



C (45) Patentansökan
Patent nr 10 10 83

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ B 03 D 1/02

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansöknings	865077
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.12.86
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	14.04.82
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	12.12.86
(44)	Nähtävaksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl skriften publicerad	30.06.88
(86)	Kv hakemus - Int ansökan	
(32) (33) (31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	15.04.81
	Ranska-Frankrike (FR)	8107629

- (71) Societe Nationale Elf Aquitaine (Production), Tour ELF, 2 Place de la Coupole, La Defense 6, Courbevoie, Ranska-Frankrike (FR)
- (72) Jean-Louis Detienne, Pau, Guy Levesque, Ballon, Pierre Tozzolino, Morlaas, Ranska-Frankrike (FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä orgaanisten ditiohappojen käyttämiseksi malmin vaahdotuksessa -
Förfarande för användning av organiska ditiosyror vid flotation av malm
- (62) Jakamalla erotettu hakemuksesta 821311 -
Avdelad från ansökan 821311

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää malmin vaahdot-
tamiseksi käyttäen kokoojana ditiohappoa,
jolla on kaava



jossa R on 4-20 hiiliatomia sisältävä,
suora- tai haaraketjuinen alkyylili tai
alkenyylili, joka ei sisällä rikkiä; tai
sen natrium-, kalium- tai ammoniumsuola.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för
flotation av malm varvid som samlings-
medel används ditiosyra med formeln



däri R är en rak- eller grenkedjad
alkyl eller alkenyl med 4-20 kolatomer,
som inte innehåller svavel; eller en
natrium-, kalium- eller ammoniumsalt
därav.

Menetelmä orgaanisten ditiohappojen käyttämiseksi malmin vaahdotuksessa

Jakamalla erotettu hakemuksesta 821311

Kyseessä oleva keksintö koskee orgaanisten ditiohappojen käyttämistä malmin vaahdotuksessa.

Orgaaniset ditiohapot ovat teollisuustuotteita, joiden käyttö on lisääntynyt viime vuosina. Niitä käytetään varsinkin kosmetiikassa, nimenomaan auringolta suojaavina voiteina, ja yleisesti ainesseoksissa, joiden avulla voidaan suojata ihoa ultraviolettisäteiltä. Tätä käyttötapaa on selostettu FR-patentin 2 396 545 julkaisussa, joka tekee selkoa mm. menetelmästä, jossa yhdistetään tyydyttämättömiä öljyjä ditiohappojen kanssa, jolloin saadaan yhdisteitä, jotka suojelevat hyvin ihoa ultraviolettisäteiltä. Toisaalta on näitä uusia malmin vaahdon kokoojia valmistettu FR-patentin 2 429 617 julkaisun ja tämän lisäyksen 7 914 692 mukaan. Näissä julkaisuissa tehdään selkoa erikoisesti estereiden, suolojen tai happojen $R-S-(CH_3)_n$ CSSOH käyttämisestä kokoojina malmien, kuten lyijyhohteen, kalkopyriitin, sinkkivälkeen ym. malmien vaahdotuksessa.

Keksintö koskee joidenkin ditiohappojen ja niiden suolojen käyttämistä kokoojina malmin vaahdotuksessa. Vaikka ennestään onkin jo tunnettua käyttää ditiokarboksyylihappoja, jotka ovat tyyppiä $R-S-(CH_2)_n$ CSSH ja niiden liukoisia suoloja kokoojina, kuten on selostettu FR-patentissa 7 914 692, sivun 2 yläosassa, ei uskottu, että hapot, joissa ei ole tioryhmää hiilivetyketjussa $R-S-(CH_2)_n$ - voisivat toimia kokoojina; sillä FR-patentin 2 429 617 julkaisun ja sen lisäpatentin 7 914 692 mukaan vaahdotuksessa käytettävien kokoojien erikoisominaisuudet johtuivat tioryhmän mukanaolosta, huolimatta siitä, minkälainen on käytetyn yhdisteen ketjun pää. Kyseessä olevan keksinnön mukaan kuitenkin voidaan saada hyviä

