物。

[0210] 根据本发明的捕收剂具有通式(1)，



[0212] 其中；

[0213] R¹选自由以下组成的组：

[0214] i) 直接键，

[0215] ii) C₁-C₂₀直链或支链的饱和或不饱和烃链，所述烃链任选地被一个或多个-OH基团、一个或多个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代，优选地是

[0216] A) 具有1至20个、更优选地1至10个碳原子的亚烷基基团，最优先地取代的亚烷基基团，其中所述取代的亚烷基基团被1或2个-OH基团、1或2个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代，或

[0217] B) 具有1至20个、优选地1至10个碳原子的亚烯基基团，更优先地取代的亚烯基基团，其中所述取代的亚烯基基团被1或2个-OH基团、1或2个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代；

[0218] R²选自由具有8至24个碳原子的烃基基团或式R⁴-O-(A'₀)ₘ-T-的基团组成的组，其中：

[0219] R³表示具有8至24个碳原子的烃基基团；

[0220] m是在0至20的范围内的数字；

[0221] A'₀是具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团；并且

[0222] T表示具有1至6个碳原子的亚烷基基团；

[0223] R³选自由烃基基团或苄基基团组成的组；

[0224] A₀表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团；

[0225] X表示衍生自烷基化剂R⁴X的阴离子；

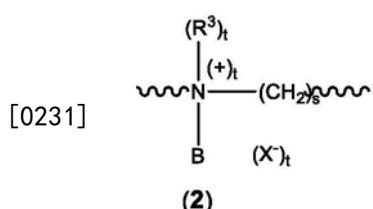
[0226] x是在1至20的范围内的数字；

[0227] p是在1至15的范围内的数字；

[0228] t是0或1；

[0229] y是0或1；并且

[0230] G表示式(2)的基团；

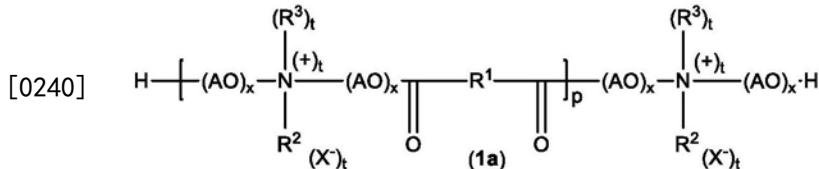


[0232] 其中；

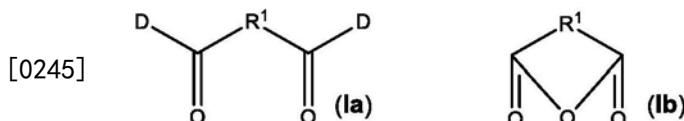
[0233] B表示具有1至4个碳原子的烷基基团或

[0234] 表示苄基基团；

- [0235] s是1、2或3；
 [0236] R³、X和t如上定义；
 [0237] N⁺连接到式(1)中的R²；并且
 [0238] (CH₂)_s连接到式(1)中的季氮原子；
 [0239] 在一个优选的实施方案中，根据通式(1)的化合物是根据式(1a)的化合物。

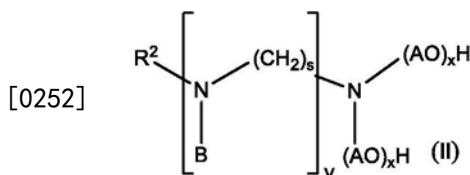


- [0241] 其中，A0、p、t、x、R¹、R²、R³和X如上定义。
 [0242] 应理解，式(1)和(1a)中的氮原子在t=1时具有正电荷，但是在t=0时为中性。
 [0243] 式(1)和(1a)的化合物可根据已知的制备技术制备。
 [0244] 例如，式(1)和(1a)的化合物可易于通过具有式(Ia)或(Ib)的二羧酸或其衍生物的缩合获得，



- [0246] 其中D是-OH、-Cl或-OR'，其中R'是C₁-C₄烷基基团；R¹选自由以下组成的组：
 [0247] i) 直接键，
 [0248] ii) C₁-C₂₀直链或支链的饱和或不饱和烃链，所述烃链任选地被一个或多个-OH基团、一个或多个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代，优选地是
 [0249] A) 式-(CH₂)_z-的亚烷基基团，其中z是1至20、更优选地1至10、甚至更优选地2至6并且甚至更优选地4的整数，最优先地取代的亚烷基基团，其中所述取代的亚烷基基团被1或2个-OH基团、1或2个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代，或
 [0250] B) 具有1至20个、优选地1至10个碳原子的亚烯基基团，更优先地取代的亚烯基基团，其中所述取代的亚烯基基团被1或2个-OH基团、1或2个甲基和/或亚甲基基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和/或亚芳基基团取代；

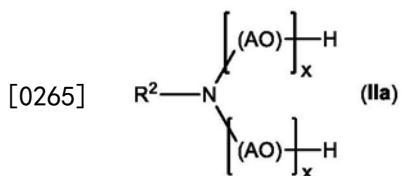
- [0251] 与具有式(II)的烷氧基化脂肪胺，



- [0253] 其中R²选自由以下组成的组：具有8至24个碳原子、优选地12至24个碳原子的烃基基团或式

- [0254] R⁴-O-(A'0)_w-T-的基团，其中；
 [0255] R⁴表示具有8至24个碳原子、优选地12至24个碳原子的烃基基团；
 [0256] w是在0至20、优选地0至10并且更优选地0至3的范围内的数字；

- [0257] A'0是具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团；
 [0258] T表示具有1至6个碳原子；优选地1至4个碳原子并且最优先地2至3个碳原子的亚烷基基团；
 [0259] A0表示具有2至4个碳原子、优选地2个碳原子的亚烷氧基基团；
 [0260] B表示具有1至4个碳原子的烷基基团或表示苄基基团；
 [0261] x表示在1至20的范围内、优选地在1至10的范围内、更优选地在1至6的范围之间的数字；
 [0262] s是1、2或3，优选地2或3；
 [0263] y是0或1；
 [0264] 为了制备化合物(1a)，优选的烷氧基化脂肪胺具有式(IIa)，



- [0266] 其中，A0、x和R²如上定义；
 [0267] 或可通过式(II)或(IIa)的烷氧基化脂肪胺的部分或完全季铵化获得的产物的缩合；任选地根据式(I)的二羧酸与根据式(II)或(IIa)的烷氧基化脂肪胺之间的所述反应之后进行进一步的反应步骤，其中部分或全部氮原子通过与烷基化剂R³X反应而季铵化，其中R³是烃基基团，优选地是C₁-C₄烷基基团或苄基基团，并且X是衍生自烷基化剂R³X的阴离子。
 [0268] 应理解，当式(II)或(IIa)的化合物含有多于一个(AO)_x基团时，整数x的值可彼此独立地是相同的或不同的。相似地，当存在多于一个y时，所有“y”彼此独立地是相同的或不同的。

[0269] 在式(Ia)或式(Ib)与式(II)或式(IIa)的化合物之间发生的酯化缩合反应是本领域熟知的。反应优选地在酯化催化剂的存在下执行，所述酯化催化剂诸如布朗斯台德酸(Bronstedt)或路易斯酸(Lewis acid)，例如甲磺酸、对甲苯磺酸、连二磷酸、柠檬酸或三氟化硼(BF₃)。

[0270] 当使用式(Ia)的二羧酸衍生物(其中D是O-R')时，所述反应是酯交换作用，其可替代地可在碱性催化剂的存在下执行。可替代地，可使用本领域技术人员已知的其他常规技术，从二羧酸的其他衍生物开始，诸如从酸酐或其酸性氯化物开始。

[0271] 所述反应可在或不在具有添加的溶剂的情况下发生。如果在反应期间存在溶剂，则溶剂应对于酯化是惰性的，例如甲苯或二甲苯。

[0272] 化合物(Ia)或(Ib)与(II)或(IIa)之间的酯化缩合反应合适地通过任选地在5至200mbar的减压下在120°C与280°C之间的温度下加热混合物2至20小时的时间段来实现。

[0273] 当式(I)中的t是0时，产物是叔聚酯胺化合物，并且当t是1时，产物是聚酯聚季铵化合物。季铵化是本领域熟知的反应类型。对于季铵化步骤，烷基化剂R³X合适地选自由以下组成的组：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、碳酸二甲酯、苄基氯、甲基溴、甲基氯、甲基碘，优选地硫酸二甲酯或甲基氯以及其混合物。

[0274] 季铵化可对化合物(Ia)或(Ib)和(II)或(IIa)的缩合产物执行。还可能在第一步骤中实施根据式(II)或(IIa)的化合物的季铵化，并且然后实施化合物(Ia)或(Ib)和季铵

化化合物(II)或(IIa)的酯化。氮原子的一部分或全部可通过与烷基化剂例如甲基氯或硫酸二甲酯的反应酯化,以获得部分或完全酯化的产物。另外,可组合这两种方法,使得首先将部分季铵化的化合物酯化并且将所得的聚酯进一步季铵化。

[0275] 季铵化反应通常在水或溶剂诸如异丙醇或乙醇中或在其混合物中执行。其他替代性溶剂可以是乙二醇单丁醚、二(乙二醇)单丁醚和其他乙二醇和丙二醇,诸如单乙二醇和二乙二醇。季铵化反应的反应温度合适地在20°C至100°C、优选地至少40°C、更优选地至少50°C并且最优选地至少55°C、并且优选地至多90°C的范围内。

[0276] 在本发明的含义中的表达“完全季铵化”意指“全部氮原子均被季铵化”或者“产物的全部氮原子是季铵的”,这意味着每克化合物的碱性氮的总量小于或等于0.2mmol,优选地小于或等于0.1mmol,更优选地小于或等于0.05mmol。

[0277] 因此,当碱性氮的量小于或等于0.2mmol/g,优选地小于或等于0.1mmol/g,更优选地小于或等于0.05mmol/g时,如可例如通过用0.2N盐酸滴定或本领域已知的任何其他合适的方法测量,优选地停止加热。

[0278] 根据一个优选的实施方案,产物的全部氮原子是季铵的。

[0279] 在一个实施方案中,二羧酸或衍生物(Ia)或(Ib)与烷氧基化脂肪胺(II)或(IIa)之间的摩尔比是2:1至1:2,优选地1.5:1至1:1.5,更优选地1.4:1至1:1.4。

[0280] 优选的根据式(Ia)和式(Ib)的化合物选自由以下组成的组:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、戊烯二酸、己二酸、粘康酸、庚二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、马来酸、富马酸、辛二酸、中康酸、癸二酸、壬二酸、酒石酸、衣康酸、戊炔二酸、柠康酸、巴西基酸、十二烷二酸、创伤酸、它普酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物,更优选的根据式(Ia)和式(Ib)的化合物选自由以下组成的组:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物,并且最优选的是己二酸;

[0281] 优选的根据式(II)或(IIa)的化合物通过选自由以下组成的组的胺的烷氧基化来制备:2-乙基己胺、2-丙基庚胺、正辛胺、正癸胺、正十二烷胺、(椰油烷基)-胺、(棕榈油烷基)-胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、正十八烷基胺、油胺、(牛油烷基)-胺、(氢化牛油烷基)-胺、(油菜籽烷基)-胺、(大豆烷基)-胺、芥酸胺、N-(正癸基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(正十二烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(椰油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(油菜籽烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(大豆烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(牛脂烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(氢化牛油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(芥酸)-N-甲基-三亚甲基-二胺、异十三烷基氧丙胺以及其混合物,更优选的是(椰油烷基)-胺或(牛油烷基)-胺。

[0282] 在一个实施方案中,如上所述的脂肪胺用2至20个、优选地2至10个乙氧基单元和/或2至20个、优选地2至10个丙氧基单元和/或2至20个、优选地1至10个丁氧基单元烷氧基化以获得根据式(II)或(IIa)的化合物。式(II)或(IIa)的随机烷氧基化产物可通过使用乙氧基单元、丙氧基单元和丁氧基单元的混合物来获得。嵌段(Block)可通过连续添加烷氧基单元,例如首先添加乙氧基单元,然后添加丙氧基单元,并且然后添加丁氧基单元来生成。烷氧基化可通过本领域已知的任何合适的方法,通过使用例如碱性催化剂如氢氧化钾或酸性催化剂来执行。

[0283] 根据式 (II) 或 (IIa) 的商业产品的实例包括Noramox SD20、Noramox SD15、Noramox S11、Noramox S5、Noramox S7、Noramox S2、Noramox SH2、Noramox 02、Noramox 05、Noramox C2、Noramox C5和Noramox C15，全部由法国CECA提供。式 (II) 的商业产品的其他实例包括可从Air products公司获得的 Tomamine® E-17-5和 Tomamine® E-T-2。

[0284] 优选的烷基化剂 R^3X 选自由以下组成的组：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、碳酸二甲酯、苄基氯、甲基溴、甲基氯、甲基碘、以及其混合物，更优选的是硫酸二甲酯或甲基氯。 X 优选地是单电荷或双电荷阴离子。

[0285] 在式 (1) 和 (1a) 中， x 是在1至20的范围内、优选地在1至10的范围内并且更优选地在1至6的范围内的数字。

[0286] 式 (1) 和 (1a) 中的 p 的平均值取决于根据式 (Ia) 或 (Ib) 和 (II) 或 (IIa) 的化合物的摩尔比并且取决于反应条件。在一个实施方案中， p 是在1至15的范围内、优选地在1至10的范围内并且更优选地在1至5的范围内的数字。

[0287] 根据本发明的一个实施方案，式 (1) 或 (1a) 的化合物可具有各种基团，并且因此可包括式 (1) 或 (1a) 的不同化合物的混合物。

[0288] 此外，分子可存在于未完全酯化的产物混合物中，但是根据式 (1) 和 (1a) 的产物是关键化合物。

[0289] 在一个实施方案中，式 (1) 或 (1a) 的化合物如下表征：

[0290] R^1 表示具有1至20个、优选地1至10个碳原子、更优选地具有2至6个碳原子、甚至更优选地具有4个碳原子的亚烷基基团；

[0291] R^2 表示具有8至24个碳原子、优选地具有12至24个碳原子的烃基基团；

[0292] R^3 表示具有1至4个碳原子的烃基基团，优选地是具有1或2个碳原子的烷基基团并且更优选地是甲基基团；

[0293] A^0 是亚烷氧基基团，优选地是乙氧基基团；

[0294] X 是衍生自烷基化剂 R^3X 的阴离子；优选地是氯离子或硫酸根

[0295] x 是在1至15的范围内、优选地在2至10的范围内并且更优选地在1至6的范围内的数字；

[0296] p 是在1至15的范围内的数字；并且

[0297] t 是0或1，优选地是1。

[0298] 根据又一个实施方案，式 (1) 或 (1a) 的化合物拥有以下特征中的至少一个：

[0299] R^1 衍生自二羧酸、二羧酸氯化物、二羧酸的二酯、二羧酸的酸酐，优选地 R^1 衍生自选自由以下组成的组的化合物：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、戊烯二酸、己二酸、粘康酸、庚二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、马来酸、富马酸、辛二酸、中康酸、癸二酸、壬二酸、酒石酸、衣康酸、戊炔二酸、柠康酸、巴西基酸、十二烷二酸、创伤酸、它普酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物，更优选地 R^1 衍生自选自由以下组成的组的化合物：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或酸酐以及其混合物，并且最优选地是己二酸；

[0300] R^2 衍生自选自由以下组成的组的脂肪胺：2-乙基己胺、2-丙基庚胺、正辛胺、正癸胺、正十二烷胺、(椰油烷基)-胺、(棕榈油烷基)胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、正十八烷

基胺、油胺、(牛油烷基)-胺、(氢化牛油烷基)-胺、(油菜籽烷基)-胺、(大豆烷基)-胺、芥酸胺、N-(正癸基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(正十二烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(椰油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(油菜籽烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(大豆烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(牛脂烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(氢化牛油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(芥酸)-N-甲基-三亚甲基-二胺、异十三烷基氧丙胺以及其混合物，优选地(N-椰油烷基)-胺或(N-牛油烷基)-胺；

[0301] R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、碳酸二甲酯、苄基氯、甲基溴、甲基氯、甲基碘以及其混合物，优选地是硫酸二甲酯或甲基氯。

[0302] 根据又一个实施方案，式(1a)的化合物拥有以下特征：

[0303] R¹衍生自选自由以下组成的组的化合物：己二酸、马来酸酐、癸二酸和戊二酸；

[0304] R²衍生自选自由以下组成的组的乙氧基化脂肪胺：乙氧基化(C₁₆-C₁₈)和C₁₈-不饱和烷基胺、乙氧基化(C₈-C₁₆)和C₁₈-不饱和烷基胺、乙氧基化(椰油烷基)-胺、乙氧基化油基胺、乙氧基化(牛油烷基)-胺以及乙氧基化(棕榈油烷基)-胺；并且

[0305] R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂：硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和甲基氯，并且优选地是甲基氯。

[0306] 根据本发明的一个优选的实施方案，步骤b)的捕收剂是己二酸与乙氧基化椰油烷基胺(也称为(N-椰油烷基)-胺)(50E)的聚合物，其用甲基氯完全季铵化。这种聚合物在实验部分中制备为CA1。根据本发明的另一个优选的实施方案，步骤b)的捕收剂是己二酸与乙氧基化牛油烷基胺(也称为(N-牛油烷基)-胺)(50E)的聚合物，其用甲基氯完全季铵化。这种聚合物在实验部分中制备为CA2。根据本发明的另一个优选的实施方案，步骤b)的捕收剂是己二酸与乙氧基化牛油烷基胺(也称为(N-牛油烷基)-胺)(110E)的聚合物，其用甲基氯完全季铵化。(OE)是与脂肪烷基胺反应的环氧乙烷当量的数量。

[0307] 本发明的方法的步骤c)

[0308] 本发明的方法的步骤c)是指将步骤a)的所述含有白色颜料和杂质的材料和步骤b)的所述捕收剂在含水环境中混合以形成含水悬浮液。

[0309] 根据本发明的一个实施方案，至少一种步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料可在第一步骤中与水混合，并且然后所获得的悬浮液可与步骤b)的捕收剂混合以形成含水悬浮液。

[0310] 步骤b)的捕收剂可在第一步骤中与水混合，并且然后所获得的悬浮液可与至少一种步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料混合以形成含水悬浮液。

[0311] 根据本发明的另一个实施方案，至少一种步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料和步骤b)的捕收剂可在一步骤中与水混合以形成含水悬浮液。

[0312] 优选地，混合可使用湿磨机、混合罐、进料泵或浮选搅动器实施，以用于将捕收剂混合到含水悬浮液中。

[0313] 混合可在室温下，即在20°C±2°C下，或在其他温度下实施。根据一个实施方案，混合可以在5°C至40°C、优选地10°C至30°C并且最优选地15°C至25°C的温度下，或在其他温度下实施。热可通过内部剪切或通过外部源或其组合引入。

[0314] 通过本发明的方法获得的含水悬浮液的固体含量可通过技术人员已知的方法调节。为了调节含水的含有白色颜料和杂质的材料的悬浮液的固体含量，悬浮液可通过过滤、

离心或热分离方法来部分地或完全地脱水。可替代地,可将水添加到含有白色颜料和杂质的材料,直至获得所需的固体含量为止。另外或可替代地,可将具有适当较低含量的含有白色颜料和杂质的材料的悬浮液添加到含水悬浮液,直至获得所需的固体含量为止。

[0315] 根据本发明的一个优选的实施方案,在步骤c)中获得的含水悬浮液具有如后文中实施例部分中描述所测量的基于悬浮液中的固体的总重量的5重量%与80重量%之间的固体含量,基于悬浮液中的固体的总重量的优选地10重量%与70重量%之间、更优选地20重量%与60重量%之间并且最优选地25重量%与55重量%之间的固体含量。

[0316] 在步骤c)中获得的含水悬浮液可具有7至10、优选地7.5至9.5并且更优选地8.5至9.0的pH。

[0317] 在步骤c)中可以以下的量添加本发明的一种或多种捕收剂:基于步骤a)的矿物质材料的总干重的1至5 000ppm,优选地量是基于步骤a)的矿物质材料的总干重的20至2 000ppm,更优选地量是30至1 000ppm,并且最优选地量是50至800ppm。

[0318] 本发明的捕收剂的量可通过考虑杂质的比表面积来调节。根据一个实施方案,在步骤c)中可以以下的量添加本发明的捕收剂:1至100mg/m²的步骤a)的所述含有白色颜料的材料的杂质,优选地量是5至50mg/m²的步骤a)的所述含有白色颜料的材料的杂质,并且最优选地是10至45mg/m²的步骤a)的所述含有白色颜料的材料的杂质。杂质的比表面积如后文中实施例部分中描述的进行测量。

[0319] 除含有白色颜料和杂质的材料a)和捕收剂b)之外,一种或多种另外的添加剂可存在于含水悬浮液中。可能的添加剂是例如pH调节剂、溶剂(水、一种或多种有机溶剂以及其混合物);抑制剂,诸如淀粉、白坚木、丹宁、糊精和瓜尔胶,以及聚电解质,诸如多磷酸盐和水玻璃,其具有分散剂作用,经常与抑制剂作用组合。浮选领域已知的其他常规添加剂是起泡剂(发泡剂),诸如甲基异丁基甲醇、三乙氧基丁烷、松油、松油醇和聚环氧丙烷以及其烷基醚,其中甲基异丁基甲醇、三乙氧基丁烷、松油、松油醇是优选的起泡剂。通过非限制性实例的方式,优选的常规添加剂通常是起泡剂,其中松油醇是最常用的。

[0320] 此外,浮选领域中已知的一种或多种或其他常规捕收剂和优选地一种或多种常规阳离子捕收剂可在步骤c)中形成的含水悬浮液中。优选的常规阳离子捕收剂是不含硫原子的那些,并且最优选的是仅含有碳、氮和氢原子和任选地氧原子的那些。然而,当盐化酸本身包含一种或多种硫原子(例如硫酸、磺酸或烷基磺酸)时,呈其与酸的加成盐形式的常规阳离子捕收剂可含有一种或多种硫原子。

[0321] 可存在于从步骤c)获得的悬浮液中的常规阳离子捕收剂的实例可包括但不限于脂肪胺及其盐、以及其烷氧基化衍生物、脂肪聚(亚烷基胺)及其盐,例如聚(亚乙基胺)、聚(亚丙基胺)及其盐、以及其烷氧基化衍生物、脂肪酰胺聚胺及其盐、以及其烷氧基化衍生物、脂肪酰胺聚(亚烷基胺)及其盐、以及其烷氧基化衍生物、脂肪咪唑啉及其盐、以及其烷氧基化衍生物、N-脂肪烷基氨基羧酸及其盐,例如N-脂肪烷基氨基丙酸及其盐、烷基醚胺和烷基醚二胺及其盐、季铵化合物,例如脂肪季铵化合物、单(脂肪烷基)季铵化合物、二(脂肪烷基)季铵化合物,诸如在WO 2007/122148 A1中所述的那些等。

[0322] 在本发明的含义中的“聚胺”是包含两种或更多种胺基团的化合物,胺基团可能被取代,即所述两种或更多种胺基团可以是相同的或不同的并且可以是伯胺、仲胺或叔胺基团。

[0323] 可存在于从步骤c) 获得的悬浮液中的常规阳离子捕收剂的特定实例可包括但不限于二椰油-二甲基氯化铵(CAS RN 61789-77-3)、椰油-二甲基苄基氯化铵(CAS RN 61789-71-7)、牛油二甲基苄基氯化铵(CAS RN 61789-75-1)、乙氧基化牛油一元胺、1,3-丙二胺-N-牛油二乙酸酯(CAS RN 68911-78-4)、N,N',N'-三-羟乙基N-牛油丙二胺(CAS RN 61790-85-0)、N,N',N'-三-羟乙基N-油基丙二胺(CAS RN 103625-43-0)、N,N',N'-三-羟乙基N-月桂基丙二胺(CAS RN 25725-44-4)、通过二亚乙基三胺和油脂肪酸的缩合获得的脂肪烷基咪唑啉(CAS RN 162774-14-3)、N,N',N'-三-羟乙基N-二十二烷基-丙二胺(CAS RN 91001-82-0)、异癸基氧基丙基-1,3-二氨基丙烷(CAS RN 72162-46-0)、N,N-二(牛油羧乙基)-N-羟乙基-N-甲基甲基硫酸铵(CAS RN 91995-81-2)、N-椰油-β-氨基丙酸(CAS RN 84812-94-2)、N-月桂基-β-氨基丙酸(CAS RN 1462-54-0)、N-十四烷基-β-氨基丙酸(CAS RN 14960-08-8)、其与酸的加成盐、N-月桂基-β-氨基丙酸的钠盐(CAS RN 3546-96-1)、N-月桂基-β-氨基丙酸的三乙醇胺盐(CAS RN 14171-00-7)、N-十四烷基-β-氨基丙酸的三乙醇胺盐(CAS RN 61791-98-8)、以及所有比例的以上化合物中的两种或更多种的混合物等。

[0324] 在本发明的含义中的“醚胺”和“醚二胺”是包含至少一个醚基和分别NH₂端基和NH₂端基以及另一个伯胺、仲胺或叔胺基团的化合物。

[0325] 如果悬浮液中存在添加剂和/或常规捕收剂，则本发明的捕收剂可以相对于捕收剂和另外的添加剂的总量的1重量%至100重量%、更优选地10重量%至100重量%、通常20重量%至100重量%、并且有利地1重量%至99重量%、更优选地10重量%至99重量%、通常20重量%至99重量%存在。

[0326] 本发明的方法的步骤d)

[0327] 本发明的方法的步骤d)是指将气体通过在步骤c)中形成的悬浮液。

[0328] 气体可通过位于容器的下半部中的一个或多个入口引入步骤d)的容器中。可替代地或另外，气体可通过位于所述容器中的搅动装置上的入口引入。然后气体自然地通过悬浮液向上升起。

[0329] 优选地，本发明中的气体可以是空气。

[0330] 气体在悬浮液中的气泡大小可在0.01与10mm之间，优选地在0.05与5mm之间并且最优选地在0.1与2mm之间。

[0331] 步骤d)中的气体流速可在4dm³/min浮选槽中调节，例如在0.1与30dm³/min之间，优选地在1与10dm³/min之间并且更优选地在3与7dm³/min之间。

[0332] 根据本发明的一个优选的实施方案，步骤d)可以采用搅动槽和/或浮选柱和/或气动浮选装置和/或以气体注射为特征的浮选装置。

[0333] 根据本发明的一个优选的实施方案，步骤d)中的含水悬浮液可具有在5°C与90°C之间、优选地在10°C与70°C之间、更优选地在20°C与50°C之间并且最优选地在25°C与40°C之间的温度。

[0334] 步骤d)可优选地在搅动下执行。此外，步骤d)可以是连续的或不连续的。

[0335] 根据一个优选的实施方案，执行步骤d)，直至不再形成泡沫体或不可再目视观察到泡沫体为止或直至在泡沫体中不可再收集到杂质为止。

[0336] 本发明的方法的步骤e)

[0337] 本发明方法的步骤e)是指通过从步骤d)之后获得的含水悬浮液中取出带有白色

颜料的相来回收含有白色颜料的产品。

[0338] 本发明的方法包括至少一个间接浮选步骤。相比于常规浮选，其中合乎需要的白色颜料直接漂浮并从产生的泡沫中收集，反浮选或间接浮选旨在使不合乎需要的杂质优先地漂浮并且去除，从而留下浓缩在合乎需要的白色颜料中的悬浮液。根据本发明，本发明的方法导致形成含有杂质的泡沫和具有含有白色颜料的产品的带有白色颜料的相。疏水化杂质迁移到悬浮液的表面并且浓缩在表面处的上清液泡沫体或泡沫中。此泡沫体可通过使用例如刮刀将其从表面撇去或简单地通过使泡沫体溢出并且将泡沫体传入到单独的收集容器中来收集。在收集泡沫体之后，含有具有非漂浮白色颜料的产品的带有白色颜料的相将留下来。留在含水悬浮液中的含有白色颜料的产品可通过过滤以去除含水相、通过滗析或通过将液体与固体分离的本领域通常采用的其他方式来收集。

[0339] 所收集的含有白色颜料的产品可经受根据本发明或根据现有技术的泡沫浮选方法的一个或多个另外的泡沫浮选步骤。

[0340] 根据一个优选的实施方案，从步骤e)获得的带有白色颜料的相可在步骤e)之前和/或之后进行碾磨。

[0341] 碾磨步骤可用任何常规碾磨装置实施，例如通过例如使用球磨机、锤磨机、棒磨机、振动研磨机、辊式破碎机、离心冲击式研磨机、立式珠磨机、磨碎机、针磨机、锤磨机。然而，可使用能够碾磨在方法步骤e)期间回收的含有白色颜料的产品的任何其他装置。

[0342] 本发明的方法的步骤e)之后可进行例如通过湿磨和筛分进行的至少一个碾磨或分级步骤以获得细磨产品浆料，和/或进行至少一个其他处理步骤。

[0343] 通过本发明的方法获得的疏水化杂质和优选地含在泡沫体中的疏水化硅酸盐可如上所述进行收集。在本发明的一个优选的实施方案中，疏水化杂质可包括具有白色的硅酸盐，如例如硅灰石、高岭土、高岭石粘土、煅烧的高岭石粘土、蒙脱土、滑石、硅藻土或海泡石。更优选地，疏水化杂质由具有白色的硅酸盐组成，并且更优选地，杂质仅由一种白色着色的硅酸盐组成。例如，杂质可仅由硅灰石或高岭土或高岭石粘土或煅烧的高岭石粘土或蒙脱土或滑石或硅藻土或海泡石组成。根据本发明的浮选方法获得并与白色颜料分离的这些杂质可进一步加工并用于合适的应用中。通过本发明的方法获得的仅含有被日光照射时具有白色外观的硅酸盐并且优选地仅含有被日光照射时具有白色外观的一种白色硅酸盐的杂质可以与含有白色颜料的产品相同的方式用于例如纸张、塑料、油漆、涂料、混凝土、水泥、化妆品、水处理、食品、制药、墨和/或农业应用中。

[0344] 通过本发明的方法获得的含有白色颜料的产品

[0345] 在一个优选的实施方案中，通过本发明的方法获得的含有白色颜料的产品可包含基于干重的至少95重量%的白色颜料，基于干重的优选地至少98重量%、更优选地至少99重量%并且最优选地至少99.9重量%的白色颜料。

[0346] 在另一个实施方案中，通过本发明的方法获得的含有白色颜料的产品可包含基于干重的小于60ppm、优选地小于35ppm、更优选地小于15ppm并且最优选地小于5ppm的捕收剂或其降解产物。

[0347] 通过本发明的方法获得的含有白色颜料的产品以及带有白色颜料的相可用于纸张、塑料、油漆、涂料、混凝土、水泥、化妆品、水处理、食品、制药、墨和/或农业应用中。优选地，含有白色颜料的产品可用于造纸机的湿部工艺、卷烟纸、纸板和/或涂料应用中，或用作

轮转凹版印刷和/或胶印和/或喷墨印刷和/或连续喷墨印刷和/或苯胺印刷和/或电子照相和/或装饰表面的支持物。

[0348] 在术语“包含 (comprising)”在本发明的说明书和权利要求中使用的情况下,它不排除其他元素。出于本发明的目的,术语“由…组成”被认为是术语“包含 (comprising of)”的优选的实施方案。如果在下文中将组定义为至少包含一定数量的实施方案,则还应理解为公开优选地仅由这些实施方案组成的组。

[0349] 在当提及单数名词时使用不定冠词或定冠词,例如“一个/一种 (a)”、“一个/一种 (an)”、“所述 (the)”的情况下,这包括所述名词的复数形式,除非特别说明别的情况。

[0350] 术语像“可获得的”或“可定义的”以及“获得的”或“定义的”可互换使用。这意味着例如,除非上下文清楚地另外指定,否则术语“获得的”不意指指示例如实施方案必须通过例如遵循术语“获得的”步骤顺序来获得,虽然这种受限的理解总是被术语“获得的”或“定义的”包括为优选的实施方案。

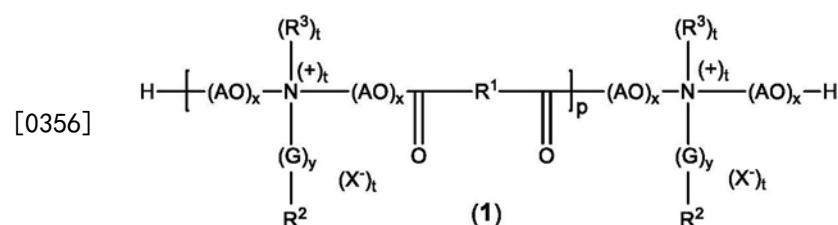
[0351] 基于旨在说明本发明的某些实施方案并且是非限制性的以下实施例,将更好地理解本发明的范围和目的。

[0352] 鉴于以上所述,本发明的一些方面涉及:

[0353] 1. 用于制造含有白色颜料的产品的方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:

[0354] a) 提供至少一种含有白色颜料和杂质的材料;

[0355] b) 提供至少一种选自由式 (1) 的化合物组成的组的捕收剂:



[0357] R^1 选自由以下组成的组:直接键、具有1至10个碳原子的亚烷基基团、取代的亚烷基基团,其中所述亚烷基基团被1或2个-OH基团、亚环烷基基团、亚环烯基基团和亚芳基基团取代;

[0358] R^2 选自由具有8至24个碳原子的烃基基团或式 $\text{R}^4-\text{O}-\text{(A}'\text{O})_w-\text{T}-$ 的基团组成的组,其中;

[0359] R^4 表示具有8至24个碳原子的烃基基团;

[0360] w 是在0至20的范围内的数字;

[0361] $\text{A}'\text{O}$ 是具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团;并且

[0362] T 表示具有1至6个碳原子的亚烷基基团;

[0363] R^3 选自由烃基基团或苄基基团组成的组;

[0364] AO 表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团;

[0365] X 表示衍生自烷基化剂 R^3X 的阴离子;

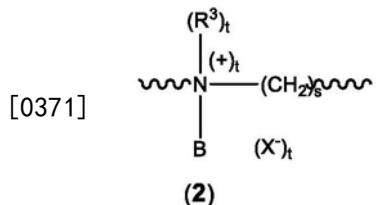
[0366] x 是在1至20的范围内的数字;

[0367] p 是在1至15的范围内的数字;

[0368] t 是0或1;

[0369] y 是0或1;并且

[0370] G表示式(2)的基团；



[0372] 其中；

[0373] B表示具有1至4个碳原子的烷基基团或

[0374] 表示苯基基团；

[0375] s是1、2或3；

[0376] R^3、X和t如上定义；

[0377] N^+连接到式(1)中的R^2；并且

[0378] (CH_2)_s连接到式(1)中的季氮原子；

[0379] c) 将步骤a) 的所述含有白色颜料和杂质的材料和步骤b) 的所述捕收剂在含水环境中混合以形成含水悬浮液；

[0380] d) 将气体通过在步骤c) 中形成的所述悬浮液；

[0381] e) 通过从步骤d) 之后获得的含水悬浮液中取出带有白色颜料的相来回收所述含有白色颜料的产品。

[0382] 2. 根据方面1的所述方法，其中所述方法涉及间接浮选步骤，导致形成含有杂质的泡沫和具有含有白色颜料的产品的带有白色颜料的相。

[0383] 3. 根据前述方面中任一项所述的方法，其中所述白色颜料是白色矿物质颜料，优选地选自由以下组成的组：天然碳酸钙或重质碳酸钙、包含碳酸钙的矿物质材料、白云石、重晶石、氧化铝、二氧化钛以及前述物质的混合物。

[0384] 4. 根据前述方面中任一项所述的方法，其中所述白色矿物质颜料是碱土金属碳酸盐，优选地是碳酸钙并且最优选地是重质碳酸钙。

[0385] 5. 根据前述方面中任一项所述的方法，其中所述含有白色颜料的材料包含选自由以下组成的组的杂质：硫化铁、氧化铁、石墨、硅酸盐以及其混合物。

[0386] 6. 根据方面5所述的方法，其中所述硅酸盐选自由以下组成的组：石英、云母、角闪岩、长石、粘土矿物质以及其混合物，并且优选地是石英。

[0387] 7. 根据方面5所述的方法，其中所述硅酸盐是选自由以下组成的组的白色着色的硅酸盐：硅灰石、高岭土、高岭石粘土、煅烧的高岭石粘土、蒙脱土、滑石、硅藻土、海泡石以及其混合物。

[0388] 8. 根据前述方面中任一项所述的方法，其中步骤a) 的含有白色颜料和杂质的材料中的白色颜料的量是基于干重的0.1重量%至99.9重量%，基于干重的优选地30重量%至99.7重量%，更优选地60重量%至99.3重量%，并且最优选地80重量%至99重量%。

[0389] 9. 根据前述方面中任一项所述的方法，其中步骤a) 的含有白色颜料和杂质的材料中白色颜料：杂质的比率是基于干重的0.1:99.9至99.9:0.1，基于干重的优选地30:70至99.7:0.3，更优选地60:40至99.3:0.7，并且最优选地80:20至99:1。

[0390] 10. 根据前述方面中任一项所述的方法，其中步骤a) 的含有白色颜料和杂质的材

料的重量中值粒径在1至1 000μm、优选地3至700μm、更优选地5至500μm并且最优选地10至80μm或100至400μm的范围内。

[0391] 11. 根据前述方面中任一项所述的方法,其中所述式(1)的化合物如下表征:

[0392] R¹表示具有2至6个碳原子、更优选地4个碳原子的亚烷基基团;

[0393] R²表示含有12至24个碳原子的烃基基团或式R⁴-O-(A'0)_w-T-的基团;其中

[0394] R⁴表示具有12至24个碳原子的烃基基团;

[0395] w是在0至10、优选地0至3的范围内的数字;

[0396] A'0表示具有2至4个碳原子的亚烷氧基基团;并且

[0397] T表示具有1至4个碳原子、优选地具有2至3个碳原子的亚烷基基团;

[0398] R³表示具有1至4个碳原子的烷基基团;

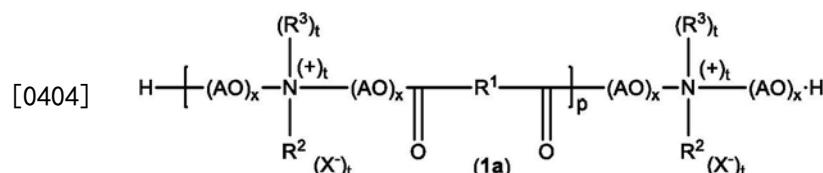
[0399] X表示卤素、硫酸根或碳酸根;

[0400] A0表示具有2至4个碳原子、优选地具有2个碳原子的亚烷氧基基团;

[0401] x是在1至10的范围内的数字;更优选地在1至6的范围内的数字;并且

[0402] p是在1至10的范围内、优选地在1至5的范围内的数字。

[0403] 12. 根据前述方面中任一项所述的方法,其中如在步骤b)中提供的化合物选自由式(1a)的化合物组成的组:



[0405] 其中,

[0406] A0、p、t、x R¹、R²、R³和X如在权利要求1中所定义,优选地如在方面11中所定义。

[0407] 13. 根据方面12所述的方法,其中所述式(1a)的化合物如下表征:

[0408] R¹表示具有1至10个碳原子、优选地具有2至6个碳原子并且更优选地具有4个碳原子的亚烷基基团;

[0409] R²表示具有8至24个碳原子、优选地具有12至24个碳原子的烃基基团;

[0410] R³表示具有1至4个碳原子的烃基基团,优选地是具有1或2个碳原子的烷基基团并且更优选地是甲基基团;

[0411] A0是亚烷氧基基团,优选地是乙氧基基团;

[0412] X是衍生自烷基化剂R³X的阴离子;优选地是氯离子或硫酸根;

[0413] x是在1至15的范围内、优选地在2至10的范围内并且更优选地在1至6的范围内的数字;

[0414] p是在1至15的范围内的数字;并且

[0415] t是0或1,优选地是1。

[0416] 14. 根据方面12或13的方法,其中所述式(1a)的化合物拥有以下特征中的至少一个:

[0417] R¹衍生自二羧酸、二羧酸氯化物、二羧酸的二酯、二羧酸的酸酐,优选地R¹衍生自以下组成的组的化合物:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、苹果酸、酒石酸、衣康酸、对应的酸性氯化物、这些化合物的甲酯或乙酯或

酸酐以及其混合物,优选地是己二酸;

[0418] R²衍生自选自由以下组成的组的脂肪胺:2-乙基己胺、2-丙基庚胺、正辛胺、正癸胺、正十二烷胺、(椰油烷基)-胺、(棕榈烷基)胺、正十四烷基胺、正十六烷基胺、正十八烷基胺、油胺、(牛油烷基)-胺、(氢化牛油烷基)-胺、(油菜籽烷基)-胺、(大豆烷基)-胺、芥酸胺、N-(正癸基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(正十二烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(椰油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(油菜籽烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(大豆烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(牛脂烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(氢化牛油烷基)-N-甲基-三亚甲基-二胺、N-(芥酸)-N-甲基-三亚甲基-二胺、异十三烷基氧丙胺以及其混合物,优选地(椰油烷基)-胺或(牛油烷基)-胺;

[0419] R³衍生自选自由以下组成的组的烷基化剂:硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、碳酸二甲酯、苄基氯、甲基溴、甲基氯、甲基碘,优选地硫酸二甲酯或甲基氯以及其混合物。

[0420] 15.根据前述方面中任一项所述的方法,其中步骤b)的捕收剂由一种或多种式(1)或(1a)的化合物组成。

[0421] 16.根据前述方面中任一项所述的方法,其中在步骤c)中获得的含水悬浮液具有7至10、优选地7.5至9.5并且更优选地8.5至9.0的pH。

[0422] 17.根据前述方面中任一项所述的方法,其中在步骤c)中以以下的量添加所述捕收剂:基于步骤a)的含有白色颜料和杂质的材料的总干重的1至5 000ppm,优选地量是基于步骤a)的所述含有白色颜料和杂质的材料的总干重的20至2 000ppm,更优选地量是30至1 000ppm,并且最优选地量是50至800ppm。

[0423] 18.根据前述方面中任一项所述的方法,其中在步骤c)中获得的含水悬浮液具有基于悬浮液中的固体的总重量的5重量%与80重量%之间的固体含量,基于悬浮液中的固体的总重量的优选地10重量%与70重量%之间、更优选地20重量%与60重量%之间并且最优选地25重量%与55重量%之间的固体含量。

[0424] 19.根据前述方面中任一项所述的方法,其中在步骤c)之前、期间或之后将一种或多种添加剂添加到含水悬浮液,其中添加剂选自由以下组成的组:pH调节剂、溶剂、抑制剂、聚电解质、起泡剂以及除了根据式(1)和/或(1a)的捕收剂以外的捕收剂。

[0425] 20.根据前述方面中任一项所述的方法,其中在步骤c)中获得的含水悬浮液在步骤c)期间和/或之后进行碾磨。

[0426] 21.根据前述方面中任一项所述的方法,其中步骤d)中的气体是空气。

[0427] 22.根据前述方面中任一项所述的方法,其中步骤中的悬浮液具有在5°C与40°C之间、优选地在10°C与40°C之间、更优选地在10°C与30°C之间并且最优选地在15°C与25°C之间的温度。

[0428] 23.根据前述方面中任一项所述的方法,其中从步骤e)获得的带有白色颜料的相在步骤e)之前和/或之后进行分散和/或碾磨,并且优选地在至少一种分散剂和/或至少一种碾磨助剂的存在下进行分散和/或碾磨。

[0429] 24.可通过根据前述方面中任一项所述的方法获得的带有白色颜料的相在以下中的用途:纸张、塑料、油漆、涂料、混凝土、水泥、化妆品、水处理、食品、制药、墨和/或农业应用,其中含有白色颜料的产品优选地用于造纸机的湿部工艺、卷烟纸、纸板和/或涂料应用中,或用作轮转凹版印刷和/或胶印和/或喷墨印刷和/或连续喷墨印刷和/或苯胺印刷和/

或电子照相和/或装饰表面的支持物。

实施例

[0430] 1测量方法

[0431] pH测量

[0432] 在25°C下使用Mettler Toledo Seven Easy pH计和Mettler Toledo InLab® Expert Pro pH电极测量pH。首先使用在20°C下的具有4、7和10的pH值的可商购获得的缓冲溶液(来自Aldrich公司)进行测量值的三点校准(根据分段方法)。报告的pH值是通过仪器检测的终点值(终点是当测量的信号在过去的6秒内偏离平均值小于0.1mV时)。

[0433] 颗粒材料的粒度分布(直径<X的颗粒质量%)和重量中值粒径(d₅₀)

[0434] 粒度分布(PSD)和相关的中值粒径d₅₀通过激光衍射分析仪进行测量;在d₅₀高于5μm的情况下通过Malvern Mastersizer 2000进行测量或者在更精细的材料(<5μm)的情况下通过Micromeritics Sedigraph™ 5120进行测量。在0.1重量%的Na₄P₂O₇的含水溶液中实施测量,并且使用高速搅拌器将样品分散并且之后进行超声处理。虽然沉降图(Sedigraph)通过沉降方法(即在重力场中的沉降行为的分析)发挥作用,但是Mastersizer以循环模式运行。

[0435] 悬浮液中的材料的固体重量(重量%)

[0436] 通过将固体材料的重量除以含水悬浮液的总重量来确定固体重量。通过称重通过蒸发悬浮液的含水相并且将所获得的材料干燥至恒定重量而获得的固体材料来确定固体材料的重量。

[0437] 比表面(BET)测量

[0438] 使用氮气和BET方法(其是技术人员熟知的(ISO 9277:2010))确定白色颜料或杂质的比表面积(以m²/g计)。然后通过将比表面积与白色颜料或杂质的质量(以g计)相乘来获得白色颜料或杂质的总表面积(以m²计)。所述方法和仪器是技术人员已知的,并且通常用于确定白色颜料和杂质的比表面。

[0439] 亮度测量和黄色指数(=YI)

[0440] 通过使用微波来干燥来自浮选方法的样品。在粉末压机中制备所获得的干燥粉末以得到平坦表面,并且使用来自Datacolor公司的ELREPHO 3000,根据ISO 2469测量Tappi亮度(R457ISO亮度)。Tappi亮度的结果作为与校准标准相比的百分比给出。

[0441] 黄色指数通过以下公式计算:

[0442] YI = 100 * (R_x - R_z) / R_y

[0443] HC1不溶物含量的确定

[0444] 将10g粗材料(考虑固体含量的干燥产品或浆料)称重到400ml烧杯中,悬浮在50ml去矿物质(demin.)水中并与40ml HC1(8N=25%)混合。在二氧化碳的形成完成之后,将混合物煮沸5分钟,冷却至室温并且随后在先前称重的膜滤器上滤干。将烧杯用20ml去矿物质水冲洗3次,并且之后将滤器在105°C下在微波中干燥,直至达到重量恒定为止。在滤器在干燥器中冷却之后,对其进行再次称重,并且根据以下公式计算HC1不溶物(insol.)含量:

[0445] HCl-不溶物含量[重量%]= $\frac{\text{滤器总重[g]} - \text{滤器皮重[g]}}{\text{称重样品[g]}(\text{浆料的干燥质量})} \times 100\%$

[0446] 负荷容量的确定

[0447] 使用聚乙烯磺酸钠(Na-PES)进行的滴定,通过Mütek颗粒电荷检测器(来自BTG的PCD04)来确定以[μVal/Kg]计的浆料中的带有捕收剂的颗粒的表面电荷。

[0448] 酸值的确定

[0449] 使用氢氧化钾溶液作为试剂并且使用异丙醇作为溶剂,通过电位滴定测量酸值。

[0450] 在250mL烧杯中,精确称重(S_w,精确至mg)约10g的待分析的样品,并且添加70mL的异丙醇。如果需要,轻轻搅动并加热混合物以得到均质样品。将结合滴定仪的玻璃参比电极引入到溶液中,所述溶液然后用磁搅拌器搅动。使用0.1N氢氧化钾(KOH)水溶液执行样品的酸碱滴定,并且在滴定仪上记录pH变化。使用本领域技术人员已知的方法以图形方式确定当量点,并且确定用于达到这一点的氢氧化钾溶液的体积(V_{KOH},以mL计)。然后根据以下计算获得酸值(AV):

[0451] $AV = \frac{[\text{KOH溶液的当量浓度}(\text{mol/L})] \times 56.1 \times V_{\text{KOH}}}{S_w}$

[0452] 2捕收剂

[0453] 捕收剂1(CA1)的合成

[0454] 将2025.8g乙氧基化的椰油烷基胺(Noramox C5,由法国CECA提供,包含5摩尔的乙氧基基团)和0.2g次磷酸(50%)引入4升圆底烧瓶中。在氮气鼓泡的情况下将混合物加热至80℃,之后停止鼓泡并且在搅动下添加503.7g己二酸。在15分钟之后,将混合物的温度在1小时内升高至160℃并且将容器中的压力逐渐降低,直至达到6.67kPa(50mm Hg)的压力为止。在160℃和6.67kPa下1小时之后,将混合物加热至200℃并且将混合物在此温度下保持4小时。之后,将温度升高至220℃并维持,直至几乎所有酸被消耗(酸值<5meq/g)为止。将混合物冷却至60℃,并且将所得的酯胺(3)回收而不进行任何进一步处理。

[0455] 将2000g酯胺(3)加入6升玻璃反应器中,并且添加300g异丙醇。添加甲基氯,直至玻璃反应器中的压力达到2.9巴为止,然后将温度升高至85℃并且将混合物保持在80℃至85℃之间,直至发生完全反应(当碱性氮的总量小于或等于0.2mmol g⁻¹(如通过用异丙醇中的0.2N盐酸滴定测量)时,实现完全反应)为止。之后使混合物冷却至65℃并且将压力降至大气压。在将氮气鼓泡通过混合物2小时后,将所获得的捕收剂1(CA1)回收并用异丙醇稀释以达到30重量%的异丙醇含量,如通过适当的气相色谱分析确定。捕收剂(CA1)也称为己二酸与乙氧基化椰油烷基胺(也称为(椰油烷基)-胺)(50E)的聚合物,其用甲基氯完全季铵化。

[0456] 捕收剂2(CA2)的合成

[0457] 将2201.7g乙氧基化的牛油烷基胺(Noramox S5,由法国CECA提供,包含5摩尔的乙氧基基团)和0.2g次磷酸(50%)引入4升圆底烧瓶中。在氮气鼓泡的情况下将混合物加热至80℃,之后停止鼓泡并且在搅动下添加503.7g己二酸。在15分钟之后,将混合物的温度在1小时内升高至160℃并且将容器中的压力逐渐降低,直至达到6.67kPa(50mm Hg)的压力为止。在160℃和6.67kPa下1小时之后,将混合物加热至200℃并且将混合物在此温度下保持4

小时。之后,将温度升高至220°C并维持,直至几乎所有酸被消耗(酸值<5meq/g)为止。将混合物冷却至60°C,并且将所得的酯胺(4)回收而不进行任何进一步处理。

[0458] 将2 038.9g酯胺(4)加入6升玻璃反应器中,并且添加305.8g异丙醇。添加甲基氯,直至玻璃反应器中的压力达到2.9巴为止,然后将温度升高至85°C并且将混合物保持在80°C至85°C之间,直至发生完全反应(当碱性氮的总量小于或等于 0.2mmol g^{-1} (如通过用异丙醇中的0.2N盐酸滴定测量)时,实现完全反应)为止。之后使混合物冷却至65°C并且将压力降至大气压。在将氮气鼓泡通过混合物2小时后,将所获得的捕收剂2(CA2)回收并用异丙醇稀释以达到30重量%的异丙醇含量,如通过适当的气相色谱分析确定。捕收剂(CA2)也称为己二酸与乙氧基化牛油烷基胺(也称为(牛油烷基)-胺)(50E)的聚合物,其用甲基氯完全季铵化。

[0459] 捕收剂3(CA3)(比较性)

[0460] 试剂Lupromin FP 18 AS,聚合物酯季铵盐,可从BASF商购获得。

[0461] 捕收剂4至15(CA4至CA15)

[0462] 以下其他捕收剂(CA4至CA15)遵循如在实施例1中的相同反应条件制备并且通过使以下化合物反应来获得:

[0463] 表1:捕收剂CA4到CA15。

捕收剂	式(II)的烷氧基化脂肪胺	式(Ia)或(Ib)的二羧酸或衍生物	摩尔比 (II)/(Ia)或 (II)/(Ib)	用于季铵化反 应的烷基化剂 R^3X
CA4	乙氧基化牛油烷基胺 (2OE)	己二酸	1.33	甲基氯
CA5	乙氧基化牛油烷基胺 (5OE)	马来酸	1.33	甲基氯
CA6	乙氧基化牛油烷基胺 (5OE)	癸二酸	1.33	甲基氯
CA7	乙氧基化油基胺(5OE)	己二酸	1.33	甲基氯
CA8	乙氧基化棕榈油烷基 胺(5OE)	己二酸	1.33	甲基氯
CA9	乙氧基化椰油烷基胺 (2OE)	己二酸	1.33	甲基氯
CA10	乙氧基化椰油烷基胺 (5OE)	琥珀酸酐	1.33	甲基氯
CA11	乙氧基化牛油烷基胺 (2OE)	己二酸	1.5	甲基氯
CA12	乙氧基化牛油烷基胺 (5OE)	己二酸	1.5	甲基氯
CA13	乙氧基化牛油烷基胺 (5OE)	己二酸	1.33	硫酸二甲酯
CA14	乙氧基化牛油烷基胺 (5OE)	己二酸	1.33	硫酸二乙酯
CA15	乙氧基化牛油烷基胺 (5OE)	戊二酸	1.33	甲基氯

[0464] 在表1中,通过脂肪烷基链的起源描述式 (II) 的烷氧基化的脂肪胺。与脂肪烷基胺反应的环氧乙烷 (OE) 当量的数量在括号中给出。全部捕收剂CA4至CA15均完全季铵化。

[0465] 捕收剂CA4至CA15在根据本发明的用于制造含有白色颜料的产品的方法中也显示出良好的特性。

[0466] 3浮选试验

[0467] 全部浮选试验均在室温 ($20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) 下在配备有锥形充气搅动器的Outotec实验室浮选槽中,在1 600rpm的搅动下,使用4dm³容量玻璃槽来执行。添加到浮选机的含水的含有白色颜料和杂质的材料悬浮液的固体含量是按干重计33%,所述含有白色颜料和杂质的材料来源于已运行浮选方法的具有不同起源的沉积大理石岩沉积物。所用的水是来自每个局部浮选方法的原始自来水。

[0468] 在试验开始时给出80%浮选剂的典型实施剂量,并且在2分钟调节时间内混合。根据所实现的泡沫产物和在槽中可见的杂质添加第二剂量。

[0469] 然后将由空气组成的浮选气体通过沿搅动器的轴线定位的孔在大约2dm³/min的速率下引入。

[0470] 通过溢出并撇去将在悬浮液的表面处产生的泡沫体从悬浮液中分离,直至不可再

收集到泡沫体为止,并且将剩余的悬浮液和收集的泡沫体两者脱水并干燥以便形成用于质量平衡和质量分析像碳级分确定的两种浓缩物。

[0472] 比较实施例在实施例编号后标有“C”。

[0473] 实施例1至3

[0474] 对于实施例1至3,选择来自奥地利的Gummern大理石沉积物的含有白色颜料和杂质的材料。所述材料含有通过碳级分确定来确定的3.21重量%的杂质。将材料压碎并预碾磨至 $20\mu\text{m}$ 的中值碾磨大小 d_{50} 。根据上述方法处理所述材料。测试数据汇总于下表2中。

[0475] 表2:浮选试验。

浮选数据				包含白色颜料的产品		
测试 编号	捕收 剂	捕收剂的量 [ppm]	浮选时间 [分钟]	杂质[重 量%] ^{a)}	Tappi 亮度	黄色指数
[0476]	1	CA1	300	15	0.79	91.18
	2	CA1	400	20	0.05	93.40
	3	CA1	500	25	0.05	94.06
	4	CA2	300	15	0.77	90.89
	5	CA2	400	20	0.06	93.06
	6	CA2	500	25	0.05	93.73
	7C	CA3	400	20	0.95	90.70
	8C	CA3	500	20	0.08	93.58
	9C	CA3	600	25	0.06	93.90

[0477] a) 杂质表示为不溶于8N HCl中的化合物。

[0478] 如可从实施例1至6采集到的,本发明的用于制造包含白色颜料的产品的方法显示出良好的结果(含有白色颜料的产品中的少量杂质,Tappi亮度的高值,和黄色指数的低值),甚至在含水悬浮液内的少量的捕收剂(测试编号2或3:400ppm)下也是如此。根据比较实施例7C至9C的方法使用根据现有技术的捕收剂并且产生包含较大量的杂质的产物。用相同量的捕收剂纯化的产物的比较(测试编号2、5和7C)显示通过使用根据本发明的方法获得的产物具有较少量的杂质。

[0479] 4稳定性测试

[0480] 为了研究试剂的稳定性,将其在20°C下和在40°C下并行地搅拌24h,并且通过使用Na-PES作为阴离子滴定剂将正Mytek电荷的减少控制限定的时间。之后将所得的产物用于与原始产物进行比较的实验室浮选测试。浮选测试在8.5至9的中性pH下进行。

[0481] 表3中:稳定性测试。

[0482]	捕收剂	温度 [°C]	时间[h:min]	负荷容量[μVal/kg]

[0483]	CA1 (发明性)	20	0	13 622
	CA1 (发明性)	20	1:41	12 771
	CA1 (发明性)	20	5:01	10 866
	CA1 (发明性)	20	23:30	10 755
	CA1 (发明性)	40	0	13 622
	CA1 (发明性)	40	1:12	13 361
	CA1 (发明性)	40	5:29	11 037
	CA1 (发明性)	40	22:55	9 799
	CA3 (比较性)	20	0	12 051
	CA3 (比较性)	20	1:38	11 075
	CA3 (比较性)	20	4:58	90 53
	CA3 (比较性)	20	23:30	61 63
	CA3 (比较性)	40	0	12 051
	CA3 (比较性)	40	1:12	8 805
	CA3 (比较性)	40	5:29	6 320
	CA3 (比较性)	40	22:52	5 101

[0484] 根据本发明的捕收剂的负荷容量在大约24h之后在20℃下减少21%并且在40℃下减少28%，而根据现有技术的捕收剂在20℃下显示49%的负荷容量减少并且在40℃下显示58%的负荷容量减少。所述结果确认根据本发明的捕收剂显示出与现有技术捕收剂相比更高的稳定性。

[0485] 根据如在部分3中给出的条件的浮选试验用原始捕收剂(测试编号10和12C)并用在40℃下储存24h的作为1重量%含水溶液的捕收剂(测试编号11和13C)来实施。

[0486] 表4:浮选试验。

[0487]	浮选数据			包含白色颜料的产品	
	测试编号	捕收剂	捕收剂的量 [ppm]	浮选时间 [分钟]	杂质 [重量%] ^{a)}
	10	CA1	500	25	0.05
	11	CA1	500	25	0.07
	12C	CA3	600	30	0.06
	13C	CA3	600	30	1.49

[0488] a) 杂质表示为不溶于8N HCl中的化合物。

[0489] 以上表4中所示的结果确认在储存之后和之前的根据本发明的捕收剂的性能高于现有技术捕收剂的性能。即使在储存24h之后，根据本发明的捕收剂的性能也高于原始现有技术捕收剂的性能(测试编号11与测试编号12C的比较)。