

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

(11) Nº de publication : **3 047 675**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)
(21) Nº d'enregistrement national : **16 51218**
(51) Int Cl⁸ : **B 03 D 1/016** (2017.01), **B 03 D 101/02, 103/04**

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(54) UTILISATION D'AMINES ALKOXYLEES EN TANT QU'AGENTS COLLECTEURS POUR L'ENRICHISSEMENT DE MINERAIS.

(22) Date de dépôt : 16.02.16.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.08.17 Bulletin 17/33.

(45) Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 16.02.18 Bulletin 18/07.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : CECA S.A. Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : JORDA ERIC, BALOCHE ALAIN, GIBERT NATHALIE, BIRKEN ISABELLE, BARRETO GILLES et GAMET JEAN-PAUL.

(73) Titulaire(s) : CECA S.A. Société anonyme.

(74) Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.



Utilisation d'amines alkoxylées en tant qu'agents collecteurs pour l'enrichissement de mineraï

[1] La présente invention concerne l'utilisation de collecteurs cationiques dans des processus de flottation pour l'enrichissement de minérais, plus particulièrement dans des processus de flottation inverse pour l'enrichissement de minérais, spécifiquement pour l'enrichissement de minérais contenant des silicates.

[2] La flottation consiste en l'extraction de minéraux à partir de suspension de minérais, généralement des suspensions aqueuses, en rendant les particules flottées plus hydrophobes (moins mouillables par l'eau), à l'aide de réactifs généralement appelés « collecteurs ». Un processus de flottation directe désigne un processus dans lequel les particules flottées sont les minérais d'intérêt, tandis qu'un processus de flottation inverse désigne un processus dans lequel les particules flottées sont les impuretés à extraire hors des minérais d'intérêt.

[3] Un processus de flottation se déroule généralement dans une cuve contenant une suspension aqueuse de minérais à traiter ainsi qu'un générateur de bulles d'air. Au moins un collecteur est ajouté, et l'au moins un collecteur s'adsorbe sur la surface des particules de minérais ou des impuretés à éliminer (cas de la flottation inverse), amplifiant la fixation des particules avec les bulles d'air lors des collisions. La combinaison de bulles d'air et de particules, moins dense que la pulpe, monte à la surface, entraînant la formation d'une écume qui est collectée par écumage ou débordement par trop-plein.

[4] La flottation de minéraux tels que la silice, les silicates, le feldspath, le mica, les argiles ou la potasse, entre autres minéraux portant une charge négative à la valeur de pH à laquelle la flottation est mise en œuvre, est généralement réalisée à l'aide de collecteurs cationiques. Les collecteurs cationiques sont des molécules qui sont au moins partiellement positivement chargées lorsqu'elles sont ajoutées à un environnement aqueux à une valeur de pH adaptée.

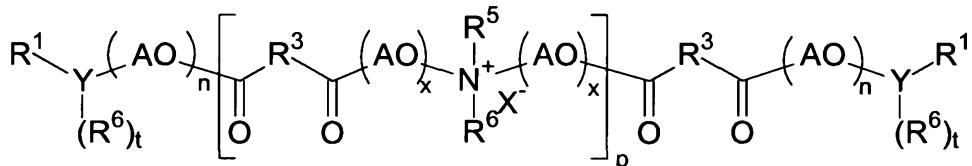
[5] Ainsi, l'expression « collecteurs cationiques » désigne dans la présente invention des composés collecteurs organiques contenant au moins un groupement amino. De tels collecteurs cationiques sont décrits dans la littérature, largement utilisés, et incluent par exemple les amines grasses et leurs sels, les propylène-polyamines grasses et leurs sels, les alkylétheramines et alkylétherdiamines et leurs sels, les sels d'ammonium quaternaire, les dérivés d'imidazoline, les amines alkoxylés, etc.

- [6] L'utilisation de composé d'ammonium quaternaire en tant que collecteurs dans les processus de flottation inverse par écumage, par exemple pour les minérais de calcite, est décrite depuis longtemps. La signification de l'expression « flottation inverse par écumage » est que l'écume est utilisée pour transporter la gangue du minéral plutôt que le concentré 5 d'intérêt, ou en d'autres termes, que la gangue est récupérée dans le produit d'écumage. Voir par exemple le brevet US4995965, dans lequel du carbonate de calcium et des impuretés telles que des silicates sont séparés par flottation des silicates et concentration du carbonate de calcium dans le résidu, en présence de collecteurs tels que des composés d'ammonium quaternaire de dialkyle et de diméthyle.
- 10 [7] Cependant, les produits quaternaires de type dialkyle actuellement utilisés en flottation inverse des calcites, par exemple ceux décrits dans US4995965, ont pour inconvénient d'être toxiques pour les organismes aqueux et sont également considérés comme non rapidement biodégradable dans l'environnement.
- 15 [8] Le brevet DE19602856 propose l'utilisation d'esterquats biodégradables en tant que collecteurs dans un processus de flottation inverse par écumage. Ces produits sont des sels d'ester d'alcanolamine d'acides gras quaternaires. Cependant, il a été découvert que de tels esterquats se dégradent par hydrolyse et/ou intervention biologique pendant l'étape de flottation, libérant des acides gras, particulièrement dans le processus typique dans lequel la phase aqueuse est recyclée. Dans le processus de flottation inverse par écumage des calcites, il 20 existe un risque que l'acide gras libéré puisse se fixer aux calcites et faire flotter le minéral, entraînant de faibles rendements.
- 25 [9] Récemment, une nouvelle classe d'esterquats de polymères, tels que les produits pouvant être obtenus par la réaction d'alcanolamines avec un mélange d'acides monocarboxyliques et d'acides dicarboxyliques, a été proposée dans la demande de brevet international WO2008/089906.
- [10] Ces produits répondent au besoin d'utiliser des produits non toxiques, facilement biodégradables, qui semblent suffisamment efficaces en flottation. Cependant, ils présentent les mêmes désavantages que les esterquats mentionnés ci-dessus, avec une libération rapide d'acides gras à l'hydrolyse, spécialement lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement de processus de flottation de pH élevé (aux environs de 10) à une température supérieure 30 ambiante (au-dessus de 30 °C). La libération de savons d'acides gras peut présenter un risque,

cette substance présentant des propriétés de collecte opposée à celle des esterquats, soutenant donc la flottation des calcites d'intérêt qui sont ensuite évacuées avec les déchets.

[11] Pour résoudre ce problème, la demande de brevet international WO2011/147855 propose une autre classe d'esterquats oligomères. Les produits de condensation décrits dans ce

5 brevet répondent à la formule générale :



où R^1 représente un groupement hydrocarbyle comportant 7 à 24 atomes de carbone, qui peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, AO représente un groupement alkylèneoxy comportant 2 à 4 atomes de carbone, n est un nombre compris entre 0 et 20, Y représente O ,

10 $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$ ou NZ , où Z représente un groupement R^2 , où R^2 représente un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, préférentiellement CH_3 , ou le groupement benzyle ; à la condition que lorsque Y représente NZ ou $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$, n soit supérieur ou égal à 1 ; R^3 représente un radical alkylène de formule $-(\text{CH}_2)_z-$, dans lequel z représente un entier compris entre 0 et 10, préférentiellement entre 2 et 4, et le plus préférentiellement 4, et dans lequel le radical alkylène peut être substitué par 1 ou 2 groupements $-\text{OH}$, le groupement $-\text{CH}=\text{CH}-$, un groupement cycloalkylène, cycloalcénylène ou arylène ; chaque x représente indépendamment un nombre compris entre 1 et 5, et la somme de tous les x représente en moyenne un nombre compris entre 2 et 10 ; R^5 représente un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$ ou un groupement $[\text{AO}]_x$; t est égal à 0 lorsque Y représente O ou $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$, et t est égal à 1 lorsque Y représente NZ ; R^6

15 représente un groupement hydrocarbyle, préférentiellement un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou le groupement benzyle, et X^- représente un anion dérivé de l'agent d'alkylation R^6X ; et p représente typiquement un nombre compris entre 1 et 15, et est en moyenne au moins égal à 1, préférentiellement au moins égal à 2 et le plus préférentiellement au moins égal à 3 ; la valeur moyenne de p dépendant des rapports molaires des différents composés utilisés dans le

20 mélange réactionnel, ainsi que des conditions de réaction.

25

[12] Ces produits évitent censément la libération d'acides gras à l'hydrolyse. Ils présentent également une résistance améliorée à l'hydrolyse dans un environnement de processus de flottation de pH élevé (environ 10) et à une température supérieure à l'ambiente (plus de 30 °C). Dans tous les cas, comme présenté dans l'Exemple comparatif 9 de la présente

invention, il reste des possibilités d'amélioration en ce qui concerne les performances de ce type de collecteurs d'intérêt, spécialement en ce qui concerne la résistance à l'hydrolyse dans des conditions de flottation drastiques (pH élevé et température élevée).

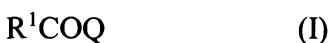
[13] Ainsi, il existe un besoin constant d'optimisation et/ou de découverte d'alternatives pour le processus de flottation inverse par écumage des minerais de carbonate de calcium. Dans ce contexte, il est particulièrement important que la quantité de matière insoluble en milieu acide du produit soit aussi faible que possible, que le rendement en produit soit aussi élevé que possible, et qu'un produit de qualité élevée (en particulier en termes de brillance) soit obtenu. Du fait de l'immense quantité de mineraï traité par jour, il est particulièrement intéressant d'atteindre cet objectif avec une dose de collecteur aussi faible que possible. Il est entendu que la réduction de la quantité de matière insoluble en milieu acide et l'augmentation du rendement sont deux objectifs contradictoires.

[14] Plus spécifiquement, la réduction de la quantité de matière insoluble en milieu acide est typiquement obtenue par flottation d'une quantité importante de matière, mais ceci diminue le rendement du processus d'enrichissement global, et vice versa.

[15] En plus des minerais de calcite, il existe d'autres minerais d'intérêt contenant des silicates en tant qu'impuretés et pour lequel des collecteurs cationiques présentent un intérêt important. L'enrichissement de phosphates et de minerais de fer constitue un autre exemple de situations dans lesquelles ce type de collecteurs peut être particulièrement intéressant.

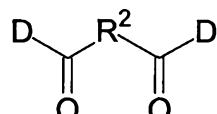
[16] Les inventeurs ont à présent découvert que les composés spécifiques sont particulièrement adaptés à l'enrichissement de minerais, de tels composés étant des produits pouvant être obtenus par la condensation de :

a) au moins un acide gras ou dérivé de formule (I) :



où R^1CO représente un groupement acyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant entre 8 et 24, préférentiellement entre 12 et 24, plus préférentiellement entre 14 et 24, et le plus préférentiellement entre 16 et 24, atomes de carbone, et Q est choisi parmi -OH, -F, -Cl, Br et -OR³, où R³ représente un groupement alkyle en C₁-C₄, et

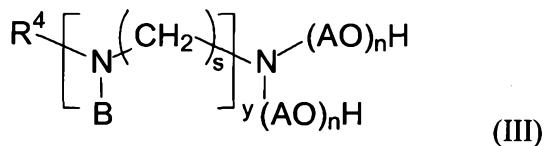
b) au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de celui-ci de formule (II) :



30 (II),

où D est choisi parmi -OH, -F, -Cl, Br et -OR³, où R³ représente un groupement alkyle en C₁-C₄; R² est choisi dans le groupe constitué par une liaison directe, un radical alkylène de formule -(CH₂)_z-, dans lequel z représente un entier compris entre 1 et 10, préférentiellement entre 2 et 6, et le plus préférentiellement 4, un radical alkylène substitué où ledit radical alkylène est substitué par 1 ou 2 groupements -OH, un groupement cycloalkylène, cycloalcényle ou arylène, et

5 c) au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III) :



dans laquelle :

- 10 - R⁴ est choisi parmi un groupement hydrocarbyle comportant 8 à 24 atomes de carbone, préférentiellement 12 à 24 atomes de carbone et un groupement de formule R⁶-O-(A'O)_w-T-, où R⁶ représente un groupement hydrocarbyle comportant 8 à 24 atomes de carbone, préférentiellement 12 à 24 atomes de carbone, w représente un entier compris entre 0 et 20, préférentiellement entre 0 et 10 et plus préférentiellement entre 0 et 3, A'O représente un groupement alkylèneoxy comportant 2 à 4 atomes de carbone ; T représente un groupement alkylène comportant entre 1 et 6 atomes de carbone, préférentiellement entre 1 et 4 atomes de carbone, le plus préférentiellement 2 ou 3 atomes de carbone,
- AO représente un groupement alkylèneoxy comportant 2 à 4 atomes de carbone, préférentiellement 2 atomes de carbone,
- 15 - B est choisi parmi les groupements alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone et le groupement benzyle,
- n représente un entier compris entre 1 et 20, plus préférentiellement entre 1 et 10, encore plus préférentiellement entre 1 et 6, bornes incluses,
- s est égal à 1, 2 ou 3, préférentiellement à 2 ou 3, et
- 20 - y est égal à 0 ou à 1,

ou d'un produit pouvant être obtenu par quaternarisation partielle ou totale de l'amine grasse alkoxylée de formule (III).

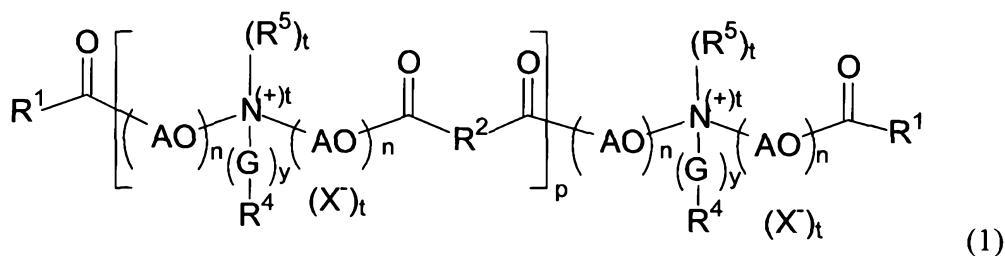
[17] Il est entendu que les acides dicarboxyliques ou leurs dérivés de formule (II) incluent également leurs formes anhydride correspondantes.

[18] Il est également entendu que lorsque le composé de formule (III) comporte plus d'un groupement $(AO)_n$, la valeur des entiers n peut être identique ou différente, indépendamment les uns des autres. De façon similaire, lorsque plusieurs nombres y sont présents, chaque « y » est indépendamment identique ou différent des autres.

5 **[19]** Éventuellement, ledit produit pouvant être obtenu par réaction entre l'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), l'au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de formule (II) et l'au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III), a subi une étape réactionnelle supplémentaire où une partie ou la totalité des atomes d'azote sont quaternarisées par réaction avec un agent d'alkylation R^5X , où R^5 représente un groupement hydrocarbyle, 10 préférentiellement un groupement alkyle en C₁-C₄ ou le groupement benzyle, et X représente un quelconque groupement partant connu dans le domaine des agents d'alkylation, et préférentiellement X est généralement choisi parmi les atomes d'halogène et les groupements sulfate, carbonate, etc.

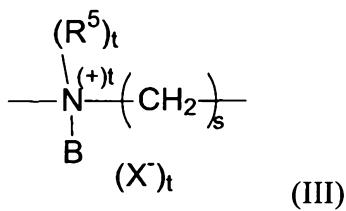
15 **[20]** La Formule (1) ci-dessous constitue une représentation possible de tels produits de réaction pouvant être obtenus par réaction entre l'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), l'au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de celui-ci de formule (II) et l'au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III), où son composé partiellement ou totalement quaternarisé correspondant comme défini ci-dessus, éventuellement suivie d'une étape réactionnelle supplémentaire où une partie ou la totalité des atomes d'azote sont quaternarisées 20 par réaction avec un agent d'alkylation R^5X , où R^5 et X sont tels que définis ci-dessus.

[21] Ainsi, et dans un premier aspect, la présente invention concerne l'utilisation dans l'enrichissement de minéral d'au moins un composé de formule générale (1) :



où :

- 25 - p est compris entre 1 et 15, préférentiellement entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 5,
- G représente un groupement de formule (III)



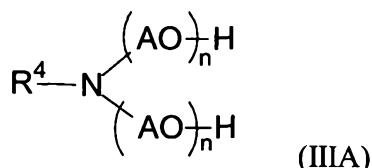
dans laquelle

- B, R⁵, X, s sont tels que définis ci-dessus, t est égal à 0 ou à 1, où le groupement -(CH₂)_s- représente un espaceur entre les deux atomes d'azote auxquels il est lié, et
- 5 - R¹, R², R⁴, R⁵, X, AO, n, t, y sont tels que définis ci-dessus.

[22] Comme indiqué ci-dessus, le produit de réaction qui peut être obtenu par réaction entre l'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), l'au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de celui-ci de formule (II) et l'au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III), avec quaternarisation éventuelle, peut être utile en tant que collecteur pour la flottation, plus 10 spécifiquement la flottation de silicates, et encore plus spécifiquement pour l'enrichissement de minéraux contenant des impuretés de silicates et préférentiellement pour l'enrichissement de minéraux de calcite.

[23] Les produits de réaction pouvant être obtenus par réaction entre l'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), l'au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de celui-ci de 15 formule (II) et l'au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III), avec quaternarisation supplémentaire éventuelle, sont déjà connus et ont par exemple déjà été décrits dans la demande de brevet EP2659028 en tant qu'inhibiteurs de corrosion, ce qui constitue une application totalement différente de celle qui fait l'objet de la présente invention.

[24] Dans un mode de réalisation particulier, l'amine grasse alkoxylée répond à la formule 20 (III A) :



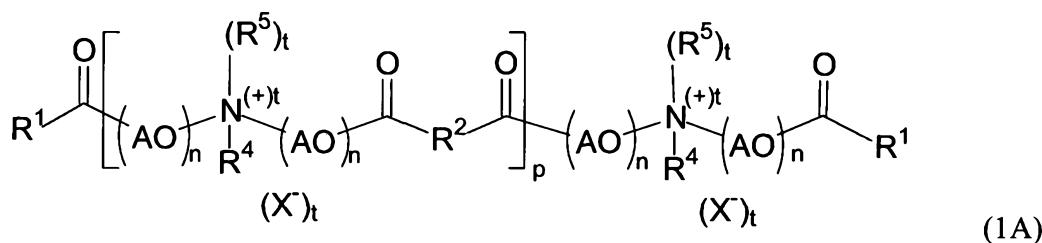
qui est un composé de formule (III) où y est égal à 0, et R⁴, AO et n sont tels que définis ci-dessus, ainsi que son composé partiellement ou totalement quaternarisé correspondant.

[25] Dans ce mode de réalisation, la présente invention concerne l'utilisation dans 25 l'enrichissement de minéral d'un produit pouvant être obtenu par la condensation d'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), de l'au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de

celui-ci de formule (II) et de l'au moins une amine grasse alkoxylée de formule (IIIA), ou de son composé partiellement ou totalement quaternarisé correspondant, ladite condensation étant éventuellement suivie d'une étape réactionnelle supplémentaire ou tout ou partie des atomes d'azote sont quaternarisés par réaction avec un agent alkylation R^5X , où R^5 et X sont 5 tels que définis ci-dessus, et donc où plus d'un t est présent, tous les « t » étant identiques ou différents indépendamment les uns des autres.

[26] Dans ce mode de réalisation où le produit de condensation décrit ci-dessus est obtenu à partir de l'amine grasse alkoxylée de formule (IIIA), ledit produit de condensation peut être représenté par la formule générale (1A) :

10



où AO, n, p, t, R¹, R², R⁴, R⁵ et X sont tels que définis ci-dessus,
la formule (1A) étant la formule (1) où y = 0.

[27] Il est entendu que certaines molécules présentes dans le mélange de produits puissent 15 ne pas avoir entièrement réagi, mais les produits de formule (1A) sont les composés d'intérêt préférés pour l'utilisation selon la présente invention. De façon similaire, lors de l'utilisation d'amines alkoxylées de formule générale (III), certaines molécules présentes dans le mélange de produits pourraient ne pas avoir complètement réagi, mais les oligomères (produits de condensation) sont les produits d'intérêt en ce qui concerne l'utilisation selon la présente 20 invention.

[28] L'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I) peut être n'importe quel acide gras ou dérivé décrit dans la littérature. Les exemples adaptés d'acides gras ou de dérivés de formule (I), au titre d'exemples non limitants, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide n-octanoïque, l'acide n-décanoïque, l'acide n-dodécanoïque, l'acide n-tétradécanoïque, l'acide n-hexadécanoïque, l'acide palmitoléique, l'acide n-octadécanoïque, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide éicosanoïque, l'acide docosanoïque, l'acide tétracosanoïque, l'acide gras de coco, l'acide gras de colza, l'acide gras de soja, l'acide gras de suif, l'acide gras de talol, l'acide gadoléique et l'acide érucique, ainsi que leurs fluorures,

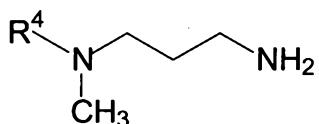
chlorures, bromures, halogénures, esters en C₁-C₄, et mélanges de deux ou plus de ceux-ci en toutes proportions.

[29] Le dérivé d'acide dicarboxylique décrit ci-avant de formule générale (II) peut être n'importe quel acide dicarboxylique, dérivé d'acide dicarboxylique ou anhydride connu de l'homme du métier, et typiquement un acide dicarboxylique, un halogénure d'acide dicarboxylique, par exemple un chlorure, un diester d'acide dicarboxylique, ou un anhydride cyclique d'un acide dicarboxylique. Les dérivés les plus adaptés sont les acides dicarboxyliques et leurs anhydrides cycliques correspondants.