kokoojia-aineita jopa ilman rikkiatomia hiilivetyketjussa, kun tämä päättyy ryhmään -CSSH tai -CSSM, jossa M tarkoittaa alkalimetallia tai ammoniumia. Jotta kokooja olisi kuitenkin todella tehokas, on sen hiilivetyketjulla oltava riittävän suuri moolimassa, eli se on etupäässä C_4 tai suurempi; erinomaaisia tuloksia on saatu ditiohapoilla, joiden ketju on C_6-C_{18} . Siten esimerkiksi saadaan hyviä tuloksia vaahdotuksessa, kun kokoojina on esimerkiksi yhdisteitä ditiolauriinihappo, ditiomyristiinihappo, ditiopalmitiinihappo, ditio-oleiinihappo jne., ja niiden Na-, K- tai NH_4 -suoloja.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit valaisevat alifaattisten ditiohappojen valmistamista, samoin kuin tällaisten happojen käyttöä.

Esimerkki 1

Liuos, jossa on 2 moolia natriummetylaattia 1 litrassa vedetöntä metanolia, jäädytetään $3^\circ C$:een, minkä jälkeen se kyllästetään kuivalla rikkivedyllä. Näin saatuun liuokseen lisätään 2 moolia etyyli-ditiopentanoaattia, $CH_3CH_2CH_2CH_2CSSCH_3$. Liuosta pidetään $15^\circ C$:ssa 15 h ajan, minkä jälkeen siihen lisätään 120 ml 10N HCl:a; natriumkloridi saostuu ja se poistetaan suodattamalla.

Suodos haihdutetaan vähennetyssä paineessa; metanoli, H_2S :n ja HCl:n ylimäärä, samoin kuin muodostunut merkpto-etyyli C_2H_5SH poistetaan tällä tavoin ja otetaan talteen jäännös, joka sisältää 85 % ditio-valeriaanahappoa $CH_3CH_2CH_2CH_2CSSH$, ja loput on lähtöaineena ollut ditioesteriä, joka ei ole muuttunut. Nämä kaksi yhdistettä erotetaan fraktioivan tislauksen avulla. On kuitenkin huomattava, että täten valmistettu seos, eli 85 osaa ditio-valeriaanahappoa ja 15 osaa etyyli-ditiopentanoaattia, soveltuu hyvin malmin vaahdotuksessa kerääväksi aineeksi.

Esimerkki 2

Kun halutaan valmistaa ditioetikkahappoa, jonka haihtuvuus on samaa luokkaa kuin metanolin, korvataan tämä jälkimmäinen di-etyleeniglykolin monoetyylieetterillä. Tämän vuoksi annetaan 2000 ml:n tätä eetteriä reagoida 23 g:n kanssa natriumia kunnes metalli on liuennut täydelleen; sen jälkeen kyllästetään liuos H_2S :n avulla; sitten lisätään 0,95 moolia etyyli-ditio-asetaattia $\text{CH}_3\text{CSSC}_2\text{H}_5$, ja sekoitetaan 18 h ajan 20°C :ssa.

Sen jälkeen liuos tehdään happamaksi 200 ml:n avulla HCl -liuosta, joka on 5N vedettömässä eetterissä.

Suodatuksen jälkeen neste tislataan vähennetyssä paineessa, jolloin poistuu ensiksi eetteri, ja otetaan sen jälkeen talteen ditioetikkahappo. Tämän tuotos on 65 %.

Esimerkki 3

Valmistetaan liuos, jossa on 2 moolia kuivaa NaSH :ta litraa kohti kuivaa metanolia siten, että kyllästetään H_2S :llä metanolia, joka sisältää 1 moolia kuivaa Na_2S . Kyllästys tapahtuu $+2^\circ\text{C}$:ssa, jonka jälkeen lisätään 2 moolia metyyli-ditio-butyyraattia $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CSS-CH}_3$. Sen jälkeen sekoitetaan seosta 16 h ajan 17°C :ssa. Sitten lisätään 130 ml 10N HCl :a ja erotetaan saostunut NaCl suodattamalla.

Suodos haihdutetaan vakuuissa, minkä ansiosta voidaan saada talteen muodostunut metyyli-merkaptani CH_3SH ja metanoli. Jäännöksestä saadaan ditio-voihappo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CSSH}$ tuotoksen ollessa 87 %.

Esimerkki 4

1 mooli kuivaa Na_2S 1 litrassa etyleeniglykolin monometyyli-eetteriä $\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ kyllästetään ylimäärän kanssa H_2S :ää 0°C :ssa. Sitten lisätään 1 mooli metyyli-ditio-asetaattia ja operaatiota jatketaan kuten esimerkissä 2. Ditio-etikkahappoa saadaan 63 %:n tuotos.

Esimerkki 5

Liuokseen, jossa on 2 moolia NaSH ja ylimäärä H_2S :ää etyyli-alkoholissa, ja joka on valmistettu kuten esimerkissä 3, lisätään 2 moolia etyyli-myristyyli-tia-1-ditioasetaattia, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SCH}_{25}\text{CSSC}_{25}\text{H}$. Seosta sekoitetaan sitten 18 h ajan, minkä jälkeen lisätään siihen 120 ml 10N HCl:ää. Erotetaan saostunut NaCl ja tislataan, ja saadaan myristyyli-tia-1-ditioetikkahappoa $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SCH}_{25}\text{CSSH}$ 71 %:n tuotos. Tämä happo on hyvin hyödyllistä käytettäväksi kalkopyriitin tai lyijyhohteen erottamiseen malmeista.

Esimerkki 6

Liuokseen, jossa on 2 moolia NaSH:a metanolissa, ja joka on valmistettu kuten esimerkissä 3, lisätään 2 moolia etyyli-ditiokaproaattia $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSSC}_{25}\text{H}$. Työskentelyä jatketaan kuten edellisissä esimerkeissä. Saadaan 76 %:n tuotos ditiokapronihappoa $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CSSH}$.

Esimerkki 7

Työskennellään kuten edellisessä esimerkissä, mutta käyttäen etyyli-ditiolauraattia ditiokaproaatin asemesta; ditiolauriinihappoa $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CSSH}$ saadaan 69 %:n tuotos.

Esimerkki 8

2 moolia natriumetanolaattia liuotetaan 1 litraan kuivaa etanolia ja käsitellään kyllästämällä H_2S :llä 5°C :ssa. Saatuun liuokseen lisätään 1 mooli etyyli-tetratioadipaattia $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{-SSC-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CSSC}_{25}\text{H}$ ja seosta sekoitetaan 20 h ajan 18°C :ssa. Sen jälkeen erotetaan saostunut NaCl ja tislataan sen jälkeen fraktioivasti kuten edellisissä esimerkeissä.

Tetratioadipiinihappoa $\text{HSSC-(CH}_2)_4\text{-CSSH}$ saadaan 67 %:n tuotos.

Esimerkit 9-14

Tekniikan mukaisesti, joka on selostettu sivulla 4 FR-patentin 2 429 617 julkaisussa, on tutkittu kyseessä olevan keksinnön mukaisten kokooja-aineiden vaikutustehoa erilaisten malmien lietteeseen, jota on 3,3 g, pH-arvolla 5, litrassa. Saadaan seuraavat tulokset:

<u>Esimerkki</u>	<u>Malmi</u>	<u>Kokooja</u>	Saatu talteen <u>% malmia</u>
9	Lyijyhohde	Ditiovaleriaana- happo esimerkistä 1	95
10	Kalkopyriitti	- " -	94
11	Sinkkivälke	- " -	46
12	Lyijyhohde	Ditiolauriinihappo	91
13	Kalkopyriitti	- " -	96
13-	Kalkopyriitti	Ilman kokoavaa ainetta	32
14	Sinkkivälke	Ditiolauriinihappo	80

Esimerkki 15

Liuokseen, jossa on 2 moolia NaSH:a metanolissa ja joka on valmistettu kuten esimerkissä 3, lisätään 2 moolia karboksimeyyli-ditiobentsoaattia $C_6H_5-CS_2-CH_2-CO_2H$. Seosta sekoitetaan 16 h ajan $17^\circ C$:ssa. Sitten lisätään 120 ml 10N HCl:a ja erotetaan saostunut NaCl suodattamalla. Suodos haihdutetaan vakuuissa, jolloin saadaan talteen muodostunut tioglykoli-happo ja metanoli. Jäännös on ditiobentsoehappoa $C_6H_5-CS_2H$ ja tuotos 85 %.

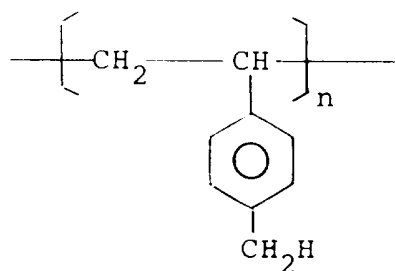
Esimerkki 16

1 g karboksimeyyli-vinyyli-4-ditiobentsoaattia suspendoidaan liuokseen jossa on 1 g natriumia 50 ml:ssa kuivaa metanolia, joka on kyllästetty etukäteen rikkivedyllä. (Tämä liuos voidaan korvata liuoksella, jossa on ekvivalenttinen määrä

natriumvetysulfidia kuivassa metanolissa ja joka on kyllästetty rikkivedyllä).

Yhden tunnin kuluttua on polymeeri liuennut; sekoittamista jatketaan 6 h ajan. Lisätään konsentroitua epäorgaanista happoa ja vettä; kun poly(vinyyli-4-ditiobentsoehappo) on saostunut, se identifioidaan tavanmukaisten spektroskooppisten menetelmien avulla.

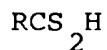
Koska se on hyvin herkkä ilman hapettamiselle, se on saostettava käyttäen reagoivia aineita ja liuoksia, jotka on huolellisesti kyllästetty inertillä kaasulla. Seuraavassa rakennekaava tästä polymeeristä:



On saatu erilaisia polymeerejä lähtemällä karboksimeyyli-vinyyli-4-ditiobentsoaatti-kopolymeereistä ja styreenistä, metyylietakrylaatista, akryyliamidista, vinyylipyrrolidonista, metakryylihaposta jne. Edellä olevaa työskentelytapaa muunnetaan lisäämällä muita liuottimia, joiden avulla saadaan kopolymeeri liukenemaan: esimerkiksi tolueenia tai dimetyyli-formamidia.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä malmin, erityisesti lyijyhohteen, kalkopyriitin ja sinkkivälikkeen, vaahdottamiseksi käyttäen rikkipitoista ainetta kokoojana, t u n n e t t u siitä, että kokoojana käytetään ditiohappoa, jolla on kaava:



jossa R on 4-20 hiiliatomia sisältävä alkyyli tai alkenyyli, lineaarinen tai haaroittunut, joka ei sisällä rikkiä; tai sen natrium-, kalium- tai ammoniumsuola.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R sisältää 6-18 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ditiohappo on valittu ryhmästä sisältäen ditio-myristiini-, ditiopalmitiini- ja ditio-oleiinihapon sekä niiden natrium-, kalium- ja ammoniumsuolat.

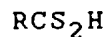
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ditiohappo on ditiovaleriaanahappo tai sen natrium-, kalium- tai ammoniumsuola.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ditiohappo on ditiokapronihappo tai sen natrium-, kalium- tai ammoniumsuola.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ditiohappo on ditiolauriinihappo tai sen natrium-, kalium- tai ammoniumsuola.

Patentkrav

1. Förfarande för flotation av malm, speciellt blyglans, kalkopyrit och zinkblände, varvid som samlare används ett svavelhaltigt ämne, **kännetecknat** av att som samlare används ditiosyra med formeln:



däri R är en lineär eller grenad alkyl eller alkenyl med 4-20 kolatomer, som inte innehåller svavel; eller dess natrium-, kalium- eller ammoniumsalt.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att R innehåller 6-18 kolatomer.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att ditiosyran är vald ur gruppen bestående av ditiomyristin-, ditiopalmitin- och ditiooleinsyra samt deras natrium-, kalium- och ammoniumsalter.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att ditiosyran är ditiovaleriansyra eller dess natrium-, kalium- eller ammoniumsalt.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att ditiosyran är ditiokaprinsyra eller dess natrium-, kalium- eller ammoniumsalt.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att ditiosyran är ditiolaurinsyra eller dess natrium-, kalium- eller ammoniumsalt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer