República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016013120-7 B1

(22) Data do Depósito: 15/12/2014

(45) Data de Concessão: 29/12/2020

(54) Título: COMPOSTO OBTENÍVEL PELA CONDENSAÇÃO DE PELO MENOS UM POLIOL TENDO 3-4 GRUPOS HIDROXILA OU UM PRODUTO ALCOXILADO DESTES, MÉTODO PARA FLOTAÇÃO REVERSA POR ESPUMA PARA MINÉRIOS CONTENDO FOSFATO OU MINERAIS FERRUGINOSOS CONTENDO SILICATO COMO IMPUREZAS, USO DE UM COMPOSTO, E POLPA

(51) Int.Cl.: C07C 219/06; C11D 1/62; C07D 219/06.

(30) Prioridade Unionista: 18/12/2013 EP 13198074.0; 18/12/2013 EP 13198086.4.

(73) Titular(es): AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V..

(72) Inventor(es): NATALIJA SMOLKO-SCHVARZMAYR; ANDERS KLINGBERG.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014077669 de 15/12/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/091308 de 25/06/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/06/2016

(57) Resumo: COMPOSTO OBTENÍVEL PELA CONDENSAÇÃO DE PELO MENOS UM POLIOL TENDO 3-4 GRUPOS HIDROXILA OU UM PRODUTO ALCOXILADO DESTES, MÉTODO PARA FLOTAÇÃO REVERSA POR ESPUMA PAR A MINÉRIOS CONTENDO FOSFATO OU MINERAIS FERRUGINOSOS CONTENDO SILICATO COMO IMPUREZAS, USO DE UM COMPOSTO, E POLPA A presente invenção se refere a um composto obtenível pela condensação de um poliol tendo 3-4 grupos hidroxila, um ácido dicarboxílico ou um derivado destes, uma alcanolamina e um ácido graxo, seguido de reação com um agente de alquilação. Este composto é útil como um coletor em um processo para a flotação reversa por espuma de minérios não sulfídicos contendo silicato como impurezas, especialmente minérios de fosfato.

COMPOSTO OBTENÍVEL PELA CONDENSAÇÃO DE PELO MENOS UM POLIOL TENDO 3-4 GRUPOS HIDROXILA OU UM PRODUTO ALCOXILADO DESTES, MÉTODO PARA FLOTAÇÃO REVERSA POR ESPUMA PARA MINÉRIOS CONTENDO FOSFATO OU MINERAIS FERRUGINOSOS CONTENDO SILICATO COMO IMPUREZAS, USO DE UM COMPOSTO, E POLPA

CAMPO TÉCNICO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a novos compostos de poliquaternário de amônio de poliéster que podem ser utilizados em diversas aplicações, por exemplo, como inibidores de corrosão, condicionadores têxteis, componentes em produtos de higiene pessoal, e como coletores para processamento mineral. O novo composto é obtenível reagindo-se alcanolaminas com uma mistura de polialcoóis, ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos, seguido de quaternização dos ésteres resultantes de maneira conhecida.

HISTÓRICO TÉCNICO DA INVENÇÃO

[002] Durante a última década, os compostos de poliquaternário de amônio de poliéster se tornaram muito atraentes para diversas aplicações devido ao seu bom desempenho e excelentes características ambientais.

[003] O documento EP 0 980 352 B1 se refere a compostos obtidos pela reação de trietanolamina com ácidos graxos e ácidos dicarboxílicos e/ou os compostos quaternizados correspondentes destes, e também a composições de amaciamento de têxteis contendo estes compostos.

[004] Nos documentos WO 2012/028542, WO 2012/089649 e WO 2011/000895, diversos diferentes compostos de poliquaternário de amônio de poliéster têm sido descritos para uso no campo de inibidores de corrosão.

[005] O documento EP 1 136 471 A1 se refere a produtos baseados na esterificação de alcanolaminas, opcionalmente alcoxiladas, ácidos dicarboxílicos e alcoóis graxos, opcionalmente alcoxilados, e esterquatos obteníveis a

partir deste. Os produtos são úteis nos tratamentos de amaciamento e condicionamento de têxteis, papel e cabelos.

[006] O documento EP 0 770 595 A1 se refere a esterquatos obtidos pela reação de trialcanolamina com uma mistura de ácidos graxos, ácidos dicarboxílicos e sorbitol, opcionalmente a etoxilação do éster e a quaternização do produto. Estes esterquatos são utilizados na preparação de agentes tensoativos, especialmente para os cuidados dos cabelos e higiene pessoal.

[007] O documento WO 2011/147855 descreve o processo de flotação de silicatos contendo cálcio carbonato como impureza, utilizando compostos de éster quaternário como coletores, os quais são obteníveis pela condensação de um álcool graxo, opcionalmente alcoxilado, um ácido graxo de alcanolamida, opcionalmente alcoxilado, ou uma amina secundária alcoxilada, um ácido dicarboxílico ou um derivado destes e uma alcanolamina, onde o produto de condensação foi quaternizado por um agente de alquilação adequado.

[008] O documento EP 1 949 963 B1 se refere à flotação de minerais e minérios não sulfídicos onde esterquatos poliméricos, obtidos pela reação de alcanolaminas, ácidos graxos e ácidos dicarboxílicos e quaternização dos ésteres resultantes, são utilizados como coletores.

[009] No entanto, ainda há uma necessidade de uma variedade mais ampla de novos compostos de poliquaternário de amônio de poliéster ambientalmente corretos, com base em matérias-primas renováveis e facilmente fabricadas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[010] É um objetivo da presente invenção prover compostos de poliquaternário de amônio de poliéster ambientalmente corretos, que são baseados em matérias-primas

renováveis e facilmente fabricadas, onde os ditos compostos melhoraram as propriedades em diversas aplicações.

[011] Foi surpreendentemente descoberto que um composto de poliquaternário de amônio de poliéster é obtenível por um processo incluindo as seguintes etapas:

1) reação de uma mistura compreendendo pelo menos uma alcanolamina, pelo menos um ácido monodicarboxílico, pelo menos um ácido dicarboxílico e pelo menos um poliol tendo 3-4 grupos hidroxila, para formar um poliéster, e

2) quaternização do poliéster resultante por um agente de alquilação adequado;

pelo menos parcialmente atende às necessidades acima.

[012] Surpreendentemente, descobrimos que, ao realizar a flotação de minérios não sulfídicos contendo silicatos como impureza, um altíssimo rendimento e uma alta seletividade (baixo teor de matéria insolúvel em ácido) podem ser obtidos se o processo de flotação reversa por espuma compreender o uso dos compostos de poliquaternário de amônio de poliéster acima mencionados, obteníveis pela condensação de um poliol tendo 3-4 grupos hidroxila, preferencialmente glicerol, um ácido dicarboxílico ou um derivado destes, um ácido graxo, e uma alcanolamina, e onde o produto de condensação foi quaternizado por um agente de alquilação adequado.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[013] A Figura 1 é o cromatograma SEC do Exemplo 1.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[014] Um primeiro aspecto da invenção se refere a polímeros específicos obteníveis a partir da condensação de pelo menos um poliol tendo 3-4 grupos hidroxila, preferencialmente glicerol, opcionalmente alcoxilados, e pelo

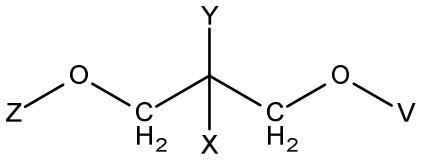
menos uma alcanolamina, opcionalmente alcoxilada, com pelo menos um ácido dicarboxílico e pelo menos um ácido graxo, seguido da quaternização do produto obtido pela condensação e, em um segundo aspecto, a presente invenção se refere a um método para obtenção destes polímeros.

[015] Um terceiro aspecto da presente invenção se refere ao uso dos produtos acima mencionados como coletores de flotação, especialmente para a flotação reversa por espuma de minérios não sulfídicos contendo silicatos como impurezas, tais como minérios contendo calcita, fosfato ou minerais ferruginosos, e em particular para a flotação reversa por espuma de apatita.

[016] Um quarto aspecto se refere a um método para a flotação reversa por espuma de apatita na presença destes produtos.

[017] O composto de poliquaternário de amônio de poliéster contendo um poliol tendo 3-4 grupos hidroxila como um bloco de formação de acordo com a presente invenção é um novo composto.

[018] A presente invenção então se refere ao processo de fabricação do novo composto de poliquaternário de amônio de poliéster e ao uso do produto, bem como o próprio produto, em que o produto é obtenível pela condensação de pelo menos um poliol tendo 3-4 grupos hidroxila ou o produto alcoxilado deste tendo a fórmula

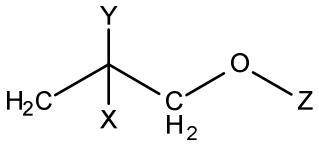


(I)

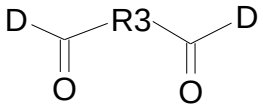
onde Z= $-(CH_2CH(CH_3)O)_{m1}(CH_2CH_2O)_o(CH_2CH(CH_3)O)_{m2}T$, onde T é H, m1 e m2 são independentemente um número de 0-4, preferencialmente m1 e/ou m2 é 0, e o é 0 ou um número a partir de 1, preferencialmente a partir de 2, até 10,

preferencialmente até 5; preferencialmente a soma de todo o é 0; Y= $-CH_2OZ$, $-CH_2CH_3$ ou –OZ; X= H ou CH_2OZ;

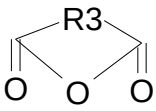
e V= Z ou



pelo menos um ácido dicarboxílico ou um derivado deste tendo a fórmula (IIa) ou (IIb)



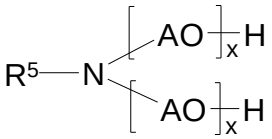
(IIa) ou



(IIb)

onde D é -OH, -Cl, ou $–OR^4$, onde R^4 é um grupo alquila C1-C4; R^3 é uma ligação, um radical alquileno da fórmula $-(CH_2)_z-$, em que z é um número inteiro de 1 a 10, preferencialmente de 2 a 4, e mais preferencialmente 2, e em que o radical alquileno pode ser substituído por 1 ou 2 grupos -OH; pelo grupo –CH=CH-, por um cicloalquileno, por um cicloalquenileno, ou por um grupo arileno;

pelo menos uma alcanolamina tendo a fórmula (III)



(III)

em que cada x é independentemente um número entre 1 e 5, e a soma de todo x em média é um número entre 2 e 10, AO é um grupo alquilenoxi tendo 2-4 átomos de carbono, R^5 é um alquila grupo C1-C4, preferencialmente C1-C3, e mais preferencialmente um grupo metila, ou o grupo $[AO]_xH$; e

pelo menos um ácido graxo tendo a fórmula

R(C=O)OH (IV)

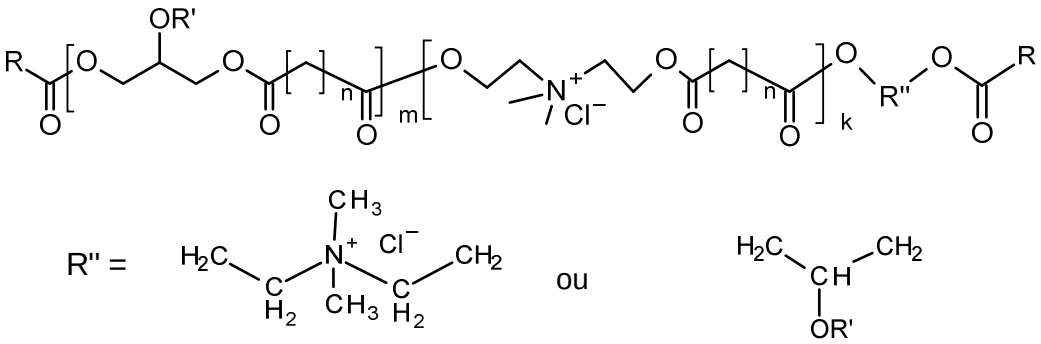
onde R é um grupo hidrocarbila tendo de 7 a 23, preferencialmente de 11 a 21 átomos de carbono opcionalmente substituídos; seguido de reação com um agente de alquilação,

adequadamente um haleto de alquila C1-C4, preferencialmente cloreto de metila, ou sulfato de dimetila; como um coletor em um processo de flotação reversa por espuma para minérios não sulfídicos contendo silicato como impurezas.

[019] Nem qualquer álcool tendo a fórmula geral R^1OH, onde R^1 é uma alquila C_2–C_{22} ou grupo alquenila, nem qualquer alcoxilato destes, está presente na mistura de reação durante a reação de condensação.

[020] Em uma realização, o poliol é um composto da fórmula (I), onde Y é $-O(CH_2CH(CH_3)O)_{m1}(CH_2CH_2O)_o(CH_2CH(CH_3)O)_{m2}T$, X é H, T é H, e V e Z são ambos $-(CH_2CH(CH_3)O)_{m1}(CH_2CH_2O)_o(CH_2CH(CH_3)O)_{m2}T$. Este poliol é glicerol ou glicerol alcoxilado. Os valores de m1, m2 e o são os mesmos que acima, e preferencialmente são todos 0.

[021] Para a realização acima, onde m1, m2 e o são todos 0, e onde a alcanolamina da fórmula (III) é dietanolamina de metila e a quaternização foi realizada com cloreto de metila, o polímero pode, por exemplo, ter a fórmula



onde R é um grupo hidrocarbila tendo de 7 a 23, preferencialmente de 11 a 21 átomos de carbono opcionalmente substituídos; e R’ é H ou R(C=O); e n é um número inteiro de 0-10. O valor médio de k e m dependerá das razões molares

entre os compostos apropriados (I), (IIa) ou (IIb), (III) e (IV) na mistura de reação, bem como das condições de reação, os valores de m variam adequadamente entre 1 e 3, e os valores de k variam adequadamente entre 2 e 7.

[022] A fórmula acima mostra um bloco contendo glicerol esterificado e diácido, e um bloco contendo alcanolamina esterificada e diácido. As “unidades em bloco” que consistem em um glicerol esterificado com um diácido pode evidentemente ser distribuído aleatoriamente com as “unidades em bloco” consistindo em uma alcanolamina esterificada com um diácido. Os ácidos graxos foram esterificados com um grupo OH primário de uma unidade de glicerol ou de uma unidade de alcanolamina e, assim, aparecem na extremidade das cadeias ou foram esterificados com um grupo hidroxila secundário de uma ou várias das unidades de glicerol. Assim, haverá grupos hidrofóbicos distribuídos ao longo da cadeia, bem como nas extremidades da cadeia.

[023] Uma vez que há pelo menos 4 diferentes tipos de unidades monoméricas originárias de compostos I, II, III e IV, qualquer tentativa de descrever o produto da invenção com uma fórmula molecular por escrito deve necessariamente resultar somente em algum tipo de molécula média, com base nas quantidades dos materiais de partida. O produto real consistirá em um grande número de diferentes moléculas. Mesmo as moléculas com os mesmos tipos de unidades poderiam ter as unidades ligadas em ordem diferente e conter diferentes quantidades destes. Assim, a fórmula acima deve ser somente considerada como um exemplo de como as unidades podem ser conectadas e o produto é mais bem descrito pelo processo para produzi-lo, conforme descrito no processo de fabricação acima.

[024] Um método adequado para a preparação dos compostos de poliquaternário de amônio de poliéster objeto da

presente invenção compreende as etapas de misturar um composto da fórmula (I) conforme definido acima com um composto da fórmula (IIa) ou da fórmula (IIb) conforme definido acima, um composto da fórmula (III) conforme definido acima, e uma parte de um composto da fórmula (IV), realizando uma reação de condensação por esterificação entre os compostos na mistura, adicionando o restante do composto da fórmula (IV) e continuando a esterificação do produto na mistura de reação, adicionando um agente de alquilação ao produto da reação de condensação e realizando uma reação de quaternização do produto de condensação.

[025] As reações de condensação por esterificação que ocorrem entre os compostos (I), (IIa) ou (IIb), (III) e (IV) são bem conhecidas *per se* na técnica. As reações podem ser realizadas com um catalisador de esterificação, por exemplo, um ácido de Brönstedt ou Lewis, por exemplo, ácido metanossulfônico, ácido p-toluenossulfônico, ácido cítrico ou BF_3, ou sem qualquer catalisador. Quando um derivado de ácido dicarboxílico da fórmula (IIa) for utilizado, onde D é O-R^4, a reação é uma transesterificação, que alternativamente poderia ser realizada na presença de um catalisador alcalino. Também, outras técnicas convencionais conhecidas pelos técnicos no assunto poderiam ser utilizadas a partir de outros derivados dos ácidos dicarboxílicos, tais como de seus anidridos ou seus cloretos ácidos.

[026] Como também ficaria claro aos técnicos no assunto, a esterificação poderia ser alternativamente realizada em mais do que uma etapa, por exemplo, primeiramente condensando o derivado de ácido dicarboxílico (IIa) ou (IIb) com a alcanolamina (III), e então adicionando o composto (I) em uma próxima etapa, seguida da adição de (IV). As reações poderiam ocorrer com ou sem a adição de

solventes. Se estiverem presentes durante a reação, os solventes devem ser inertes à esterificação, por exemplo, tolueno ou xileno.

[027] A reação de condensação por esterificação entre os componentes (I), (IIa) ou (IIb), (III) e (IV) é adequadamente realizada pelo aquecimento da mistura a uma temperatura adequadamente entre 120 e 220 ºC por um período variando de 2 a 20 horas, opcionalmente a uma pressão reduzida variando de 5 a 200 mbar.

[028] A razão molar entre o composto da estrutura (I) e o ácido dicarboxílico ou derivado (IIa) ou (IIb) na mistura de reação é adequadamente de 1:1,2 a 1:10, mais preferencialmente 1:1,5 a 1:5, ainda mais preferencialmente 1:2 a 1:4 e mais preferencialmente 1:2 a 1:3, a razão entre o composto da estrutura (I) e alcanolamina (III) é adequadamente de 1:1 a 1:8, mais preferencialmente 1:1,2 a 1:6, ainda mais preferencialmente 1:1,5 a 1:5, ainda mais preferencialmente 1:1,5 a 1:4, ainda mais preferencialmente 1:1,5 a 1:3 e mais preferencialmente 1:1,5 a 1:2,5, e a razão entre o composto (IV) e o ácido dicarboxílico ou derivado (IIa) ou (IIb) é preferencialmente de 1:1 a 1:5, mais preferencialmente 1:1,5 a 1:3 e mais preferencialmente 1:1,5 a 1:2.

[029] Os poliois adequados tendo 3-4 grupos hidroxila incluem pentaeritritol, glicerol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, eritritol e treitol.

[030] Os compostos (I) e (III) podem ser independentemente alcoxilados. As reações de alcoxilação são bem conhecidas *per se* na técnica. Geralmente, para os produtos da presente invenção, o seguinte se aplica. Se mais que um tipo de óxido de alquileno for reagido com o poliol e/ou a alcanolamina, diferentes óxidos de alquileno podem ser adicionados em blocos em qualquer ordem, ou podem ser

adicionados aleatoriamente. A alcoxilação pode ser realizada por qualquer método adequado conhecido na técnica utilizando, por exemplo, um catalisador alcalino, por exemplo, KOH, ou um catalisador ácido.

[031] O derivado de ácido dicarboxílico da fórmula geral (IIa) ou (IIb) poderia ser um ácido dicarboxílico, por exemplo, um cloreto de ácido dicarboxílico, um diéster de um ácido dicarboxílico, ou um anidrido cíclico de um ácido dicarboxílico. Os derivados mais adequados são os ácidos dicarboxílicos e seus anidridos cíclicos correspondentes. Exemplos ilustrativos de derivados de ácido dicarboxílico incluem ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, ácido málico, ácido tartárico, seus cloretos ácidos correspondentes, seus ésteres metílicos ou etílicos correspondentes e seus anidridos cíclicos correspondentes..

[032] O grupo hidrocarbila do ácido graxo tendo a fórmula (IV) pode ser linear ou ramificado, saturado ou insaturado. Quando substituídos, os substituintes são normalmente um ou mais grupos hidroxila. O ácido graxo pode ser adequadamente ácido graxo de *tall oil*, ácido graxo de coco, ácido graxo de sebo, ácido graxo de soja, ácido graxo de colza, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido α-linolênico, ácido araquidônico, ácido erúcico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behênico e misturas destes. Um exemplo de um ácido graxo que é substituído é ácido ricinoleico, que é substituído por um grupo hidroxila na posição 12. Os ácidos graxos mais preferidos são insaturados.

[033] Alcanolaminas adequadas são N-dietanolamina de metila e diisopropanolamina de N-metila,

opcionalmente alcoxiladas com óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno ou misturas destes. Se mais que um óxido de alquileno for reagido com a alcanolamina, os diferentes óxidos de alquileno podem ser adicionados em blocos tanto em ordem como aleatoriamente.

[034] Além disso, a quaternização é um tipo de reação bem conhecido na técnica. Para a etapa de quaternização, os agentes de alquilação são adequadamente selecionados do grupo consistindo em cloreto de metila, brometo de metila, sulfato de dimetila, sulfato de dietila, carbonato de dimetila e cloreto de benzila, sendo os agentes de alquilação preferidos cloreto de metila, sulfato de dimetila, carbonato de dimetila ou cloreto de benzila, sendo mais preferido o cloreto de metila. Principalmente, seguindo uma via de síntese alternativa, a quaternização da alcanolamina poderia ser realizada como uma primeira etapa, que seria então seguida por uma reação de esterificação entre (I), (IIa) ou (IIb), (IV) e (III) quaternizado. A reação de quaternização é normalmente realizada em água ou em um solvente, por exemplo, isopropanol (IPA) ou etanol, ou em misturas destes, sendo IPA o solvente mais preferido.

[035] A temperatura de reação da reação de quaternização está adequadamente na faixa de 20 a 100 ºC, preferencialmente pelo menos 40, mais preferencialmente pelo menos 50 e mais preferencialmente pelo menos 55 ºC, e preferencialmente no máximo 90 ºC. O aquecimento é preferencialmente interrompido quando a quantidade de nitrogênio básico for ≤ 0,1 mmol/g, conforme medido por titulação com ácido perclórico 0,1M em ácido acético glacial.

[036] Em uma reação típica, as seguintes quantidades dos diferentes compostos são utilizadas. A cada 3 mols de alcanolamina tendo a fórmula (III), são adicionados adequadamente 2-3,5 mols de ácido graxo tendo a fórmula (IV),

1-2 mols de poliol tendo a fórmula (I) e 3-4 mols de ácido dicarboxílico ou um derivado destes tendo as fórmulas (IIa) ou (IIb).

[037] Em outro aspecto, a invenção se refere a um método para flotação reversa por espuma para minérios não sulfídicos contendo silicato como impurezas, especialmente minérios de fosfato para a recuperação de minerais de apatita, método no qual o composto ou composição descrito acima é utilizado como um coletor. No contexto da presente invenção, o termo “minérios não sulfídicos” significa minérios onde o valor mineral não está na forma de um sulfeto, e inclui qualquer minério que esteja convencionalmente classificado como não sulfídico, *inter alia* barita, calamina, calcita, magnesita, cassiterita, carvão, feldspato, fluorita, areia de vidro, grafite, óxidos de metal pesado, minérios de ferro, argila caolim, fosfato, carbonato de potássio, pirocloro, scheelita e talco.

[038] Por exemplo, utilizando o coletor aqui definido na flotação reversa por espuma de um minério de fosfato, é possível atingir uma excelente recuperação de apatita enquanto mantém os minerais de silicato insolúveis em ácido em um nível muito baixo.

[039] A quantidade eficaz do coletor da presente invenção dependerá da quantidade de impurezas presentes no minério de fosfato em polpa e do efeito de separação desejado, porém estará, de modo geral, na faixa de 100 a 2000 g/toneladas de minério seco, preferencialmente na faixa de 200 a 1500.

[040] Ainda em outro aspecto, a presente invenção se refere a uma polpa compreendendo minério de fosfato amassado e triturado, um reagente de coletor de mineral conforme aqui definido, e opcionalmente um depressor e outros auxiliares de flotação.

[041] Os depressores adequados podem ser, por exemplo, ácido fosfórico, um polissacarídeo, amido alcalinizado ou dextrina.

[042] Outros auxiliares de flotação que podem estar presentes no método de flotação por espuma são óleos extensores e formadores de espuma/reguladores de espuma, tais como, óleo de pinho, MIBC (metilisobutil carbinol) e alcoóis, tais como hexanol e etoxilados/propoxilados alcoólicos.

[043] A presente invenção é ainda ilustrada pelos seguintes exemplos.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

SÍNTESE DO COLETOR

[044] Esterificação: 42,5 g (0,15 mol) de ácido graxo de *tall oil*, 107,2 g (0,9 mol) de metildietanolamina, 55,2 g (0,6 mol) de glicerol e 175,3 g (1,2 mol) de ácido adípico foram carregados em um balão de fundo redondo equipado com um condensador, uma manta de aquecimento, um agitador e uma entrada de nitrogênio. A temperatura da mistura de reação foi gradualmente aumentada durante 1 hora a 165 ºC, então o vácuo foi aplicado (99 mBar) e a água de reação foi destilada. Então, a pressão no balão foi gradualmente diminuída até 50 mbar, e a reação foi continuada a 166 ºC e 50 mbar por aproximadamente 4 horas. A seguir, mais 194,8 g (0,69 mol) de ácido graxo de *tall oil* foram adicionados e a reação foi continuada a 166 ºC e 46-50 mbar por mais 6 horas. Neste momento, o valor ácido do produto era de 0,35 meq/g. 516,4 g de poliéster poliamina foram coletados.

[045] Quaternização: 225 g de poliéster poliamina e 106 g de isopropanol foram adicionados à autoclave e a mistura de reação foi aquecida até 60 ºC. Então, 19,6 g de cloreto de metila foram adicionados à

mistura de reação. A pós-reação foi realizada a 75 ºC por 17 horas. A quantidade total de nitrogênio básico no produto final foi de 0,060 meq/g.

[046] O produto final foi analisado por espectroscopia de ^{1}H-NMR.

[047] ^{1}H-NMR (CD_3OD): δ 0,95 (-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_3}$); δ 1,3 (-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-($\underline{CH_2}$)$_n$-CH_3); δ 1,6 (-O-C(O)-CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2); δ 2,1(-$\underline{CH_2}$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$\underline{CH_2}$-$(CH_2)_n$-CH_3); δ 2,3-2,5 (-O-C(O)-$\underline{CH_2}$-CH_2-); δ 2,8(-CH_2-CH=CH-$\underline{CH_2}$-CH=CH-CH_2-$(CH_2)_n$-CH_3); δ 3,3 (-CH_2-N^+($\underline{CH_3}$)$_2$-CH_2-); δ 3,85 (-$\underline{CH_2}$-$N^+$$(CH_3)_2$-$\underline{CH_2}$-); δ 4,1-4,3 (-C(O)-O-$\underline{CH_2}$-CH(OC(O))-$\underline{CH_2}$-O-C(O)-); 4,6 (-C(O)O-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-$N^+$$(CH_3)_2$-); δ 5,3 (-C(O)-O-$CH_2$-$\underline{CH}$(OC(O))-$CH_2$-O-C(O)-); δ 5,4 (-$CH_2$-$\underline{CH}$=$\underline{CH}$-$CH_2$-$\underline{CH}$=$\underline{CH}$-$CH_2$-$(CH_2)_n$-$CH_3$). Pelo uso de técnicas de ^{1}H, ^{13}C e 2D NMR, foram estimadas as quantidades dos componentes da composição obtida do produto final.

DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR

[048] Uma amostra do produto foi dissolvida em tetrahidrofurano e injetada em um sistema SEC para separação dos diferentes homólogos entre si. Em um sistema SEC, as moléculas maiores eluem primeiro e as moléculas menores eluem depois. As frações foram coletadas e evaporadas. Elas foram dissolvidas em acetonitrila/água 95/5 com ácido acético 0,5% e injetadas por infusão direta em um detector QToF MS.

[049] Diferentes frações foram coletadas nos seguintes tempos.

Fração 1	20,5-25,9 min
Fração 2	26,0-26,3 min
Fração 3	26,4-26,7 min
Fração 4	26,8-27,2 min
Fração 5	27,3-27,8 min
Fração 6	27,9-28,6 min
Fração 7	28,7-29,7 min
Fração 8	29,8-30,9 min

Fração 9 31,0-32,5 min

Fração 10 32,6-34,0 min

Fração 11 34,1-35,6 min

Fração 12 35,6-36,5 min

[050] O pico em 39,5 minutos é o pico de solvente e, portanto, não foi coletado para análise.

[051] As frações 5-9 foram então analisadas no detector QToF MS.

CONDIÇÕES ANALÍTICAS, SEC

Pré-coluna: Phenogel 5 µ linear 50 x 7,8 mm (Phenomenex)

Colunas: Phenogel 5 µ 300 x 7,8 mm, três colunas em série com tamanhos de poro de 500 Å, 100 Å, 50 Å (Phenomenex)

Fase móvel: Tetrahidrofurano

Vazão: 0,8 ml/min

Volume de injeção: 100 µl

Detector: Índice de Refração

CONDIÇÕES ANALÍTICAS, ESPECTRÔMETRO DE MASSA

Infusão direta em Waters Xevo G2 Q-ToF com modo positivo ESI

Faixa de Massa de Varredura Completa: 50-4000 m/z

RESULTADOS

[052] Com base nos resultados da análise por MS, diversas moléculas foram identificadas. Nas frações 1-6, moléculas contendo todos os quatro monômeros foram encontradas em quantidades significativas. Mais que 69% em área, com base no cromatograma da Fig. 1 do produto, possuem componentes com um peso molecular acima de 1100. Isto corresponde às frações 1-6. Para as moléculas de estrutura muito similar analisadas por índice de refração, a área em % do detector pode ser aproximada ao peso em %.

EXEMPLO 2

EXPERIMENTOS DE FLOTAÇÃO

PROCEDIMENTO GERAL DE FLOTAÇÃO

[053] Amostra de minério:

[054] Um minério de fosfato de origem sedimentar contendo 69% de apatita, 9% de silicatos (quartzo e feldspato), 21% de calcita e 1% de dolomita foi utilizado. A amostra de minério foi limpa para remoção de partículas com um tamanho inferior a 40 µm e o restante tinha um tamanho de partícula com k_{80} = 160 µm.

[055] Testes de flotação:

[056] Os testes de flotação foram realizados em um equipamento de flotação em lote de laboratório com célula de 1,5 l. 0,266 kg de amostra de minério foi adicionado à célula, água de torneira (água do município de Stenungsund com dureza de 4ºdH) foi adicionada a 1,4 l de volume, e agitação com 1000 rpm foi utilizada durante todos os testes. Os testes foram realizados a um pH de 7,8-8,0 (natural) e em temperatura ambiente, que era de aproximadamente 21 ºC.

[057] Após a adição de 700 gramas de coletor por tonelada métrica (g/t) de amostra de minério (o coletor foi adicionado como uma solução aquosa a 1% (p/p)), e condicionamento por 0,5 minuto, o fluxo de ar foi iniciado e a espuma foi retirada por três minutos e coletada em um recipiente de aço inoxidável. Outra porção de 200 g/t foi então adicionada e, após condicionamento por 0,5 minuto, um segundo produto de espuma foi coletado por três minutos. Após o condicionamento com mais 200 g/t de coletor, uma terceira espuma foi coletada da mesma maneira.

[058] Os produtos de espuma e o produto remanescente na célula foram secos, pesados e analisados quanto ao teor de minerais de silicato, definidos como insolúveis em ácido clorídrico 25%.

[059] O teor de insolúvel em ácido remanescente no produto da célula foi então calculado após a primeira,

segunda e terceira etapas de flotação.

[060] O fator de seletividade é definido como a razão entre a distribuição de “insolúvel em ácido” e a distribuição de fosfato na espuma (resíduo). Este fator deve ser o mais alto possível.

[061] O coletor sintetizado no Exemplo 1 foi utilizado no procedimento de flotação descrito acima e os resultados da flotação são mostrados na Tabela 1. Pode ser visto a partir dos resultados que o novo coletor provê uma alta seletividade na flotação reversa de minérios contendo fosfato.

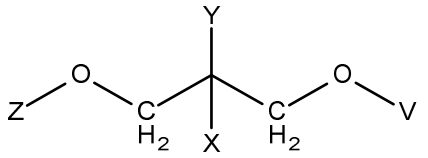
TABELA 1

Dose total de coletor (g/t)	Insolúvel em ácido remanescente na célula (%)	Insolúvel em ácido na espuma (%)	Recuperação de fosfato (%)	Fator de seletivi-dade
700	6,02	83,93	99,32	52,81
900	2,54	83,63	98,58	52,22
1100	1,52	47,79	97,43	32,94

[062] Os valores na Tabela 1 são percentuais em peso.

REIVINDICAÇÕES

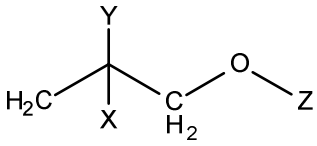
1. COMPOSTO OBTENÍVEL PELA CONDENSAÇÃO DE PELO MENOS UM POLIOL TENDO 3-4 GRUPOS HIDROXILA OU UM PRODUTO ALCOXILADO DESTES, preferencialmente glicerol ou glicerol alcoxilado, tendo a fórmula



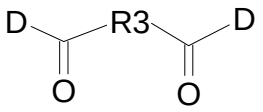
(I)

caracterizado por Z= -$(CH_2CH(CH_3)O)_{m1}(CH_2CH_2O)_o(CH_2CH(CH_3)O)_{m2}T$, onde T é H, m1 e m2 são independentemente um número de 0-4, preferencialmente m1 e/ou m2 é 0, e o é 0 ou um número a partir de 1, preferencialmente a partir de 2, até 10, preferencialmente até 5; preferencialmente a soma de todo o é 0; Y= -CH_2OZ, -CH_2CH_3 ou –OZ; X= H ou CH_2OZ;

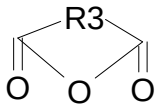
e V= Z ou



pelo menos um ácido dicarboxílico ou um derivado deste tendo a fórmula (IIa) ou (IIb)



(IIa) ou

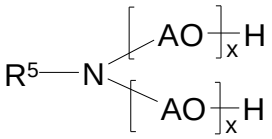


(IIb)

onde D é -OH, -Cl, ou –OR^4, onde R^4 é um grupo alquila C1-C4; R^3 é uma ligação, um radical alquileno da fórmula -$(CH_2)_z$-, em que z é um número inteiro de 1 a 10, preferencialmente de 2 a 4, e mais preferencialmente 2, e em que o radical alquileno pode ser substituído por 1 ou 2

grupos -OH; pelo grupo –CH=CH-, por um cicloalquileno, por um cicloalquenileno, ou por um grupo arileno;

pelo menos uma alcanolamina tendo a fórmula (III)



(III)

em que cada x é independentemente um número entre 1 e 5, e a soma de todo x em média é um número entre 2 e 10, AO é um grupo alquilenoxi tendo 2-4 átomos de carbono, R^5 é um grupo alquila C1-C4, preferencialmente um grupo metila, ou $[AO]_xH$; e

pelo menos um ácido graxo tendo a fórmula

R(C=O)OH (IV)

onde R é um grupo hidrocarbila tendo de 7 a 23, preferencialmente de 11 a 21 átomos de carbono opcionalmente substituídos, seguido de reação com um agente de alquilação, adequadamente um haleto de alquila C1-C4, preferencialmente cloreto de metila, ou sulfato de dimetila

em que o processo inclui as seguintes etapas

1) reação de uma mistura consistindo na pelo menos uma alcanolamina, o pelo menos um ácido graxo monocarboxílico, o pelo menos um ácido dicarboxílico e o pelo menos um poliol tendo 3-4 grupos hidroxila, para formar um poliéster, e

2) quaternização do poliéster resultante pelo agente de alquilação.

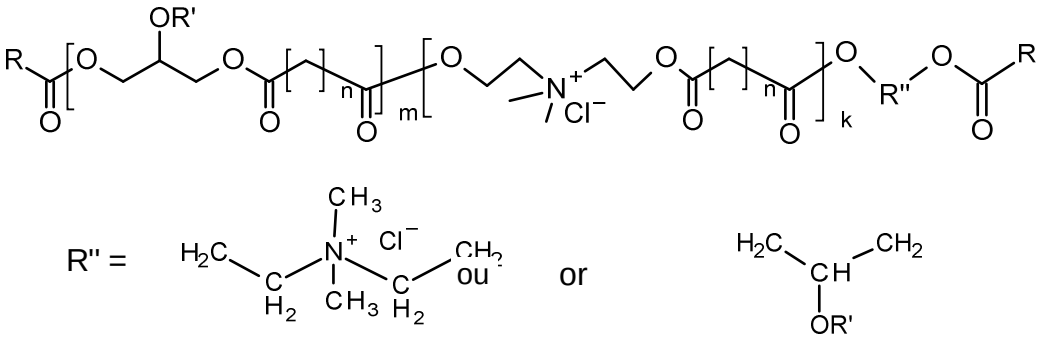
2. COMPOSTO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por Y ser $-O(CH_2CH(CH_3)O)_{m1}(CH_2CH_2O)_o(CH_2CH(CH_3)O)_{m2}T$, X é H, T é H, e V e

Z são ambos $-(CH_2CH(CH_3)O)_{m1}(CH_2CH_2O)_o(CH_2CH(CH_3)O)_{m2}T$.

3. COMPOSTO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por R^5 ser um grupo metila, A é $–CH_2CH_2-$ e a soma de todo x é 2.

4. COMPOSTO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo agente de alquilação ser um haleto de alquila C1-C4.

5. COMPOSTO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ter a fórmula estrutural:



onde R é um grupo hidrocarbila tendo de 7 a 23, preferencialmente de 11 a 21 átomos de carbono opcionalmente substituídos; e R’ é H ou R(C=O); n é um número inteiro de 0-10; m é um número de 1-3 e k é um número de 2-7.

6. MÉTODO PARA FLOTAÇÃO REVERSA POR ESPUMA PARA MINÉRIOS CONTENDO FOSFATO OU MINERAIS FERRUGINOSOS CONTENDO SILICATO COMO IMPUREZAS, caracterizado pelo método no qual o composto, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5 é utilizado como um coletor.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo minério ser um minério de fosfato.

8. USO DE UM COMPOSTO, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por ser

como um coletor em um processo para flotação reversa por espuma de minérios contendo fosfato ou minerais ferruginosos contendo silicato como impurezas.

9. USO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo minério ser um minério de fosfato.

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por compreender as etapas de:

a) condicionamento de um minério de fosfato em polpa, em que o minério de fosfato compreende um mineral de apatita ou uma mistura destes minerais, e minerais de ganga, com uma quantidade eficaz de um reagente de coletor de silicatos, que é um composto, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, e opcionalmente outros auxiliares de flotação e

b) realização de um processo de flotação reversa por espuma para remover os silicatos do mineral de apatita.

11. POLPA, caracterizada por compreender um minério de fosfato amassado e triturado, um reagente de coletor de mineral de apatita, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, e opcionalmente um depressor.

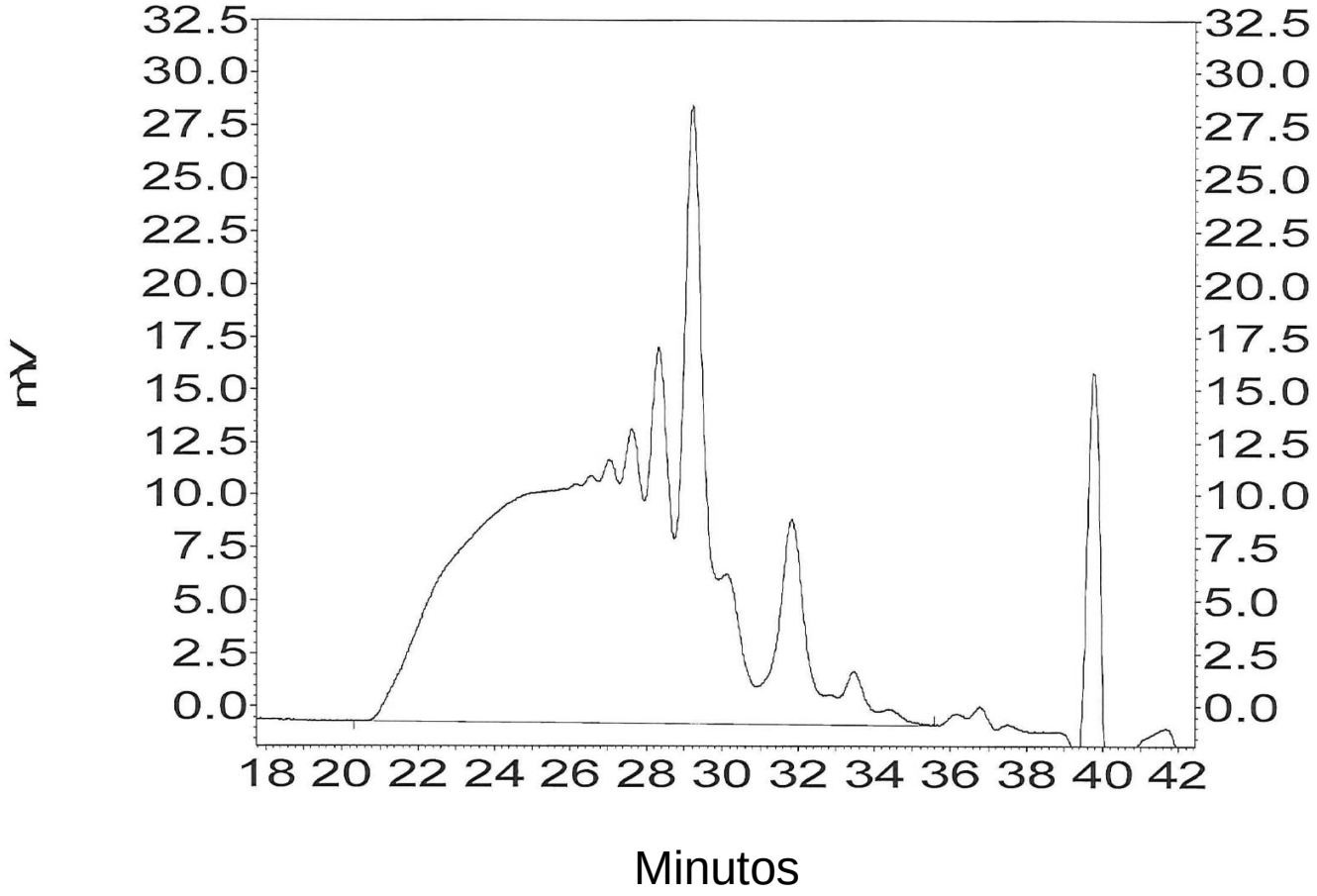

mV
32.5
30.0
27.5
25.0
22.5
20.0
17.5
15.0
12.5
10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42
Minutos
mV
1/1

Figura 1