[30] Les exemples illustrant l'invention de dérivés d'acide dicarboxylique de formule générale (II) incluent les suivants : acide oxalique, acide malonique, acide succinique, acide glutarique, acide adipique, acide pimélique, acide phtalique, acide tétrahydrophthalique, acide malique, acide tartrique, acide itaconique, leurs chlorures d'acide correspondants, leurs esters méthyliques ou éthyliques correspondants, et leurs anhydrides cycliques correspondants, ainsi que leurs mélanges.

[31] Les amines grasses alkoxyliées de formule (III) sont disponibles ou peuvent être synthétisées selon des procédés décrits dans la littérature, et par exemple, elles peuvent être par exemple facilement synthétisées par alkoxylation d'amines grasses.

[32] Les exemples illustrant l'invention d'amines grasses adaptées à une utilisation comme produits de départ dans la synthèse d'amines grasses alkoxyliées de formule (III) incluent sans y être limités les monoamines (alkyl- grasses) ou les étheramines (alkyl- grasses) selon la formule R⁴NH₂, et les méthylamines (alkyl- grasses) répondant à la formule générale :



où R⁴ est tel que défini ci-avant.

[33] Les exemples plus spécifiques des amines susmentionnées incluent sans y être limités les suivantes : 2-éthylhexylamine, 2-propylheptylamine, n-octylamine, n-décylamine, n-dodécylamine, (alkyle de coco)-amine, (alkyle de palme)-amine, n-tétradécylamine, n-hexadécylamine, n-octadécylamine, oléylamine, (alkyle de suif)-amine, (alkyle de suif hydrogéné)-amine, (alkyle de colza)-amine, (alkyle de soja)-amine, érucylamine, N-(n-décyl)-N-méthyl-triméthylénediamine, N-(n-dodécyl)-N-méthyl-triméthylénediamine, N-(alkyle de coco)-N-méthyl-triméthylénediamine, N-(alkyle de colza)-N-méthyl-triméthylénediamine,

N-(alkyle de soja)-N-méthyl-triméthylènediamine, N-(alkyle de suif)-N-méthyl-triméthylènediamine, N-(alkyle de suif hydrogéné)-N-méthyl-triméthylène diamine, N-érycyl-N-méthyltriméthylènediamine, et isotridécyloxypropylamine, ainsi que leurs mélanges.

[34] Selon l'un mode de réalisation de la présente invention, les amines susmentionnées 5 sont des amines grasses obtenues à partir d'huiles ou d'acides naturels (d'origine végétale ou animale) et de leurs mélanges, par exemple acide gras de coco, acide gras de suif, huiles de colza, huiles de soja, huiles de palme.

[35] Ces amines grasses sont ensuite typiquement alkoxyées par 2 à 20, préférentiellement 2 à 10 EO (motifs éthylèneoxy), et/ou 2 à 20, préférentiellement 2 à 10 PO (motifs 10 propylèneoxy), et/ou 2 à 20, préférentiellement 2 à 10 BO (motifs butylèneoxy). Les blocs contenant EO sont généralement ajoutés en premier, et PO et/ou BO en dernier, ou les blocs contenant PO et/ou BO sont ajoutés en premier et EO en dernier, ou avec des mélanges de EO et de PO et/ou BO pour produire de façon aléatoire des produits alkoxyrés de façon aléatoire de formule générale (III). L'alkoxylation peut être mise en œuvre par n'importe quel procédé 15 décrit dans la littérature en utilisant par exemple un catalyseur basique, tel que l'hydroxyde de potassium (KOH), ou un catalyseur acide.

[36] Les exemples de produits commerciaux de formule (III) incluent Noramox® SD20, Noramox® SD15, Noramox® S11, Noramox® S5, Noramox® S7, Noramox® S2, Noramox® SH2, Noramox® O2, Noramox® O5, Noramox® C2, Noramox® C5, Noramox® C15. Tous les 20 autres produits commerciaux similaires sont commercialisés par CECA S.A. D'autres exemples de produits commerciaux de formule (III) incluent Tomamine® E-17-5 et Tomamine® E-T-2 commercialisés par Air Products.

[37] L'un des procédés adaptés de préparation des produits pour utilisation dans la présente invention comprend les étapes de mélangeage d'au moins un composé de formule (I) comme 25 défini ci-dessus avec au moins un composé de formule (II) comme défini ci-dessus et au moins un composé de formule (III) comme défini ci-dessus, et l'exécution d'une réaction d'estérification-condensation entre les composés du mélange.

[38] Lorsqu'un produit quaternaire est souhaité, le procédé de préparation comprend en 30 outre au moins une étape constituée par l'ajout d'un agent d'alkylation aux produits de réaction de condensation et à l'exécution de ladite réaction de quaternarisation du produit de condensation.

[39] La réaction d'estérification-condensation mise en œuvre entre les composés de formule (I), (II) et (III) est une réaction bien décrite en elle-même dans la littérature. La réaction est préférentiellement mise en œuvre en présence d'un catalyseur d'estérification, telle qu'un acide de Brønstedt ou de Lewis, par exemple l'acide méthanesulfonique, l'acide 5 *para*-toluènesulfonique, l'acide hypophosphorique, l'acide citrique ou le trifluorure de bore (BF_3).

[40] Lorsqu'un dérivé d'acide dicarboxylique de formule (II) où D représente O-R³ est utilisé, la réaction est une transestérification, qui peut être mise en œuvre de façon alternative en présence d'un catalyseur basique. De même, l'acide carboxylique (I) peut être ajouté sous 10 forme de son ester, par exemple de son ester méthylque. De façon alternative, d'autres techniques classiques connus de l'homme du métier peuvent être utilisées en partant d'autres dérivés des acides dicarboxyliques, par exemple de leurs anhydrides ou de leurs chlorures d'acide.

[41] L'homme du métier reconnaîtra aisément que les différentes réactions d'estérification 15 peuvent être mises en œuvre de façon alternative en plus d'une étape, par exemple en condensant dans un premier temps le dérivé d'acide dicarboxylique (II) avec l'amine grasse alkoxylée (III) puis en ajoutant l'acide carboxylique (I) dans l'étape suivante. Les réactions peuvent être mises en œuvre avec ou sans solvants ajoutés. Si des solvants sont présents pendant la réaction, ils doivent être inertes vis-à-vis de l'estérification, par exemple le toluène 20 ou le xylène, etc.

[42] La réaction d'estérification-condensation entre les composants (I), (II) et (III) est mise en œuvre de façon adaptée par le chauffage du mélange à une température typiquement comprise entre 120 °C et 280 °C pendant une durée comprise entre 2 et 20 heures, éventuellement à pression réduite, par exemple entre 500 Pa et 20 000 Pa.

[43] Lorsque t est égal à 0 dans la formule (1), le produit est une polyesteramine tertiaire, et lorsque t est égal à 1, le produit est un polyester-polyammonium quaternaire, résultant de la quaternarisation du composé pour lequel t est égal à 0. La quaternarisation est un type de réaction qui est bien décrit dans la littérature. Pour l'étape de quaternarisation, un agent d'alkylation, par exemple de formule R⁵X, est généralement choisi dans le groupe constitué 25 par les suivants : chlorure de méthyle, bromure de méthyle, et iodure de méthyle, sulfate de diméthyle, sulfate de diéthyle, carbonate de diméthyle et chlorure de benzyle, les agents

d'alkylation les plus préférés étant le chlorure de méthyle, le sulfate de diméthyle, le carbonate de diméthyle ou le chlorure de benzyle, ainsi que leurs mélanges, préférentiellement le chlorure de méthyle et/ou le sulfate de diméthyle.

[44] Comme indiqué ci-avant, la quaternarisation peut être mise en œuvre de façon adaptée sur les produits de condensation entre l'acide gras, l'amine grasse alkoxylée et le dérivé d'acide dicarboxylique. Au titre de voie de synthèse alternative, la quaternarisation de l'amine grasse alkoxylée (III) peut être mise en œuvre en tant que première étape, et peut-être ensuite suivie par une réaction d'estérification entre (I), (II) et le composé quaternarisé de formule (III).

[45] Tout ou partie des atomes d'azote peut être quaternarisé. Au titre d'alternative supplémentaire, si un composé de condensation quaternarisé est souhaité, un produit de réaction entre l'amine grasse alkoxylée (III) et le dérivé d'acide dicarboxylique (II) peut réagir avec un agent d'alkylation, par exemple le chlorure de méthyle ou le sulfate de diméthyle, pour obtenir un produit qui est partiellement ou totalement quaternarisé, avant réaction avec l'acide dicarboxylique (I). De plus, les deux procédés peuvent être combinés de sorte que dans un premier temps, un composé partiellement quaternarisé soit estérifié, et que le polyester résultant soit quaternarisé plus avant.

[46] Les réactions de quaternarisation sont normalement mises en œuvre dans l'eau et/ou dans un solvant organique, tel que l'isopropanol (IPA) ou l'éthanol, ou dans leurs mélanges. Les autres solvants alternatifs peuvent inclure l'éther monobutylique d'éthylène glycol, l'éther monobutylique de di(éthylène glycol) (BDG), et d'autres éthylène et propylène glycols, tels que le monoéthylène glycol (MEG) et le diéthylène glycol (DEG).

[47] La température de réaction de la réaction de quaternarisation est comprise de façon adaptée entre 20 °C et 100 °C, préférentiellement d'au moins 40 °C, plus préférentiellement d'au moins 50 °C et le plus préférentiellement d'au moins 55 °C, et préférentiellement au maximum de 90 °C. Le chauffage et préférentiellement arrêté lorsque la teneur en azote basique est inférieure ou égale à 0,2 mmol.g⁻¹, comme mesuré par titrage à l'acide chlorhydrique 0,2N dans l'isopropanol ou toute autre méthode adaptée décrite en elle-même dans la littérature.

[48] Dans l'un des modes de réalisation, les composés préférés de formule (1A) sont ceux pour lesquels :

- R^1CO est choisi parmi un groupement acyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant entre 12 et 24, plus préférentiellement entre 14 et 24, et le plus préférentiellement entre 16 et 24 atomes de carbone, et
- R^2 est choisi dans le groupe constitué par un radical alkylène de formule $-(CH_2)_z-$, 5 dans lequel z représente un entier compris entre 1 et 10, préférentiellement entre 2 et 6, et le plus préférentiellement 4,
- R^4 est choisi parmi un groupement hydrocarbyle comportant entre 8 et 24 atomes de carbone, préférentiellement entre 12 et 24 atomes de carbone, et
- AO , n , p , t , R^5 et X sont tels que définis ci-avant.

10 [49] Selon un autre mode de réalisation, les composés préférés de formule (1) sont ceux où tous les nombres « t » sont égaux à 1, ou en d'autres termes, tous les atomes d'azote sont quaternarisés, tous les autres groupements variables et entiers étant tels que définis ci-avant.

15 [50] Selon un autre mode de réalisation, les composés préférés de formule (1) sont ceux où tous les nombres « t » sont égaux à 1, et R^5 est choisi parmi les groupements méthyle et éthyle, tous les autres groupements variables et entiers étant tels que définis ci-avant.

[51] Selon un autre mode de réalisation supplémentaire, les composés préférés de formule (1) sont ceux où tous les nombres « t » sont égaux à 1, R^5 est choisi parmi les groupements méthyle et éthyle, et X est choisi parmi les halogènes et les sulfates (par exemple les méthosulfates), tous les autres groupements variables et entiers étant tels que définis ci-avant.

20 [52] Selon un mode de réalisation supplémentaire, les composés préférés de formule (1) sont ceux où tous les nombres « n », indépendamment les uns des autres, sont choisis de façon identique ou différente entre 1 et 6, bornes incluses, p est compris entre 1 et 10, bornes incluses, et tous les autres groupements variables et entiers sont tels que définis ci-avant.

25 [53] Les produits pour utilisation en tant que collecteurs pour enrichissement de minerai selon l'invention, où tous les atomes d'azote dudit produit sont des atomes d'azote quaternaires, sont préférés.

[54] Dans un mode de réalisation spécifique de la présente invention, le rapport molaire entre l'acide gras, ou le mélange d'acides, de formule (I), définis ci-avant et l'amine grasse alkoxylée de formule (III) ci-avant, dans le mélange réactionnel est de façon adaptée compris entre 1:1,2 et 1:10, plus préférentiellement entre 1:1,5 et 1:5, encore plus préférentiellement entre 1:1,8 et 1:4 et le plus préférentiellement entre 1:2 et 1:3, et le rapport entre l'acide

dicarboxylique ou son dérivé de formule (II) comme défini ci-dessus et l'amine grasse alkoxylée (III) est de façon adaptée compris entre 1:0,7 et 1:5, plus préférentiellement entre 1:0,8 et 1:4, encore plus préférentiellement entre 1:1 et 1:3, toujours plus préférentiellement entre 1:1,2 et 1:2, et le plus préférentiellement entre 1:1,25 et 1:1,8.

5 [55] Dans un autre mode de réalisation spécifique de la présente invention, le rapport molaire entre l'acide gras, ou le mélange d'acides, de formule (I), définis ci-dessus et l'amine grasse alkoxylée de formule (III) ci-dessus, dans le mélange réactionnel est de façon adaptée compris entre 1:1,2 et 1:10, plus préférentiellement entre 1:1,5 et 1:5, encore plus préférentiellement entre 1:1,8 et 1:4 et le plus préférentiellement entre 1:2 et 1:3, et le rapport
10 entre l'acide dicarboxylique ou son dérivé de formule (II) comme défini ci-dessus et l'amine grasse alkoxylée (III) est de façon adaptée compris entre 1:1,3 et 1:5, plus préférentiellement entre 1:1,3 et 1:4, encore plus préférentiellement entre 1:1,3 et 1:3.

15 [56] Il a été découvert de façon surprenante que les produits pour utilisation en tant que collecteurs pour enrichissement de mineraux selon l'invention présentent une efficacité améliorée par rapport aux collecteurs décrits dans l'art antérieur. L'efficacité améliorée (ou supérieure) se manifeste par exemple par des rendements de flottation supérieure à dose égale ou des rendements de flottation égaux à dose inférieure.

20 [57] Les autres avantages liés à l'utilisation des produits pour utilisation en tant que collecteurs pour enrichissement de mineraux selon la présente invention se manifestent via la meilleure conservation de l'efficacité dans des conditions de flottation drastiques (telles qu'une valeur de pH de 10 ou plus) ou des températures de pulpe supérieures à l'ambiente (telles que des températures de 30 °C ou plus). L'un des exemples de condition standard de flottation se trouve dans l'exemple 5 de la demande de brevet international WO2011/147855, où le pH naturel de la pulpe est de 8,5, et la température est d'environ 20 °C pour
25 l'enrichissement de la calcite par flottation inverse. Dans la mesure où il n'y a généralement pas d'équipement de régulation du pH et de la température à l'échelle industrielle, il est particulièrement utile de disposer de collecteur robuste pouvant supporter les variations de pH de la pulpe (en fonction des caractéristiques du mineraux) et les augmentations de température pendant les étés chauds, sans perte d'efficacité.

30 [58] La présente invention concerne donc l'utilisation d'au moins un produit pouvant être obtenu par la condensation d'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), d'au moins un

acide dicarboxylique ou dérivé de celui-ci de formule (II) et d'au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III), ou de son composé partiellement ou totalement quaternarisé correspondant, ladite condensation étant éventuellement suivie d'une étape réactionnelle supplémentaire où tout ou partie des atomes d'azote est quaternarisé par réaction avec un agent 5 d'alkylation R^5X , où R^5 et X sont tels que définis ci-dessus, pour enrichissement par flottation directe ou inverse, préférentiellement inverse, d'une suspension aqueuse de minerais contenant des minéraux.

[59] Le collecteur pour utilisation selon la présente invention est efficace soit dans les processus de flottation directe, soit dans les processus de flottation inverse. Le collecteur tel 10 que défini ci-dessus pour utilisation selon la présente invention est particulièrement adapté à l'enrichissement de suspension aqueuse de minerais en utilisant un processus de flottation inverse.

[60] Le collecteur pour utilisation selon la présente invention peut être utilisé de façon concomitante, après ou avant un ou plusieurs autres collecteurs comme défini ci-dessus et/ou 15 agents collecteurs classiques décrits dans la littérature.

[61] Les exemples d'agents collecteurs classiques pouvant être utilisés selon la présente invention incluent sans y être limités les suivants : amines grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alkoxyrés, poly(alkylèneamines) grasses et leurs sels, par exemple poly(éthylèneamines), poly(propylèneamines) et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alkoxyrés, 20 amidopolyamines grasses, et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alkoxyrés, amidopoly(alkylèneamines) grasses, et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alkoxyrés, imidazolines grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alkoxyrés, acides N-(alkyle gras)-aminocarboxyliques et leurs sels, par exemple acides N-(alkyle gras)-aminopropioniques et leurs sels, alkylétheramines et alkylétherdiamines et leurs sels, composés d'ammonium 25 quaternaire, par exemple composés d'ammonium quaternaire gras, composés d'ammonium quaternaire de mono(alkyle gras), composés d'ammonium quaternaire de di(alkyle gras), tels que ceux décrits dans WO 2007/122148 A1, etc.

[62] Dans la présente invention, une « polyamine » est un composé comprenant deux groupements amine ou plus, les groupements amines étant éventuellement substitués, c'est-à- 30 dire que les deux groupements amine ou plus peuvent être identiques ou différents et être des groupements amine primaires, secondaires ou tertiaires.

[63] Les exemples spécifiques des agents collecteurs cationiques classiques pouvant être utilisés selon la présente invention incluent, sans y être limités, les suivants : chlorure de dicoco-diméthylammonium (N° CAS 61789-77-3), chlorure de coco-diméthylbenzylammonium (N° CAS 61789-71-7), chlorure de suif-diméthylbenzylammonium 5 (N° CAS 61789-75-1), (suif éthoxylé)-monoamine, diacétate de 1,3-propanediamine-N-suif (N° CAS 68911-78-4), N,N',N'-tri-hydroxy-éthyl-N-suif-propylènediamine (N° CAS 61790-85-0), N,N',N'-tri-hydroxyéthyl-N-oléyl-propylènediamine (N° CAS 103625-43-0), N,N',N'-tri-hydroxyéthyl-N-laurylpropylènediamine (N° CAS 25725-44-4), (alkyle gras)-imidazoline obtenue par condensation de diéthylènetriamine et d'acide gras oléique (N° CAS 162774-14-10 3), N,N',N'-tri-hydroxyéthyl-N-béhenyl-propylènediamine (N° CAS 91001-82-0), isodécyloxypropyl-1,3-diaminopropane (N° CAS 72162-46-0), méthylsulfate de N,N-di(suif-carboxyéthyl)-N-hydroxyéthyl-N-méthylammonium (N° CAS 91995-81-2), acide N-coco-β-aminopropionique (N° CAS 84812-94-2), acide N-lauryl-β-aminopropionique (N° CAS 1462-54-0), acide N-myristyl-β-aminopropionique (N° CAS 14960-08-8), leur sels d'addition avec 15 le ou les acides, sel de sodium d'acide N-lauryl-β-aminopropionique (N° CAS 3546-96-1), sel de triéthanolamine d'acide N-lauryl-β-aminopropionique (N° CAS 14171-00-7), sel de triéthanolamine d'acide N-myristyl-β-aminopropionique (N° CAS 61791-98-8), ainsi que les mélanges de deux ou plus des composés ci-dessus, en toutes proportions, etc.

[64] Dans le contexte de la présente invention, les « étheramines » et les « étherdiamines » 20 sont des composés comprenant au moins un groupement éther et respectivement un groupement terminal NH₂ et un groupement terminal NH₂ ainsi qu'un autre groupement amine primaire, secondaire ou tertiaire.

[65] Les autres exemples de connecteurs classiques incluent les agents collecteurs anioniques, et parmi eux, au titre d'exemples non limitants, les suivants : acides gras carboxyliques et leurs 25 dérivés, acide gras sulfonés et leurs dérivés, esters d'acide phosphorique et leurs dérivés, dérivés alkoxyliés typiques de ceux-ci, tels que les composés connus sous la marque Melioran® commercialisés par CECA S.A., et plus spécifiquement Melioran® P312.

[66] Le collecteur pour utilisation selon la présente invention pour enrichissement par flottation de suspensions aqueuses de minerai, peut être constitué d'un ou de plusieurs 30 composés comme défini ci-dessus, seuls ou combiné à un ou plusieurs autres collecteurs

comme décrit ci-avant dans la présente invention. De plus, de tels composés peuvent être en outre formulés avec n'importe quel adjuvant classique décrit dans le domaine de la flottation.

[67] Les exemples non limitants de tels adjuvants incluent les suivants : agent d'ajustement du pH, tels que le carbonate de sodium ou de potassium et l'hydroxyde de sodium ou de potassium, les acides phosphoriques, l'acide sulfurique et l'acide fluosilicique ; solvants (eau, solvants organiques et leurs mélanges) ; dépresseurs, tels qu'amidon, quebracho, tannine, dextrine et gomme de guar, et polyélectrolytes, tels que polyphosphates et verre soluble, qui présentent un effet dispersant, souvent combiné à un effet dépresseur. Les autres adjuvants classiques peuvent être choisis parmi les suivants : hydrocarbures (diverses fractions d'hydrocarbures), agents écumants (agents moussants), tels que méthylisobutylcarbinol, triéthoxybutane, huile de pin, terpinéol et polyoxyde de propylène et ses éthers d'alkyle, parmi lesquels méthylisobutylcarbinol, triéthoxybutane, huile de pin, terpinéol, constituent des agents écumants préférés. Au titre d'exemples non limitants, les adjuvants classiques préférés sont généralement des agents écumants, parmi lesquels le terpinéol est le plus couramment utilisé.

[68] L'utilisation de la présente invention est particulièrement efficace dans l'enrichissement de tous types de minéraux contenant des impuretés, et plus précisément dans l'enrichissement des carbonates (carbonate de calcium et/ou de magnésium), minéraux de phosphate et de fer, l'enrichissement des carbonates de calcium étant particulièrement préféré.

[69] L'utilisation selon la présente invention est particulièrement adaptée à l'enrichissement de tous types de carbonates de calcium (naturels ou broyés), tels que calcaire, craie, marbre, calcite, matériaux contenant du carbonate de calcium (teneur minimale de 70 % en CaCO₃), métaux alcalino-terreux contenant des carbonates de calcium (par exemple carbonate de calcium et de sodium ou gaylussite), carbonates de magnésium (par exemple carbonate de magnésium contenant des carbonates de calcium, tels que dolomite), carbonates de beryllium, carbonates de strontium, carbonates de baryum, carbonates de radium, ainsi que leurs mélanges.

[70] Dans le contexte de la présente invention, « carbonate de calcium naturel » désigne un carbonate de calcium (calcite) obtenu à partir de sources naturelles, telles que marbre, calcaire ou craie. Dans le contexte de la présente invention, « carbonate de calcium broyé » ou GCC (ground calcium carbonate) désigne un carbonate de calcium naturel qui est transformé via un

traitement humide et/ou sec tel que broyage, criblage et/ou fractionnement, par exemple dans un cyclone ou un classificateur.

[71] Les autres minéraux pouvant être efficacement enrichis en utilisant les collecteurs selon la présente invention incluent les suivants : wollastonite, barite, oxydes de titane (par exemple rutile, anatase, brookite), kaolin, argiles kaolinitiques (argiles blanches ductiles principalement composées de kaolinite), argiles kaolinitiques calcinées, montmorillonite, sépiolite, talc, terres de diatomées, oxydes d'aluminium (par exemple $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), oxydes d'aluminium contenant d'autres éléments, tels que sodium (par exemple diaoyudaite), ainsi que tous les autres oxydes, sulfates et sulfures, tels que les oxyde de zinc, dioxydes de zirconium, dioxyde d'étain, carbonate de plomb, sulfate de baryum, et sulfure de zinc, incluant des mélanges de deux ou plus des précédents en toutes proportions.

[72] Les minéraux susmentionnés sont souvent définis comme étant des « pigments blancs ». Dans le contexte de la présente invention, un pigment blanc est un pigment de couleur blanche. La couleur blanche des pigments blancs est basée de façon prédominante sur l'absorption lumineuse relativement faible combinée à une diffusion non sélective de la lumière visible au niveau des pigments. Les pigments blancs de la présente invention sont des pigments blancs inorganiques qui peuvent être obtenus par voie naturelle ou synthétique.

[73] Les collecteurs pour utilisation selon la présente invention sont également efficaces dans la flottation directe ou inverse par écumage de « pigments non blancs » (par opposition aux pigments blancs répertoriés ci-dessus). Les pigments non blancs incluent, sans y être cependant limités, des minéraux choisis parmi les phosphates, le chlorure de potassium, les minéraux contenant des métaux, où « métaux » désigne par exemple le fer, le platine, l'aluminium, le nickel, le cuivre, etc.

[74] Les minéraux qui sont efficacement éliminés, ou au moins dont la teneur dans les minéraux est significativement réduite par flottation, peuvent être de n'importe quel type connu de l'homme du métier, et préférentiellement à la condition qu'ils soient chargés négativement au pH de mise en œuvre de la flottation. De façon générale, lesdits minéraux incluent sans y être limités les suivants : graphite insoluble, sulfures de fer (par exemple pyrite, marcasite, magnétopyrite, pyrrhotite, mackinawite), oxydes de fer (par exemple wustite, magnétite), hydroxydes de fer et oxyhydroxydes de fer (par exemple bernalite, goethite, lépidocrocite, feroxyhyte, ferrihydrite, schwertmannite, akaganéite), silice, silicates (néosilicates,

sorosilicates, cyclosilicates, inosilicates, phyllosilicates, tectosilicates et/ou silicates amorphes, tels que zircone, willémite, olivine, mullite, forstérite, aluminosilicates, fayalite, ilavite, gehlénite, épidote, kornérupine, bénitonite, beryl, tourmaline, enstatite, wollastonite, rhodénite, diopside, amphibolite, grunérite, cummingtonite, actinolithe, hornblende, talc,

5 kaolin, argile kaolinitique, argile kaolinitique calcinée, halloysite, dickite, vermiculite, nontronite, sepiolite ou montmorillonite, miéraux de mica, biotite, muscovite, phlogopite, lépidolite ou glauconite, clinochlore, quartz, tridymite, cristobalite, minéraux de feldspath, terre de diatomées ou opale), mica, argiles, potasse (chlorure de potassium), etc., ainsi que leurs mélanges. De façon préférentielle, les minéraux qui sont éliminés efficacement, ou au

10 moins dont la teneur dans les minéraux est significativement réduite, par flottation directe ou inverse, préférentiellement inverse, par écumage des minéraux, incluent les silicates, préférentiellement les minéraux de quartz, tels que quartz, tridymite et/ou cristobalite, ainsi que les mélange de quartz et d'un ou de plusieurs silicates supplémentaires, encore plus préférentiellement le quartz seul.

15 [75] L'utilisation de la présente invention est particulièrement bien adaptée à l'enrichissement des carbonates de calcium, et typiquement, les minéraux (impuretés) qui sont efficacement éliminés comprennent les silicates, préférentiellement le quartz.

[76] La teneur totale en l'eau au moins un produit pouvant être obtenu par la condensation d'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), d'eau au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de 20 celui-ci de formule (II) et d'eau au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III), ou de son composé partiellement ou totalement quaternarisé correspondant, ladite condensation étant éventuellement suivie d'une étape réactionnelle supplémentaire où tout ou partie des atomes d'azote est quaternarisé par réaction avec un agent d'alkylation R^5X , où R^5 et X sont tels que définis ci-dessus, pour utilisation dans le procédé d'enrichissement par flottation d'une 25 suspension aqueuse de minéraux selon la présente invention, peut varier dans un large éventail en fonction de la nature des minéraux à purifier et de la nature et de la quantité des impuretés qu'ils contiennent.

[77] De façon générale, la quantité totale d'un tel produit ajouté au processus de flottation est comprise entre 1 ppm et 5000 ppm, préférentiellement entre 10 ppm et 5000 ppm, 30 préférentiellement entre 20 ppm et 2000 ppm, plus préférentiellement entre 30 ppm et 1000

ppm, et le plus préférentiellement entre 50 ppm et 800 ppm en masse par rapport à la quantité de minerais à enrichir.

[78] Selon un autre aspect, la présente invention concerne une pulpe de flottation comprenant de l'eau, un minerai broyé contenant des impuretés de silicates et au moins un produit pouvant être obtenu par la condensation de l'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), de l'au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de celui-ci de formule (II) et de l'au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III), ou de son composé partiellement ou totalement quaternarisé correspondant, ladite condensation étant éventuellement suivie d'une étape réactionnelle supplémentaire où tout ou partie des atomes d'azote est quaternarisé par réaction avec un agent d'alkylation R^5X , où R^5 et X sont tels que définis ci-avant.

[79] Selon un mode de réalisation préféré, la pulpe de flottation selon l'invention comprend au moins l'une des caractéristiques suivantes, préférentiellement les deux :

- une proportion massique de solides dans la pulpe comprise entre 5 % en masse et 80 % en masse, préférentiellement entre 10 % en masse et 70 % en masse et plus préférentiellement entre 20 % en masse et 60 % en masse, le plus préférentiellement entre 25 % en masse et 55 % en masse ;

- une teneur en collecteur comprise entre 0,001 % en masse et 0,5 % en masse, préférentiellement entre 0,002 % en masse et 0,2 % en masse, et plus préférentiellement entre 0,003 % en masse et 0,1 % en masse, et le plus préférentiellement entre 0,005 % en masse et 0,08 % en masse par rapport à la proportion massique de solides de la pulpe.

[80] Selon un autre aspect supplémentaire, la présente invention concerne les boues de minerai issues du processus d'enrichissement de minerai. Plus particulièrement, la présente invention concerne des boues de minerai comprenant des impuretés flottées, préférentiellement des silicates, et au moins un produit pouvant être obtenu par la condensation d'au moins un acide gras ou dérivé de formule (I), de l'au moins un acide dicarboxylique ou dérivé de celui-ci de formule (II) et de l'au moins une amine grasse alkoxylée de formule (III), ou de son composé partiellement ou totalement quaternarisé correspondant, ladite condensation étant éventuellement suivie d'une étape réactionnelle supplémentaire où tout ou partie des atomes d'azote est quaternarisé par réaction avec un agent d'alkylation R^5X , où R^5 et X sont tels que définis ci-avant.

[81] Selon un aspect préféré, la présente invention concerne des boues de minerai comprenant entre 50 % en masse et 99,995 % en masse, et préférentiellement entre 80 % en masse et 99,9 % en masse d'impuretés flottées, et entre 0,005 % en masse et 35 % en masse, préférentiellement entre 0,05 % en masse et 5 % en masse, d'au moins un collecteur comme 5 défini ci-avant, par rapport à la masse totale des boues de minerai séchées. Les boues de minerai séchées sont obtenues après séchage à l'étuve à 90 °C, pendant 16 heures, à pression atmosphérique.

[82] La présente invention va à présent être détaillée par le biais des exemples suivants, qui ne sont fournis qu'à titre d'illustration et sans intention de limiter l'étendue de la protection 10 souhaitée telle qu'elle est définie par les revendications attenantes. Dans la totalité de la description, des exemples et les revendications, toutes les plages de valeurs doivent être entendues « bornes comprises » (c'est-à-dire que les bornes sont incluses dans lesdites plages), à moins que le contraire ne soit spécifiquement indiqué.

15 **Méthode de mesure de l'indice d'acide :**

[83] Dans tous les exemples suivants, l'indice d'acide ou AV (*acid value*) est mesuré par titrage potentiométrique en utilisant une solution d'hydroxyde de potassium en tant que réactif et de l'isopropanol en tant que solvant.

Dans un bécher de 250 mL, environ 10 g d'échantillon à analyser sont pesés avec 20 précision (Sw, précision au milligramme) et 70 mL d'isopropanol sont ajoutés. Le mélange est agité et légèrement chauffé si nécessaire pour obtenir un échantillon homogène. L'électrode de référence en verre combinée du dispositif de titrage est introduite dans la solution, qui est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. Le titrage acidobasique de l'échantillon est mis en œuvre en utilisant une solution 25 d'hydroxyde de potassium (KOH) aqueuse 0,1N et l'évolution du pH est enregistrée sur le dispositif de titrage. Le point d'équivalence est déterminé par une méthode graphique connue de l'homme du métier, et le volume (V_{KOH} , en mL) de solution d'hydroxyde de potassium utilisé pour atteindre ce point est déterminé. L'indice d'acide (AV) est ensuite obtenu par le biais du calcul suivant :

30
$$AV = \frac{[\text{Normalité de la solution de KOH (mol/L)}] \times 56,1 \times V_{KOH}}{Sw}$$

Exemple 1 : Synthèse d'un collecteur A (selon l'invention)

[84] Dans un ballon de 4 L sont introduits 283,5 g d'acide gras de suif hydrogéné et 0,2 g d'une solution aqueuse 50 % en masse d'acide hypophosphoreux.

5 **[85]** Le mélange est chauffé jusqu'à 80 °C avec barbotage d'azote. Le barbotage est arrêté et 109,5 g d'acide adipique sont ensuite introduits sous agitation.

[86] Après 15 minutes, 936 g de coco-amine éthoxylée (5OE) commercialisée par CECA S.A. sous la marque Noramox® C5 sont introduits sur 1 heure tout en augmentant la température jusqu'à 120 °C.

10 **[87]** Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 260 °C, et la température est maintenue jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'acide soit consommée (indice d'acide < 5). Le système est refroidi pour récupérer le produit de type esteramine recherché.

15 **[88]** Dans une deuxième étape, dans un ballon de 2 L sont introduits 1035 g de produit de type esteramine obtenu dans l'étape précédente et 218 g d'isopropanol. Le mélange est chauffé jusqu'à 65 °C avec barbotage d'azote. Le barbotage est arrêté et 203,4 g de DMS (sulfate de diméthyle) sont lentement introduits sur 1 heure. La température est laissée à remonter jusqu'à 75 °C. Le mélange est maintenu à cette température pendant 2 h 30 avant d'être refroidi, et le produit est ensuite récupéré.

20 **Exemple 2 : Synthèse d'un collecteur B (selon l'invention)**

[89] Dans un ballon de 4 L sont introduits 567 g d'acide gras de suif hydrogéné et 0,3 g d'une solution aqueuse 50 % en masse d'acide hypophosphoreux. Le mélange est chauffé jusqu'à 80 °C sous barbotage d'azote et 219 g d'acide adipique sont introduits.

25 **[90]** Après 15 minutes, 1872 g de coco-amine éthoxylée (5OE) commercialisée par CECA S.A. sous la marque Noramox® C5 sont introduits sur 1 heure tout en augmentant la température jusqu'à 120 °C. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 160 °C et la pression du récipient est progressivement diminuée jusqu'à atteindre 50 mm Hg (6,67 kPa).

30 **[91]** Cette température et cette pression faible sont maintenues pendant 1 heure, puis la température est augmentée jusqu'à 190 °C jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'acide soit consommée (indice d'acide < 5). Le système est refroidi pour récupérer le produit de type esteramine recherché.

[92] Dans une deuxième étape, dans un réacteur en verre de 6 L sont introduits 2000 g de produit de type esteramine obtenu dans l'étape précédente et 300 g d'isopropanol. Du chlorure de méthyle est introduit jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne 290 kPa. La température est maintenue à 80-85 °C jusqu'à réaction totale.

5 [93] Une réaction totale est obtenue lorsque la quantité totale d'azote basique est inférieure ou égale à 0,2 mmol.g⁻¹, comme mesuré par titrage à l'acide chlorhydrique 0,2N dans l'isopropanol. Le réacteur est laissé à refroidir jusqu'à 65 °C, et la pression est laissée à revenir à la pression atmosphérique. Le barbotage d'azote du mélange est maintenu pendant 2 heures avant de récupérer le produit recherché.

10

Exemple 3 : Synthèse d'un collecteur C (selon l'invention)

[94] Dans un ballon de 4 L sont introduits 567 g d'acide gras de suif hydrogéné et 0,3 g d'une solution aqueuse 50 % en masse d'acide hypophosphoreux. Le mélange est chauffé jusqu'à 80 °C sous barbotage d'azote et 177,2 g d'acide succinique sont ensuite introduits.

15 Après 15 minutes, 1872 g de coco-amine éthoxylée (SOE) commercialisée par CECA S.A. sous la marque Noramox® C5 sont introduits à un temps de 1 heure tout en augmentant la température jusqu'à 120 °C. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 160 °C et la pression du récipient est progressivement diminuée jusqu'à atteindre 50 mm Hg (6,67 kPa).

20 [95] Cette température et cette pression faible sont maintenues pendant 1 heure, puis la température est augmentée jusqu'à 190 °C jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'acide soit consommée (indice d'acide < 5). Le système est refroidi pour récupérer le produit de type esteramine recherché.

25 [96] Dans une deuxième étape, dans un réacteur en verre de 6 L sont introduits 2011 g de produit de type esteramine obtenu dans l'étape précédente et 306,3 g d'isopropanol. Du chlorure de méthyle est introduit jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne 290 kPa. La température est maintenue à 80-85 °C jusqu'à réaction totale.

30 [97] Une réaction totale est obtenue lorsque la quantité totale d'azote basique est inférieure ou égale à 0,2 mmol.g⁻¹, comme mesuré par titrage à l'acide chlorhydrique 0,2N dans l'isopropanol. Le réacteur est laissé à refroidir jusqu'à 65 °C, et la pression est laissée à revenir à la pression atmosphérique. Le barbotage d'azote du mélange est maintenu pendant 2 heures avant de récupérer le produit recherché.

Exemple 4 : Synthèse d'un collecteur D (selon l'invention)

- [98] Dans un ballon de 4 L sont introduits 567 g d'acide gras de suif hydrogéné et 0,3 g d'une solution aqueuse 50 % en masse d'acide hypophosphoreux. Le mélange est chauffé 5 jusqu'à 80 °C sous barbotage d'azote et 219 g d'acide adipique sont introduits.
- [99] Après 15 minutes, 2034,3 g d'amine de suif éthoxylée (SOE) commercialisée par CECA S.A. sous la marque Noramox® S5 sont introduits sur 1 heure tout en augmentant la température jusqu'à 120 °C. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 160 °C et la pression du récipient est progressivement diminuée jusqu'à atteindre 50 mm Hg (6,67 kPa).
- 10 [100] Cette température et cette pression faible sont maintenues pendant 1 heure, puis la température est augmentée jusqu'à 190 °C jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'acide soit consommée (indice d'acide < 5). Le système est refroidi pour récupérer le produit de type esteramine recherché.
- 15 [101] Dans une deuxième étape, dans un réacteur en verre de 6 L sont introduits 2005,3 g de produit de type esteramine obtenu dans l'étape précédente et 301 g d'isopropanol. Du chlorure de méthyle est introduit jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne 290 kPa. La température est maintenue à 80-85 °C jusqu'à réaction totale.
- 20 [102] Une réaction totale est obtenue lorsque la quantité totale d'azote basique est inférieure ou égale à 0,2 mmol.g⁻¹, comme mesuré par titrage à l'acide chlorhydrique 0,2N dans l'isopropanol. Le réacteur est laissé à refroidir jusqu'à 65 °C, et la pression est laissée à revenir à la pression atmosphérique. Le barbotage d'azote du mélange est maintenu pendant 2 heures avant de récupérer le produit recherché.

Exemple 5 : Synthèse d'un collecteur E (selon l'invention)

- 25 [103] Dans un ballon de 4 L sont introduits 550,5 g d'acide gras de suif hydrogéné et 0,3 g d'une solution aqueuse 50 % en masse d'acide hypophosphoreux. Le mélange est chauffé jusqu'à 80 °C sous barbotage d'azote et 438 g d'acide adipique sont ensuite introduits. Après 15 minutes, 220,3 g de coco-amine éthoxylée (SOE) commercialisée par CECA S.A. sous la marque Noramox® C5 sont introduits sur 1 heure tout en augmentant la température jusqu'à 30 120 °C.

- [104] Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 160 °C et la pression du récipient est progressivement diminuée jusqu'à atteindre 50 mm Hg (6,67 kPa). Cette température et cette pression faible sont maintenues pendant 1 heure, puis la température est augmentée jusqu'à 190 °C jusqu'à ce que la quasi-totalité de l'acide soit consommée (indice d'acide < 5). Le système est refroidi pour récupérer le produit de type esteramine recherché.
- [105] Dans une deuxième étape, dans un réacteur en verre de 6 L sont introduits 2001 g de produit de type esteramine obtenu dans l'étape précédente et 301 g d'isopropanol. Du chlorure de méthyle est introduit jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne 290 kPa. La température est maintenue à 80-85 °C jusqu'à réaction totale.
- 10 [106] Une réaction totale est obtenue lorsque la quantité totale d'azote basique est inférieure ou égale à 0,2 mmol.g⁻¹, comme mesuré par titrage à l'acide chlorhydrique 0,2N dans l'isopropanol. Le réacteur est laissé à refroidir jusqu'à 65 °C, et la pression est laissée à revenir à la pression atmosphérique. Le barbotage d'azote du mélange est maintenu pendant 2 heures avant de récupérer le produit recherché.

15

Exemple 6 : Synthèse de l'esterquat FC selon l'exemple 2 de WO 2011/147855

(exemple comparatif)

- [107] Alfol® C16 (378,4 g), de l'acide adipique (461,2 g) et de la méthyldiéthanolamine (285,8 g) sont introduits dans un ballon, équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une enveloppe chauffante, d'une entrée d'azote et d'un agitateur mécanique. La température du mélange réactionnel augmente progressivement jusqu'à 160 °C, et l'eau produite pendant la réaction est éliminée par distillation. La distillation de l'eau démarre à 154 °C et se poursuit pendant 1,5 heure à 164 °C-175 °C, sous pression atmosphérique. Un vide de 6,67 kPa (50 mm Hg) est ensuite appliqué dans le récipient, et la distillation est poursuivie pendant 5 heures supplémentaires. La progression de la réaction est évaluée par détermination de l'indice d'acide.

- [108] Pour la réaction de quaternarisation, 2125 g de produit de type esteramine obtenu dans l'étape précédente et 534 g d'isopropanol sont introduits dans un réacteur en verre de 6 L. Du chlorure de méthyle est ensuite introduit jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne 290 kPa. La température est maintenue à 80-85 °C jusqu'à réaction totale.

[109] Une réaction totale est obtenue lorsque la quantité totale d'azote basique est inférieure ou égale à 0,2 mmol.g⁻¹, comme mesuré par titrage à l'acide chlorhydrique 0,2N dans l'isopropanol. Après refroidissement du réacteur jusqu'à 65 °C et retour de la pression à la pression atmosphérique, de l'azote est mis à barboter dans le mélange pendant 2 heures avant 5 récupération du produit.

**Exemple 7 : Synthèse de l'esterquat GC selon l'exemple M1 de WO 2008/089906
(exemple comparatif)**

[110] 567 g (2,1 moles) d'acide gras d'huile de palme partiellement hydrogénée, 219 g (1,5 mole) d'acide adipique et 0,3 g d'acide hypophosphorique sont introduits dans un réacteur agité avant chauffage jusqu'à 70 °C sous pression réduite de 2 kPa. De la triéthanolamine (447 g ; 3 moles) est ensuite ajoutée au goutte-à-goutte par portion et, dans le même temps, la température est augmentée jusqu'à 120 °C. Après ajout, le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 160 °C, la pression est réduite jusqu'à 6,67 kPa (50 mm Hg) et le mélange est agité 15 dans ces conditions pendant 2,5 heures, jusqu'à ce que l'indice d'acide chute en dessous de 5 mg de KOH.g⁻¹. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à 60 °C, le vide est rompu par introduction d'azote, et 0,6 g de peroxyde hydrogène est ajouté sous forme d'une solution aqueuse à 30 % en masse.

[111] Pour l'étape de quaternarisation, l'ester résultant est dissous dans 376 g d'isopropanol, 20 puis 357 g (2,83 moles) de sulfates de diméthyle sont ajoutés à la solution résultante sur une durée de 1 heure à un débit tel que la température ne passe pas au-dessus de 65 °C.

[112] Après addition, le mélange est agité pendant 2,5 heures supplémentaires, la teneur totale en azote étant régulièrement vérifiée par échantillonnage. La réaction est terminée lorsqu'une teneur totale en azote constante est atteinte. Un produit de teneur en solide de 80 % 25 en masse est obtenu.

Exemple 8 : Enrichissement de mineraï de carbonate de calcium

[113] Les essais de flottation sont mis en œuvre dans une cuvette en plastique de 2,8 L avec la cuve de flottation de laboratoire de Outotec.

[114] 800 g de mineraï de carbonate de calcium contenant 3,3 % en masse d'impuretés sont 30 mélangés à 2,4 L d'eau dans la cuvette en plastique de la cuve de flottation. La vitesse

d'agitation de la turbine est paramétrée sur 1200 rpm pour s'assurer d'une suspension totale du minerai dans la cuve.

[115] L'enrichissement final est obtenu dans une procédure en deux étapes consécutives de flottation dans la même cuve. La première étape dure 8 minutes et la deuxième étape dure 14

5 minutes.

[116] Avant chaque étape, la suspension est conditionnée pendant 2 minutes avec le collecteur avant introduction d'air dans la cuve. Le débit d'air est paramtré sur 2 L.min⁻¹. Pendant l'expérience de flottation, l'écume est régulièrement retirée à l'aide d'une spatule en plastique et collectée pour analyse.

10 [117] L'échantillon de carbonate purifié est filtré, pesé après séchage, puis analysé. L'attaque à l'acide chlorhydrique est suivie d'un deuxième séchage et d'une pesée pour mesurer la quantité de composés insolubles en milieu acide (silicates restants). L'attaque à HCl a pour objectif d'obtenir une dissolution totale du carbonate de calcium par une dissolution adaptée par une solution concentrée d'acide chlorhydrique (typiquement 10 % en masse dans l'eau).

15 Les minéraux restants qui ne sont pas dissous correspondent aux silicates (impuretés).

[118] L'écume est également rincée et filtrée. Elle est ensuite séchée, pesée, soumise à une attaque à HCl, séchée et pesée à nouveau pour déduire la quantité d'impuretés et les pertes en carbonate de calcium.

20 [119] Les résultats sont exprimés en pureté du minerai de calcite après traitement et perte de minerai pendant le traitement. L'objectif est une pureté aussi élevée que possible avec des pertes aussi faibles que possible. Les résultats sont considérés comme acceptables si la pureté dépasse 99,85 % en masse et les pertes sont inférieures à 5 % en masse.

25 [120] Pour obtenir des données de comparaison plus significatives, tous les collecteurs sont dilués à l'isopropanol pour obtenir une teneur en isopropanol de 30 % en masse (comme déterminé par analyse par chromatographie en phase gazeuse) avant d'être utilisés dans l'essai.

[121] Les résultats de l'enrichissement du minerai de calcite par les collecteurs A, B, C, D et E selon l'invention (Exemples 1 à 5) sont présentés dans le Tableau 1 ci-après :

-- Tableau 1 --

<i>Collecteur</i>	<i>Dose (ppm) (1re étape/ 2e étape)</i>	<i>Pureté de calcite après traitement (%) massiques)</i>	<i>Pertes de calcite (% massiques)</i>
A	500 + 250	99,97	2,8
B	450 + 150	99,96	3,1
C	450 + 150	99,93	3,4
D	450 + 150	99,85	1,9
E	450 + 150	99,99	2,9

Exemple 9 : Flottation de carbonate de calcium en conditions drastiques

[122] Les essais de flottation sont mis en œuvre dans la cuve de flottation de laboratoire de

5 Outotec.

[123] 800 g de mineraï de carbonate de calcium contenant 2,2 % en masse d'impuretés (insolubles dans HCl) sont mélangés à 2,4 L d'eau dans la cuvette en plastique de la cuve de flottation. La vitesse d'agitation de la turbine est paramétrée sur 1200 rpm pour s'assurer d'une suspension totale du mineraï dans la cuve.

10 **[124]** L'essai de flottation standard est mis en œuvre au pH naturel de la pulpe (pH = 8,9) et une température d'eau du robinet de 19 °C. Lorsque les essais de flottation sont mis en œuvre dans des conditions dites drastiques, le pH de la suspension est porté à 10 en utilisant de l'hydroxyde de calcium, et l'eau est chauffée jusqu'à 30 °C.

15 **[125]** L'enrichissement final est obtenu dans une procédure en deux étapes consécutives de flottation dans la même cuve. La première étape dure 8 minutes et la deuxième étape dure 14 minutes. Avant chaque étape, la suspension est conditionnée pendant 2 minutes avec le collecteur avant introduction d'air dans la cuve. Le débit d'air est paramétré sur 2 L.min⁻¹.

20 **[126]** Pendant l'expérience de flottation, l'écume est régulièrement retirée à l'aide d'une spatule en plastique et collectée pour analyse. L'échantillon de carbonate purifié est filtré, pesé après séchage, puis analysé. L'attaque à l'acide chlorhydrique est suivie d'un deuxième séchage et d'une pesée pour mesurer la quantité de composés insolubles en milieu acide (silicates restants). L'attaque à HCl a pour objectif d'obtenir une dissolution totale du carbonate de calcium par une dissolution adaptée par une solution concentrée d'acide

chlorhydrique (typiquement 10 % en masse dans l'eau). Les minéraux restants qui ne sont pas dissous correspondent aux silicates (impuretés).

[127] L'écume est également rincée et filtrée. Elle est ensuite séchée, pesée, soumise à une attaque à HCl, séchée et pesée à nouveau pour déduire la quantité d'impuretés et les pertes en 5 carbonate de calcium.

[128] Pour obtenir des données de comparaison plus significatives, tous les collecteurs sont dilués à l'isopropanol pour obtenir une teneur en isopropanol de 30 % en masse (comme déterminé par analyse par chromatographie en phase gazeuse) avant d'être utilisés dans l'essai.

[129] Les résultats sont exprimés sous la forme des impuretés éliminées pendant le 10 traitement et de pertes de minerai pendant le traitement. L'objectif est bien entendu d'obtenir une élimination des impuretés aussi importante que possible avec des pertes aussi faibles que possible, mais les résultats sont considérés comme acceptables si l'élimination dépasse 93,2 % en masse et les pertes sont inférieures à 5 % en masse.

[130] Les résultats de l'enrichissement du minerai de calcite dans des conditions normales et 15 drastiques avec le collecteur B selon l'invention (Exemples 2) et les collecteurs comparatifs FC et GC (Exemples 6 et 7) sont présentés dans le Tableau 2 ci-après :

-- Tableau 2 --

		<i>Conditions standard</i>		<i>Conditions drastiques</i>	
<i>Collecteur</i>	<i>Dose (ppm) (1re étape/ 2e étape)</i>	<i>Impuretés éliminées (%) massiques)</i>	<i>Pertes de calcite (%) massiques)</i>	<i>Impuretés éliminées (%) massiques)</i>	<i>Pertes de calcite (%) massiques)</i>
B	420 + 150 ppm	98,2	3,1	96,5	2,4
FC	500 + 250 ppm	94,3	4,0	67,6	1,4
GC	500 + 250 ppm	94,9	3,2	86,4	1,9

[131] Il a été remarqué que, pour obtenir le niveau d'élimination des impuretés souhaité dans 20 les conditions standard, les collecteurs selon l'art antérieur exigent une dose supérieure de 25 % à celle du collecteur selon l'invention. En dépit de cette dose supplémentaire, l'élimination des impuretés chute rapidement dans les conditions drastiques pour les collecteurs de l'art antérieur, tandis que les collecteurs pour utilisation selon la présente invention maintiennent leur activité à un niveau plus qu'acceptable.

Exemple 10 : Collecteur cationique pour enrichissement de mineraï de phosphate

[132] Un échantillon de mineraï de phosphate contenant des impuretés de silice est traité par flottation inverse par écumage. L'essai de flottation est mis en œuvre dans la cuve de

5 flottation de laboratoire fournie par la société Outotec.

[133] 340 g de mineraï de phosphate broyé de granulométrie comprise entre 30 µm et 300 µm sont mélangés à 2,5 L d'eau dans la cuvette en plastique de la cuve de flottation. La vitesse d'agitation de la turbine est paramétrée sur 1500 rpm pour s'assurer d'une suspension totale du mineraï dans la cuve.

10 [134] 0,34 g d'acide phosphorique (qualité 85 %) est ajouté à la suspension, et l'agitation est poursuivie pendant 3 minutes. 0,17 g d'un collecteur de carbonate commercialisé par CECA S.A. sous la marque Melioran® P312 est ensuite ajouté à la suspension, et l'agitation est maintenue pendant 2 minutes supplémentaires avant démarrage de l'injection d'air. Le débit d'air est paramtré sur 3 L.min⁻¹ et l'écume est récupérée manuellement pendant 2 minutes
15 avant arrêt de l'injection d'air.

[135] 10,2 g de collecteur cationique B (exemple 2) sont ensuite ajoutés à la suspension et laissés sous agitation pendant 2 minutes avant redémarrage de l'injection d'air. L'écume est collectée manuellement. L'essai est arrêté après 4 minutes de collecte d'écume.

20 [136] Le mineraï restant dans la cuve est ensuite filtré avant d'être séché à l'étuve pendant une nuit. Le mineraï séché est pesé pour déterminer la quantité récupérée, et un échantillon est envoyé pour analyse afin de déterminer précisément la composition après traitement.

[137] Avant enrichissement par flottation inverse par écumage, le mineraï (de type fluoroapatite) contient 43 % en masse de calcite et 17 % en masse de quartz. La teneur en P₂O₅ n'est que de 13,8 % en masse. L'essai concerne uniquement l'élimination du quartz et une efficacité 25 supérieure à 80 % est considérée comme satisfaisante. Les résultats complets sont néanmoins présentés pour démontrer la compatibilité totale du procédé dans son ensemble et l'obtention d'un enrichissement de P₂O₅ jusqu'à environ 30 % en masse, ce qui constitue un objectif standard pour l'enrichissement des minérais de phosphate.

[138] Les résultats pour le collecteur B sont fournis dans le Tableau 3 ci-après.

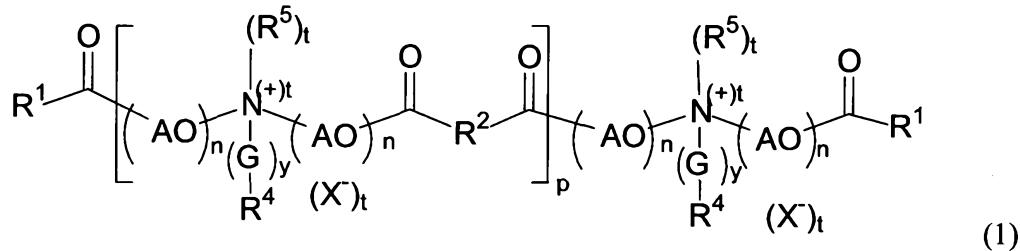
-- Tableau 3 --

<i>Collecteur</i>	<i>Récupération de silicate massiques (%)</i>	<i>Récupération de calcite massiques (%)</i>	<i>Teneur en P_2O_5 après traitement (% massiques)</i>
B	83,0	87,2	30,2

Revendications

5

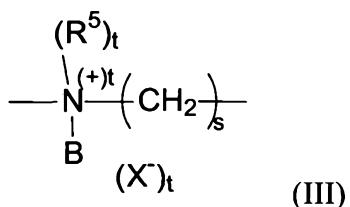
1. Utilisation pour enrichissement de minéral d'au moins un composé de formule générale (1) :



où :

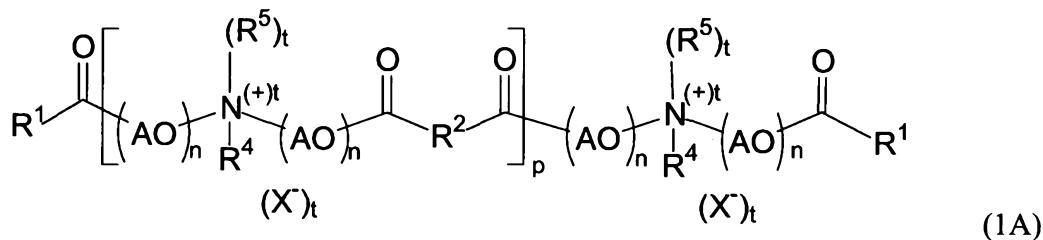
- 10 - R^1CO représente un groupement acyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant entre 8 et 24, préférentiellement entre 12 et 24, plus préférentiellement entre 14 et 24, et le plus préférentiellement entre 16 et 24 atomes de carbone,
- R^2 est choisi dans le groupe constitué par une liaison directe, un radical alkylène de formule $-(CH_2)_z-$, dans lequel z représente un entier compris entre 1 et 10, préférentiellement entre 2 et 6, et le plus préférentiellement 4, un radical alkylène substitué où ledit radical alkylène est substitué par 1 ou 2 groupements $-OH$, un groupement cycloalkylène, cycloalcénylène ou arylène,
- R^4 est choisi parmi un groupement hydrocarbyle comportant 8 à 24 atomes de carbone, préférentiellement 12 à 24 atomes de carbone et un groupement de formule $R^6-O-(A'O)_w-T-$,
- 20 où R^6 représente un groupement hydrocarbyle comportant 8 à 24 atomes de carbone, préférentiellement 12 à 24 atomes de carbone, w représente un entier compris entre 0 et 20, préférentiellement entre 0 et 10 et plus préférentiellement entre 0 et 3, $A'O$ représente un groupement alkylèneoxy comportant 2 à 4 atomes de carbone ; T représente un groupement alkylène comportant entre 1 et 6 atomes de carbone, préférentiellement entre 1 et 4 atomes de carbone, le plus préférentiellement 2 ou 3 atomes de carbone,
- R^5 représente un groupement hydrocarbyle, préférentiellement un groupement alkyle en C_1-C_4 , ou le groupement benzyle,

- X représente n'importe quel groupement partant décrit dans la littérature utilisé par les agents d'alkylation, et préférentiellement, X est généralement choisi parmi les halogènes, les sulfates, les carbonates, etc.,
- AO représente un groupement alkylèneoxy comportant 2 à 4 atomes de carbone, préférentiellement 2 atomes de carbone,
- n représente un entier compris entre 1 et 20, plus préférentiellement entre 1 et 10, encore plus préférentiellement entre 1 et 6, bornes incluses,
- t est égal à 0 ou à 1,
- y est égal à 0 ou à 1,
- p est compris entre 1 et 15, préférentiellement entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 5,
- G représente un groupement de formule (III)



dans laquelle B est choisi parmi les groupements alkyle comportant entre 1 et 4 atomes de carbone et le groupement benzyle, s est égal à 1, 2 ou 3, préférentiellement à 2 ou 3, et R⁵, X, et t sont tels que définis ci-dessus, et où le groupement -(CH₂)_s- représente un espaceur entre les deux atomes d'azote auxquels il est lié.

- 2.** Utilisation selon la revendication 1, où ledit produit répond à la formule générale
20 (1A) :



où AO, n, p, t, R¹, R², R⁴, R⁵ et X sont tels que définis dans la revendication 1.

- 3.** Utilisation selon la revendication 2, où :

- R^1CO est choisi parmi un groupement acyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comportant entre 12 et 24, plus préférentiellement entre 14 et 24, et le plus préférentiellement entre 16 et 24 atomes de carbone, et
- R^2 est choisi dans le groupe constitué par un radical alkylène de formule $-(CH_2)_z-$, 5 dans lequel z représente un entier compris entre 1 et 10, préférentiellement entre 2 et 6, et le plus préférentiellement 4,
- R^4 est choisi parmi un groupement hydrocarbyle comportant entre 8 et 24 atomes de carbone, préférentiellement entre 12 et 24 atomes de carbone, et
- AO, n, p, t, R^5 et X sont tels que définis selon la revendication 2.

10

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les composés préférés de formule (1) sont ceux où tous les nombres « t » sont égaux à 1, et R^5 est choisi parmi les groupements méthyle et éthyle, tous les autres groupements variables et entiers étant tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

15

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les composés préférés de formule (1) sont ceux où tous les nombres « n », indépendamment les uns des autres, sont choisis de façon identique ou différente entre 1 et 6, bornes incluses, p est compris entre 1 et 10, bornes incluses, et tous les autres groupements variables et entiers sont tels que 20 définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

25

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour l'enrichissement des minéraux choisis parmi les carbonates de calcium, les carbonates de magnésium, les phosphates et les minéraux de fer, et préférentiellement pour l'enrichissement des minéraux de carbonate de calcium.

30

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où les minéraux à enrichir sont choisis parmi les carbonates de calcium et les matières contenant des carbonates de calcium, préférentiellement calcaire, craie, marbre, calcite, métaux alcalino-terreux contenant des carbonates de calcium, carbonates de magnésium, carbonates de beryllium, carbonates de strontium, carbonates de baryum, carbonates de radium, et leurs mélanges.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où les minerais à enrichir sont choisis parmi les suivants : wollastonite, barite, oxydes de titane, kaolin, argiles kaolinitiques, argiles kaolinitiques calcinées, montmorillonite, sépiolite, talc, terres de diatomées, oxydes d'aluminium, oxydes d'aluminium contenant d'autres éléments, ainsi que tous les autres oxydes, sulfates et sulfures, tels que les oxydes de zinc, dioxydes de zirconium, dioxyde d'étain, carbonate de plomb, sulfate de baryum, et sulfure de zinc, incluant des mélanges de deux ou plus des précédents en toutes proportions.
- 10 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où les minerais à enrichir sont choisis parmi le chlorure de potassium, les minerais contenant des métaux, où « métaux » désigne le fer, le platine, l'aluminium, le nickel, le cuivre, etc.
- 15 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, où les minéraux incluent les suivants : graphite insoluble, sulfures de fer, oxydes de fer, hydroxydes de fer et oxyhydroxydes de fer, silice, silicates, mica, argiles, potasse, etc., ainsi que leurs mélanges, préférentiellement le quartz.
- 20 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, où au moins un produit de type collecteur, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ajouté au processus de flottation, présente une teneur comprise entre 10 ppm et 5000 ppm, préférentiellement entre 20 ppm et 2000 ppm, plus préférentiellement entre 30 ppm et 1000 ppm, et le plus préférentiellement entre 50 ppm et 800 ppm en masse par rapport à la quantité des minerais à enrichir.
- 25 12. Pulpe de flottation comprenant de l'eau, du mineraï contenant des impuretés et au moins un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
- 30 13. Pulpe de flottation selon la revendication 12, comprenant au moins l'une des caractéristiques suivantes, préférentiellement les deux :

— une proportion massique de solides dans la pulpe comprise entre 5 % en masse et 50 % en masse, préférentiellement entre 10 % en masse et 40 % en masse et plus préférentiellement entre 15 % en masse et 35 % en masse,

— une teneur en collecteur comprise entre 0,001 % en masse et 0,5 % en masse,

5 préférentiellement entre 0,002 % en masse et 0,2 % en masse, et plus préférentiellement entre 0,003 % en masse et 0,1 % en masse, et le plus préférentiellement entre 0,005 % en masse et 0,08 % en masse par rapport à la proportion massique de solides de la pulpe.

14. Boues de minerai comprenant des impuretés flottées, préférentiellement des silicates,

10 et au moins un produit de type collecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

15. Boues de minerai selon la revendication 14, comprenant entre 50 % en masse et

99,995 % en masse, et préférentiellement entre 80 % en masse et 99,9 % en masse d'impuretés

flottées, et entre 0,005 % en masse et 35 % en masse, préférentiellement entre 0,05 % en

15 masse et 5 % en masse, d'au moins un collecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, par rapport à la masse totale des boues de minerai séchées.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

EP 2 576 072 A2 (AKZO NOBEL CHEMICALS INT BV [NL])
10 avril 2013 (2013-04-10)

WO 2015/091308 A1 (AKZO NOBEL CHEMICALS INT BV [NL])
25 juin 2015 (2015-06-25)

EP 2 659 028 A1 (AKZO NOBEL CHEMICALS INT BV [NL])
6 novembre 2013 (2013-11-06)

EP 1 949 963 A1 (COGNIS IP MAN GMBH [DE])
30 juillet 2008 (2008-07-30)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT