

(19)



(11)

**EP 2 403 649 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**28.08.2013 Patentblatt 2013/35**

(51) Int Cl.:  
**B03C 1/015 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2010/052667**

(21) Anmeldenummer: **10706247.3**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2010/100180 (10.09.2010 Gazette 2010/36)**

(22) Anmeldetag: **03.03.2010**

(54) **MAGNETISCHE HYDROPHOBE AGGLOMERATE**

MAGNETIC HYDROPHOBIC AGGLOMERATES

AGGLOMÉRATS HYDROPHOBES MAGNÉTIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL  
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **04.03.2009 EP 09154285**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.01.2012 Patentblatt 2012/02**

(73) Patentinhaber:  
• **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**  
• **Siemens Aktiengesellschaft**  
**80333 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **DOMKE, Imme**  
**68165 Mannheim (DE)**  
• **HIBST, Hartmut**  
**69198 Schriesheim (DE)**

- **MICHAILOVSKI, Alexej**  
**67061 Ludwigshafen (DE)**
- **MRONGA, Norbert**  
**69221 Dossenheim (DE)**
- **HARTMANN, Werner**  
**91085 Weisendorf (DE)**
- **KRIEGLSTEIN, Wolfgang**  
**90574 Roßtal (DE)**
- **DANOV, Vladimir**  
**91058 Erlangen (DE)**

(74) Vertreter: **Steinbusch, Daniel**  
**Isenbruck Bösl Hörschler LLP**  
**Patentanwälte**  
**Seckenheimer Landstrasse 4**  
**68163 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-2009/010422 US-A- 4 643 822**  
**US-A- 4 657 666**

**EP 2 403 649 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Agglomerat aus mindestens einem Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, und mindestens einem Magnetpartikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, ein Verfahren zur Herstellung dieser Agglomerate und die Verwendung der Agglomerate zur Abtrennung eines Partikels P aus Gemischen enthaltend diese Partikel P und weitere Komponenten.

**[0002]** Agglomerate enthaltend mindestens einen magnetischen Partikel und mindestens eine weitere Komponente sind aus dem Stand der Technik bereits bekannt.

**[0003]** US 4,643,822 A offenbart ein Verfahren zur Abtrennung von gewünschten Stoffen aus Stoffgemischen. Dazu wird ein Agglomerat aus wenigstens einem magnetischen Material und dem gewünschten Material durch aufeinander abgestimmte zeta-Potenziale der jeweiligen Oberflächen erzeugt. Beispielsweise wird eine Mischung von metallischen Kupfer- und Blei-Granalien getrennt, indem das mit einem Amin dispergierte Colloid gemäß US 4,643,822 A hinzugegeben wird. Das Amin-dispergierte Colloid wird hergestellt, indem eine Magnetitsuspension mit Dodecylamin in Salzsäure gelöst vermischt wird.

**[0004]** WO 2009/010422 A1 offenbart ein Verfahren zur Erzanreicherung mittels hydrophober, fester Oberflächen. Dazu wird eine Aufschlammung oder Dispersion der zu behandelnden Mischung hergestellt, diese wird mit wenigstens einer festen hydrophoben Oberfläche zur Anbindung des abzutrennenden, wenigstens einen hydrophoben Stoffes an diese in Kontakt gebracht und die feste hydrophobe Oberfläche, an der der wenigstens eine hydrophobe Stoff angebunden ist, wird aus der Dispersion bzw. Aufschlammung entfernt. Feste hydrophobe Oberfläche bedeutet gemäß WO 2009/010422 A1 beispielsweise eine Platte oder ein Laufband, oder die Summe der Oberflächen vieler beweglicher Teilchen, beispielsweise die einzelnen Oberflächen einer Vielzahl von Kugeln.

**[0005]** US 4,657,666 offenbart ein Verfahren zur Anreicherung von Wertmetallen, wobei das in der Gangart vorliegende Wertmetall mit magnetischen Partikeln umgesetzt wird, wodurch sich aufgrund der hydrophoben Wechselwirkungen Agglomerate bilden. Die magnetischen Partikel werden durch Behandlung mit hydrophoben Verbindungen auf der Oberfläche hydrophobiert, so dass eine Anbindung an das Wertmetall erfolgt. Die Agglomerate werden dann durch ein magnetisches Feld von der Mischung abgetrennt. Das genannte Dokument offenbart auch, dass die Wertmetalle mit einer oberflächenaktivierenden Lösung von 1 % Natrium-ethylxanthogenat behandelt werden, bevor das magnetische Teilchen zugefügt wird.

**[0006]** US 4,834,898 offenbart ein Verfahren zum Abtrennen nicht magnetischer Materialien durch Inkontaktbringen dieser mit magnetischen Reagenzien, welche mit zwei Schichten aus oberflächenaktiven Substanzen umhüllt sind. US 4,834,898 offenbart des Weiteren, dass die Oberflächenladung der nicht magnetischen Partikel, welche abgetrennt werden sollen, durch verschiedene Arten und Konzentrationen von Elektrolytreagenzien beeinflusst werden kann. Beispielsweise wird die Oberflächenladung durch Zugabe von multivalenten Anionen, beispielsweise Tripolyphosphationen, verändert.

**[0007]** WO 2007/008322 A1 offenbart einen magnetischen Partikel, welcher auf der Oberfläche hydrophobiert ist, zur Abtrennung von Verunreinigungen von mineralischen Substanzen durch magnetische Separationsverfahren. Gemäß WO 2007/008322 A1 kann der Lösung oder Dispersion ein Dispergiermittel, ausgewählt aus Natriumsilikat, Natriumpolyacrylat oder Natriumhexametaphosphat zugegeben werden.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Agglomerate aus mindestens einem Magnetpartikel und mindestens einem weiteren Partikel bereitzustellen, wobei der mindestens eine weitere Partikel bevorzugt eine Wertkomponente ist. Des Weiteren sollen sich die erfindungsgemäßen Agglomerate durch eine hohe Stabilität in Wasser bzw. polaren Medien auszeichnen, in unpolaren Medien jedoch nicht stabil sein. Des Weiteren sollen diese Agglomerate einen hydrophoben Charakter aufweisen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, entsprechende Agglomerate bereitzustellen, die aufgrund ihrer Magnetizität durch ein magnetisches Feld von weiteren, nichtmagnetischen und nicht hydrophoben Komponenten abgetrennt werden können.

**[0009]** Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch Agglomerate aus mindestens einem Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, und mindestens einem magnetischen Partikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, gelöst, wobei als mindestens eine erste oberflächenaktive Substanz eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



eingesetzt wird, worin

A ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Heteroalkyl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Heteroalkyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aralkyl ist und

Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus anionischen Gruppen  $-(X)_n-PO_3^{2-}$ ,  $-(X)_n-PO_2S^{2-}$ ,  $-(X)_n-POS_2^{2-}$ ,  $-(X)_n-PS_3^{2-}$ ,  $-(X)_n-PS_2^-$ ,  $-(X)_n-POS^-$ ,  $-(X)_n-PO_2^-$ ,  $-(X)_n-PO_3^{2-}$ ,  $-(X)_n-CO_2^-$ ,  $-(X)_n-CS_2^-$ ,  $-(X)_n-COS^-$ ,  $-(X)_n-C(S)NHOH$ ,  $-(X)_n-S^-$  mit X ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S, NH,  $CH_2$  und  $n = 0, 1$  oder  $2$ , mit gegebenenfalls Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff,  $NR_4^+$  mit R gleich unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder  $C_1-C_8$ -Alkyl, Alkali- oder Erdalkalimetallen und die mindestens eine zweite oberflächenaktive Sub-stanz ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

B-Y (III),

worin

B ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem  $C_3-C_{30}$ -Alkyl,  $C_3-C_{30}$ -Heteroalkyl, gegebenenfalls substituiertes  $C_6-C_{30}$ -Aryl, gegebenenfalls sub-stituiertes  $C_6-C_{30}$ -Heteroalkyl,  $C_6-C_{30}$ -Aralkyl und Y eine Gruppe ist, mit der die Verbindung der allgemeinen Formel (III) an den mindestens einen Magnetpartikel MP anbindet.

**[0010]** Diese Aufgaben werden des Weiteren auch durch ein Verfahren zur Herstellung dieser Agglomerate und durch die Verwendung der Agglomerate zur Abtrennung eines Partikels P aus Gemischen enthaltend diese Partikel P und weitere Komponenten, gelöst.

**[0011]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "hydrophob", dass das entsprechende Teilchen nachträglich durch Behandlung mit der mindestens einen oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert sein kann. Es ist auch möglich, dass ein an sich hydrophobes Teilchen durch Behandlung mit der mindestens einen oberflächenaktiven Substanz zusätzlich hydrophobiert wird.

**[0012]** "Hydrophob" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die Oberfläche einer entsprechenden "hydrophoben Substanz" bzw. einer "hydrophobisierten Substanz" einen Kontaktwinkel von  $> 90^\circ$  mit Wasser gegen Luft aufweist. "Hydrophil" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die Oberfläche einer entsprechenden "hydrophilen Substanz" einen Kontaktwinkel von  $< 90^\circ$  mit Wasser gegen Luft aufweist.

**[0013]** In den erfindungsgemäßen Agglomeraten liegt mindestens ein Partikel P vor, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist.

**[0014]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Agglomerates enthält der mindestens eine Partikel P mindestens eine Metallverbindung und/oder Kohle. Besonders bevorzugt enthält der mindestens eine Partikel P eine Metallverbindung ausgewählt aus der Gruppe der sulfidischen Erze, der oxidischen und/oder carbonat-haltigen Erze, beispielsweise Azurit  $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$ , oder Malachit  $[Cu_2[(OH)_2(CO_3)]]$ , oder der Edelmetalle und deren Verbindungen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform besteht der mindestens eine Partikel P aus den genannten Metallverbindungen.

**[0015]** Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare sulfidische Erze sind z.B. ausgewählt aus der Gruppe der Kupfererze bestehend aus Covellit  $CuS$ , Molybdän(IV)-sulfid, Chalkopyrit (Kupferkies)  $CuFeS_2$ , Bornit  $Cu_5FeS_4$ , Chalkozyt (Kupferglanz)  $Cu_2S$ , Sulfide von Eisen, Blei, Zink oder Molybdän, d.h.  $FeS/FeS_2$ ,  $PbS$ ,  $ZnS$  oder  $MoS_2$  und Mischungen davon.

**[0016]** Geeignete oxidische Verbindungen sind solche von Metallen und Halbmetallen, beispielsweise Silikate oder Borate oder andere Salze von Metallen und Halbmetallen, beispielsweise Phosphate, Sulfate oder Oxide/Hydroxide/Carbonate und weitere Salze, beispielsweise Azurit  $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$ , Malachit  $[Cu_2[(OH)_2(CO_3)]]$ , Baryt  $(BaSO_4)$ , Monacit  $((La-Lu)PO_4)$ .

**[0017]** Beispiele für geeignete Edelmetalle sind beispielsweise Au, Pt, Pd, Rh etc., wobei Pt hauptsächlich legiert auftritt. Geeignete Pt/Pd-Erze sind Sperrlith  $PtAs_2$ , Cooperit  $PtS$  oder Braggit  $(Pt,Pd,Ni)S$ .

**[0018]** Erfindungsgemäß ist der in dem erfindungsgemäßen Agglomerat vorliegende mindestens eine Partikel P an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert und der mindestens eine Magnetpartikel MP ist mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Agglomerates sind die mindestens eine erste und die mindestens eine zweite oberflächenaktive Substanz unterschiedlich. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Agglomerates sind die mindestens eine erste und die mindestens eine zweite oberflächenaktive Substanz identisch.

**[0019]** In einer bevorzugten Ausführungsform Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "oberflächenaktive Substanz" eine Substanz, die in der Lage ist, die Oberfläche des Partikels P so zu ändern, dass diese hydrophob im Sinne der oben genannten Definition wird.

**[0020]** Als mindestens eine erste oberflächenaktive Substanz wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

A-Z (I)

eingesetzt, worin

A ausgewählt aus linearem oder verzweigtem  $C_3$ - $C_{30}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{30}$ -Heteroalkyl, gegebenenfalls substituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl, gegebenenfalls substituiertes  $C_6$ - $C_{30}$ -Heteroalkyl,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aralkyl ist und

Z ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen Gruppen  $-(X)_n-PO_3^{2-}$ ,  $-(X)_n-PO_2S^{2-}$ ,  $-(X)_n-POS_2^{2-}$ ,  $-(X)_n-PS_3^{2-}$ ,  $-(X)_n-PS_2^-$ ,  $-(X)_n-POS^-$ ,  $-(X)_n-PO_2^-$ ,  $-(X)_n-PO_3^{2-}$ ,  $-(X)_n-CO_2^-$ ,  $-(X)_n-CS_2^-$ ,  $-(X)_n-COS^-$ ,  $-(X)_n-C(S)NHOH$ ,  $-(X)_n-S^-$  mit X ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S, NH,  $CH_2$  und  $n = 0, 1$  oder  $2$ , mit gegebenenfalls Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff,  $NR_4^+$  mit R gleich unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Al-kali- oder Erdalkalimetallen.

**[0021]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist A ein lineares oder verzweigtes  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkyl, ganz besonders bevorzugt ein lineares  $C_4$ - oder  $C_8$ -Alkyl. Erfindungsgemäß gegebenenfalls vorhandene Heteroatome sind ausgewählt aus N, O, P, S und Halogenen wie F, Cl, Br und I.

**[0022]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist A bevorzugt ein lineares oder verzweigtes, bevorzugt lineares,  $C_6$ - $C_{20}$ -Alkyl. Weiterhin ist A bevorzugt ein verzweigtes  $C_6$ - $C_{14}$ -Alkyl, wobei der mindestens eine Substituent, bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoff-atomen, bevorzugt in 2-Position, vorliegt, beispielsweise 2-Ethylhexyl und/oder 2-Propylheptyl.

**[0023]** Die genannten Anionen und die entsprechenden Kationen bilden erfindungsgemäß neutral geladene Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

**[0024]** Bedeutet in den genannten Formeln  $n = 2$ , so liegen zwei gleiche oder unterschiedliche, bevorzugt gleiche, Gruppen A an eine Gruppe Z gebunden vor.

**[0025]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen eingesetzt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Xanthaten  $A-O-CS_2$ , Dialkyldithiophosphaten  $(A-O)_2-PS_2^-$ , Dialkyldithiophosphinaten  $(A)_2-PS_2^-$  und Mischungen davon, wobei A unabhängig voneinander ein lineares oder verzweigtes, bevorzugt lineares,  $C_6$ - $C_{20}$ -Alkyl, beispielsweise n-Octyl, oder ein verzweigtes  $C_6$ - $C_{14}$ -Alkyl, wobei die Verzweigung bevorzugt in 2-Position vorliegt, beispielsweise 2-Ethylhexyl und/oder 2-Propylheptyl, ist. Als Gegenionen liegen in diesen Verbindungen bevorzugt Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff,  $NR_4^+$  mit R gleich unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Alkali- oder Erdalkalimetallen, insbesondere Natrium oder Kalium, vor.

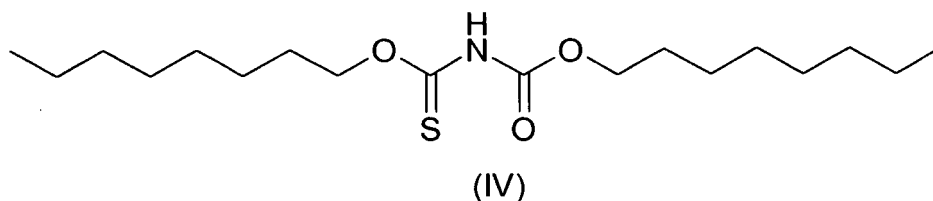
**[0026]** Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium- oder Kalium-n-octylxanthat, Natrium- oder Kalium-butylxanthat, Natrium- oder Kalium-di-n-octyldithiophosphinat, Natrium- oder Kalium-di-n-octyldithiophosphat, Octanthiol und Mischungen dieser Verbindungen.

**[0027]** Für Edelmetalle, beispielsweise Au, Pd, Rh etc., sind besonders bevorzugte oberflächenaktive Substanzen Xanthate, Thiocarbamate oder Hydroxamate. Weitere geeignete oberflächenaktive Substanzen sind beispielsweise in EP 1200408 B1 beschrieben.

**[0028]** Für Metalloxide, beispielsweise  $FeO(OH)$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $ZnO$  etc., Carbonate, beispielsweise Azurit  $[Cu(CO_3)_2(OH)_2]$ , Malachit  $[Cu_2[(OH)_2CO_3]]$ , sind besonders bevorzugte oberflächenaktive Substanzen Octylphosphonsäure (OPS),  $(EtO)_3Si-A$ ,  $(MeO)_3Si-A$ , mit den oben genannten Bedeutungen für A.

**[0029]** Für Metallsulfide, beispielsweise  $Cu_2S$ ,  $MoS_2$ , etc., sind besonders bevorzugte oberflächenaktive Substanzen Mono-, Di- und Trithiole oder Xanthogenate.

**[0030]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bedeutet Z  $-(X)_n-CS_2^-$ ,  $-(X)_n-PO_2^-$  oder  $-(X)_n-S^-$  mit X gleich O und n gleich 0 oder 1 und einem Kation ausgewählt aus Wasserstoff, Natrium oder Kalium. Ganz besonders bevorzugte oberflächenaktive Substanzen sind 1-Octanthiol, Kalium-n-octylxanthat, Kalium-butylxanthat, Octylphosphonsäure oder eine Verbindung der folgenden Formel (IV)



**[0031]** Besonders bevorzugt liegt in dem erfindungsgemäßen Agglomerat mindestens ein Partikel P vor, der mit mindestens einer oberflächenaktiven Substanz hydrophobisiert ist. Besonders bevorzugt handelt es sich bei P um  $Cu_2S$ , welcher mit den Kaliumsalzen der Ethyl-, Butyl-, Octyl- oder anderen aliphatischen bzw. verzweigten Xanthogenaten oder Mischungen davon hydrophobisiert ist. Weiter ist besonders bevorzugt, dass es sich um den Partikel P um eine Pd-haltige Legierung handelt, die bevorzugt mit den Kaliumsalzen der Ethyl-, Butyl-, Octyl- oder anderen aliphatischen bzw. verzweigten Xanthogenaten oder Mischungen davon hydrophobisiert ist, ganz besonders bevorzugt ist dieser Partikel mit Mischungen dieser Kaliumxanthate und Thiocarbamate hydrophobisiert. Generell sind Agglomerate bevor-

zugt, bei denen der Partikel P Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Ir oder Ru enthält. Die oberflächenaktive Hydrophobisierung wird der entsprechenden Mineraloberfläche angepasst, so dass es zu einer optimalen Wechselwirkung zwischen oberflächenaktiver Substanz und dem Partikel P, der Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Ir oder Ru enthält, kommt.

**[0032]** Verfahren zur Hydrophobierung der Oberfläche der in den erfindungsgemäßen Agglomeraten einsetzbaren Partikel P sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise durch Inkontaktbringen der Partikel P mit der mindestens einen ersten oberflächenaktiven Substanz, beispielsweise in Substanz oder in Dispersion. Beispielsweise werden die Partikel P und die mindestens eine oberflächenaktive Substanz ohne weiteres Dispersionsmittel in den entsprechenden Mengen zusammen gegeben und vermischt. Geeignete Mischungsapparaturen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise Mühlen, wie Kugelmühle (Planetenschwingmühlen). In einer weiteren Ausführungsform werden die Komponenten in einer Dispersion, bevorzugt in Suspension, zusammengeführt. Geeignete Dispersionsmittel sind beispielsweise Wasser, wasserlösliche organische Verbindungen, beispielsweise Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und Mischungen davon.

**[0033]** Die mindestens eine erste oberflächenaktive Substanz liegt auf dem mindestens einen Partikel P im Allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gew.-%, vor, bezogen auf die Summe aus mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz und mindestens einem Partikel P. Der optimale Gehalt an oberflächenaktiver Substanz hängt im Allgemeinen von der Größe der Partikel P ab.

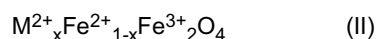
**[0034]** Die Partikel P können im Allgemeinen regelmäßig, beispielsweise kugelförmig, walzenförmig, quaderförmig, oder unregelmäßig, beispielsweise splitterförmig, geformt sein.

**[0035]** Es ist erfindungsgemäß möglich, dass der Partikel P noch mit mindestens einem weiteren Partikel  $P_2$  verbunden ist. Partikel  $P_2$  kann aus der bezüglich Partikel P genannten Gruppe ausgewählt sein. Partikel  $P_2$  kann auch ausgewählt sein aus der Gruppe oxidischer Metall- oder Halbmethylverbindungen, beispielsweise  $\text{SiO}_2$ .

**[0036]** Der mindestens eine Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, weist im Allgemeinen einen Durchmesser von 1 nm bis 10  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 bis 100  $\mu\text{m}$ , auf. Bei unsymmetrisch geformten Partikeln wird als Durchmesser die längste im Teilchen vorhandene Strecke angesehen.

**[0037]** Das erfindungsgemäße Agglomerat umfasst des Weiteren mindestens einen Magnetpartikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist.

**[0038]** Im Allgemeinen können alle dem Fachmann bekannten magnetischen Substanzen und Stoffe als Magnetpartikel MP eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der mindestens eine Magnetpartikel MP ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus magnetischen Metallen, beispielsweise Eisen, Cobalt, Nickel und Mischungen davon, ferromagnetischen Legierungen von magnetischen Metallen, beispielsweise NdFeB, SmCo und Mischungen davon, magnetischen Eisenoxiden, beispielsweise Magnetit, Maghemit, kubischen Ferriten der allgemeinen Formel (II)



mit

M ausgewählt aus Co, Ni, Mn, Zn und Mischungen davon und  
 $x \leq 1$ ,

hexagonalen Ferriten, beispielsweise Barium- oder Strontiumferrit  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  mit  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , und Mischungen davon. Die Magnetpartikel MP können zusätzlich eine äußere Schicht, beispielsweise aus  $\text{SiO}_2$ , aufweisen.

**[0039]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der mindestens eine Magnetpartikel MP Eisen, Magnetit oder Kobaltferrit  $\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  mit  $x \leq 1$ .

**[0040]** Die Magnetpartikel MP können im Allgemeinen regelmäßig, beispielsweise kugelförmig, walzenförmig, quaderförmig, oder unregelmäßig, beispielsweise splitterförmig, geformt sein.

**[0041]** Der mindestens eine Magnetpartikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, weist im Allgemeinen einen Durchmesser von 10 nm bis 1000 nm, bevorzugt 100 nm bis 1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 500 nm bis 500  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , auf. Bei unsymmetrisch geformten Magnetpartikeln wird als Durchmesser die längste im Teilchen vorhandene Strecke angesehen.

**[0042]** Besonders bevorzugt werden Magnetpartikel MP verwendet, die eine ähnliche Partikelgrößenverteilung wie die Partikel P aufweisen. Diese Größenverteilungen können mono-, bi- oder trimodal sein.

**[0043]** Die Magnetpartikel MP können gegebenenfalls vor der erfindungsgemäßen Verwendung nach dem Fachmann bekannten Verfahren in die entsprechende Größe überführt werden, beispielsweise durch Mahlen.

**[0044]** Die erfindungsgemäß einsetzbaren Magnetpartikel MP weisen bevorzugt eine spezifische BET-Oberfläche von 0,01 bis 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt 0,1 bis 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , auf.

**[0045]** Die erfindungsgemäß einsetzbaren Magnetpartikel MP weisen bevorzugt eine Dichte (gemessen nach DIN 53193) von 3 bis 10  $\text{g}/\text{cm}^3$ , besonders bevorzugt 4 bis 8  $\text{g}/\text{cm}^3$ , auf.

**[0046]** Der in den erfindungsgemäßen Agglomeraten vorliegende mindestens eine Magnetpartikel MP ist an der

Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert. Die mindestens eine zweite oberflächenaktive Substanz ist ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

B ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Heteroalkyl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl, gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Heteroalkyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aralkyl und

Y eine Gruppe ist, mit der die Verbindung der allgemeinen Formel (III) an den mindestens einen Magnetpartikel MP anbindet.

**[0047]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist B ein lineares oder verzweigtes  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Alkyl, bevorzugt lineares  $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Alkyl, ganz besonders bevorzugt ein lineares  $\text{C}_{12}$ -Alkyl. Erfindungsgemäß gegebenenfalls vorhandene Heteroatome sind ausgewählt aus N, O, P, S und Halogenen wie F, Cl, Br und I.

**[0048]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist Y ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $-(\text{X})_n\text{-SiHal}_3$ ,  $-(\text{X})_n\text{-SiHHal}_2$ ,  $-(\text{X})_n\text{-SiH}_2\text{Hal}$  mit Hal gleich F, Cl, Br, I, und anionischen Gruppen wie  $-(\text{X})_n\text{-SiO}_3^{3-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-CO}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_3^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_2\text{S}^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-POS}_2^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PS}_3^{2-}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PS}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-POS}^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-PO}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-CO}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-CS}_2^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-COS}^-$ ,  $-(\text{X})_n\text{-C(S)NHOH}$ ,  $-(\text{X})_n\text{-S}^-$  mit  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NH}, \text{CH}_2$  und  $n = 0, 1$  oder  $2$ , und gegebenenfalls Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehen aus Wasserstoff,  $\text{NR}_4^+$  mit R gleich unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, Alkali-, Erdalkalimetallen oder Zink, des Weiteren  $-(\text{X})_n\text{-Si(OZ)}_3$  mit  $n = 0, 1$  oder  $2$  und  $Z = \text{Ladung, Wasserstoff oder kurzketziger Alkylrest}$ .

**[0049]** Bedeutet in den genannten Formeln  $n = 2$ , so liegen zwei gleiche oder unterschiedliche, bevorzugt gleiche, Gruppen B an eine Gruppe Y gebunden vor.

**[0050]** Ganz besonders bevorzugte hydrophobierende Substanzen der allgemeinen Formel (III) sind Alkyltrichlorsilane (Alkylgruppe mit 6-12 Kohlenstoffatomen), Alkyltrimethoxysilane (Alkylgruppe mit 6-12 Kohlenstoffatomen), Octylphosphonsäure, Laurinsäure, Ölsäure, Stearinsäure oder Mischungen davon.

**[0051]** Die mindestens eine zweite oberflächenaktive Substanz liegt auf dem mindestens einen Magnetpartikel MP bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 0,1 Gew.-% vor, bezogen auf die Summe aus mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz und mindestens einem Magnetpartikel MP. Die optimale Menge an mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz ist abhängig von der Größe des Magnetpartikels MP.

**[0052]** Besonders bevorzugt liegt in dem erfindungsgemäßen Agglomerat als mindestens ein Magnetpartikel MP, der mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, Magnetit, hydrophobiert mit Dodecyltrichlorsilan und/oder Magnetit, hydrophobiert mit Octylphosphonsäure, vor.

**[0053]** Die mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobierten Magnetpartikel MP können nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden, bevorzugt so, wie es bezüglich der hydrophobierten Partikel P beschrieben worden ist.

**[0054]** In dem erfindungsgemäßen Agglomerat können der mindestens eine Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, und der mindestens eine Magnetpartikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, im Allgemeinen in beliebigen Mengenverhältnissen vorliegen.

**[0055]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Agglomerates liegen der mindestens eine Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, zu 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, und der mindestens eine Magnetpartikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, zu 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, vor, jeweils bezogen auf das gesamte Agglomerat, wobei die Summe jeweils 100 Gew.-% ergibt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen in dem erfindungsgemäßen Agglomerat 50 Gew.-% mindestens ein Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, und 50 Gew.-% mindestens ein Magnetpartikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, vor. Es ist dabei darauf zu achten, dass je nach magnetischen Eigenschaften der Magnetpartikel MP das Agglomerat als Ganzes noch unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes magnetisch abgelenkt werden kann. Hierbei ist das Verhältnis P zu MP besonders bevorzugt, wenn ein äußeres Magnetfeld (welches z.B. durch einen starken CoSm-Permanentmagnet erzeugt werden kann) diese Partikel noch magnetisch ablenken kann, wenn die Agglomerate sich mit einer Strömungsbewegung von 300 mm/sec. in einem  $90^\circ$  Winkel zu dem externen Magneten bewegen. Weiter ist es ganz besonders bevorzugt, wenn die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen P und MP stark genug sind, dass diese bei dieser Strömungsgeschwindigkeit nicht auseinander gerissen werden.

**[0056]** Die Bindung zwischen dem mindestens einen Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, und dem mindestens einen Magnetpartikel, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, erfolgt in dem erfindungsgemäßen Agglomerat durch hydrophobe Wechselwirkungen.

**[0057]** Der Durchmesser der erfindungsgemäßen Agglomerate ist abhängig von den prozentualen Anteilen der Partikel P bzw. der Magnetpartikel MP, den Durchmessern der Partikel P bzw. Magnetpartikel MP, sowie den Zwischenräumen zwischen den Partikeln, die abhängig sind von Art und Menge der oberflächenaktiven Substanzen.

**[0058]** Die erfindungsgemäßen Agglomerate weisen im Allgemeinen eine Magnetizität auf, so dass ein äußeres Magnetfeld, welches z.B. durch einen starken CoSm-Permanentmagnet erzeugt werden kann, diese Agglomerate mindestens noch magnetisch ablenken kann, wenn die Agglomerate sich mit einer Strömungsbewegung von 300 mm/sec. in einem 90° Winkel zu dem externen Magneten bewegen. Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen P und MP innerhalb der Agglomerate sind im Allgemeinen stark genug, so dass diese bei den genannten Strömungsgeschwindigkeit stabil bleiben, d. h. nicht auseinander gerissen werden.

**[0059]** Im Allgemeinen können die erfindungsgemäßen Agglomerate in einem unpolaren Medium, beispielsweise Diesel oder Aceton, gespalten werden, bevorzugt ohne dass der mindestens eine Partikel P oder der mindestens eine Magnetpartikel MP zerstört wird.

**[0060]** Die erfindungsgemäßen Agglomerate können beispielsweise durch Inkontaktbringen der mit der mindestens einen ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobierten Partikel P, und der mit der mindestens einen zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobierten Magnetartikel MP, beispielsweise in Substanz oder in Dispersion, hergestellt werden. Beispielsweise werden die hydrophobierten Partikel P und die hydrophobierten Magnetpartikel MP ohne weiteres Dispersionsmittel in den entsprechenden Mengen zusammen gegeben und vermischt. In einer weiteren Ausführungsform werden die Partikel P und die Magnetpartikel MP, wobei nur einer der beiden hydrophobiert ist, in Gegenwart der oberflächenaktiven Substanz für den noch nicht hydrophobierten Partikel ohne weiteres Dispersionsmittel in den entsprechenden Mengen zusammen gegeben und vermischt. In einer weiteren Ausführungsform werden die Partikel P und die Magnetpartikel MP, wobei beide noch nicht hydrophobiert sind, in Gegenwart der mindestens einen ersten und mindestens einen zweiten oberflächenaktiven Substanz ohne weiteres Dispersionsmittel in den entsprechenden Mengen zusammen gegeben und vermischt. Geeignete Mischungsapparaturen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise Mühlen, wie Kugelmühle.

**[0061]** Die oben genannten Verfahren können des Weiteren auch in Gegenwart eines geeigneten Dispergiermediums durchgeführt werden.

**[0062]** Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Dispersionsmittel sind beispielsweise Wasser, wasserlösliche organische Verbindungen, beispielsweise Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und Mischungen davon.

**[0063]** Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Agglomeraten umfassend das Inkontaktbringen der mit der mindestens einen ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobierten Partikel P, und der mit der mindestens einen zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobierten Magnetartikel MP, um die Agglomerate zu erhalten.

**[0064]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 5 bis 50°C, bevorzugt bei Umgebungstemperatur, durchgeführt.

**[0065]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen bei Atmosphärendruck durchgeführt.

**[0066]** Nach Erhalt der erfindungsgemäßen Agglomerate können diese von einem gegebenenfalls vorhandenen Lösungs- oder Dispersionsmittel durch dem Fachmann bekannte Verfahren abgetrennt werden, beispielsweise durch Filtration, Abdekantieren, Sedimentation und/oder magnetische Verfahren.

**[0067]** Die erfindungsgemäßen Agglomerate können dazu verwendet werden, entsprechende Partikel P aus Gemischen enthaltend diese Partikel P und weitere Komponenten, abzutrennen. Beispielsweise kann es sich bei Partikel P um ein Werterz und bei den weiteren Komponenten um die Gangart handeln. Nach Ausbilden der erfindungsgemäßen Agglomerate durch Zugabe der Magnetpartikel MP zu der Mischung enthaltend die Partikel P können diese Agglomerate aus der Mischung abgetrennt werden, beispielsweise durch Anlegen eines magnetischen Feldes. Die Agglomerate können nach Abtrennen nach dem Fachmann bekannten Verfahren gespalten werden.

**[0068]** Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Agglomerate zur Abtrennung eines Partikels P aus Gemischen enthaltend diese Partikel P und weitere Komponenten, beispielsweise zur Abtrennung von Werterzen aus Roherzen enthaltend die Gangart.

## Beispiele

**[0069]** Es werden 3 g Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Durchmesser 4  $\mu\text{m}$ ) mit 0,5 Gew.-% Octylphosphonsäure in 30 mL Wasser für eine halbe Stunde kräftig gerührt (200 U/min.). Anschließend werden die flüssigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Dann wird 100 g einer Erzmischung zugegeben, die 0,7 Gew.-% sulfidisches Cu enthält. Hauptbestandteil dieser Erzmischung ist  $\text{SiO}_2$ . Zu dieser Erzmischung und dem hydrophobisierten Magnetit werden 1 kg / t Octylxanthat gegeben

und das System für 5 Minuten in einer Planetenkugelmühle (200 U/min., mit 180 mL ZrO<sub>2</sub>-Kugeln, Durchmesser 1,7 - 2,3 mm) behandelt. Anschließend wird das System in Wasser gegeben. In diesem Medium bilden sich die erfindungsgemäßen hydrophoben Agglomerate zwischen dem hydrophoben Magnetit und dem selektiv hydrophobisierten Kupfersulfid aus. Diese Agglomerate können durch die Einwirkung eines starken Permanentmagneten bei Strömungsgeschwindigkeiten größer 320 mm / sek. senkrecht zum Magneten festgehalten werden, ohne dass die hydrophoben Agglomerate zerstört werden.

## Patentansprüche

1. Agglomerat aus mindestens einem Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, und mindestens einem Magnetpartikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, wobei als mindestens eine erste oberflächenaktive Substanz eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



eingesetzt wird, worin

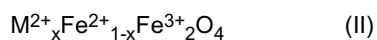
A ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Heteroalkyl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Heteroalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aralkyl ist und Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus anionischen Gruppen -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub>S<sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-POS<sub>2</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PS<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PS<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-POS<sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>COS<sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-C(S)NHOH, -(X)<sub>n</sub>-S<sup>-</sup> mit X ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S, NH, CH<sub>2</sub> und n = 0, 1 oder 2, mit gegebenenfalls Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, NR<sub>4</sub><sup>+</sup> mit R gleich unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Alkali- oder Erdalkalimetallen und die mindestens eine zweite oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

B ausgewählt ist aus linearem oder verzweigtem C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Heteroalkyl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aryl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Heteroalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Aralkyl und Y eine Gruppe ist, mit der die Verbindung der allgemeinen Formel (III) an den mindestens einen Magnetpartikel MP anbindet.

2. Agglomerat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Partikel P mindestens eine Metallverbindung und/oder Kohle enthält.
3. Agglomerat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Magnetpartikel MP ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus magnetischen Metallen und Mischungen davon, ferromagnetischen Legierungen von magnetischen Metallen und Mischungen davon, magnetischen Eisenoxiden, kubischen Ferriten der allgemeinen Formel (II)



mit

M ausgewählt aus Co, Ni, Mn, Zn und Mischungen davon und  $x \leq 1$ ,

hexagonalen Ferriten und Mischungen davon.

4. Agglomerat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Partikel P, der an der Oberfläche mit mindestens einer ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, zu 10 bis 90 Gew.-% und der mindestens eine Magnetpartikel MP, der an der Oberfläche mit mindestens einer zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobiert ist, zu 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Agglomerat, vorliegen,



wobei die Summe jeweils 100 Gew.-% ergibt

5. Verfahren zur Herstellung von Agglomeraten nach einem der Ansprüche 1 bis 4 umfassend das Inkontaktbringen der mit der mindestens einen ersten oberflächenaktiven Substanz hydrophobierten Partikel P, und der mit der mindestens einen zweiten oberflächenaktiven Substanz hydrophobierten Magnetartikel MP, um die Agglomerate zu erhalten.
6. Verwendung der Agglomerat nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Abtrennung eines Partikels P aus Gemischen enthaltend diese Partikel P und weitere Komponenten.

## Claims

1. An agglomerate of at least one particle P which is hydrophobicized on the surface with at least one first surface-active substance and at least one magnetic particle MP which is hydrophobicized on the surface with at least one second surface-active substance, where a compound of the general formula (I)



where

A is selected from among linear or branched C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-heteroalkyl, optionally substituted C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-aryl, optionally substituted C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-heteroalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-aralkyl and

Z is selected from the group consisting of anionic groups -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub>S<sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-POS<sub>2</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PS<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PS<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-POS<sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-(X)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub>, -(X)<sub>n</sub>-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-COS<sup>-</sup>, -(X)<sub>n</sub>-C(S)NHOH, -(X)<sub>n</sub>-S<sup>-</sup>, where X is selected from the group consisting of O, S, NH, CH<sub>2</sub> and n = 0, 1 or 2, with, if appropriate, cations selected from the group consisting of hydrogen, NR<sub>4</sub><sup>+</sup>, where the radicals R are each, independently of one another, hydrogen and/or C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, alkali metals or alkaline earth metals, is used as at least one first surface-active substance and the at least one second surface-active substance is selected from among compounds of the general formula (III)

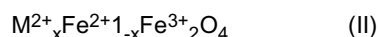


where

B is selected from among linear or branched C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-heteroalkyl, optionally substituted C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-aryl, optionally substituted C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-heteroalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-aralkyl and

Y is a group by means of which the compound of the general formula (III) binds to the at least one magnetic particle MP.

2. The agglomerate according to claim 1, wherein the at least one particle P comprises at least one metal compound and/or coal.
3. The agglomerate according to claim 1 or 2, wherein the at least one magnetic particle MP is selected from the group consisting of magnetic metals and mixtures thereof, ferromagnetic alloys of magnetic metals and mixtures thereof, magnetic iron oxides, cubic ferrites of the general formula (II)



where

M is selected from among Co, Ni, Mn, Zn and mixtures thereof and  
x is ≤ 1,

hexagonal ferrites and mixtures thereof.

4. The agglomerate according to any of claims 1 to 3, wherein the at least one particle P which is hydrophobicized on the surface with at least one first surface-active substance is present in a proportion of from 10 to 90% by weight

and the at least one magnetic particle MP which is hydrophobicized on the surface with at least one second surface-active substance is present in a proportion of from 10 to 90% by weight, in each case based on the total agglomerate, with the sum in each case being 100% by weight.

- 5 5. A process for producing agglomerates according to any of claims 1 to 4, which comprises contacting the particles P hydrophobicized with the at least one first surface-active substance and the magnetic particles MP hydrophobicized with the at least one second surface-active substance to give the agglomerates.
- 10 6. The use of the agglomerates according to any of claims 1 to 5 for separating a particle P from mixtures comprising these particles P and further components.

## Revendications

- 15 1. Agglomérat constitué par au moins une particule P, qui est hydrofugée en surface par au moins une première substance tensioactive, et au moins une particule magnétique MP, qui est hydrofugée en surface par au moins une deuxième substance tensioactive, en utilisant comme au moins une première substance tensioactive un composé de formule générale (I) A-2 (I) où

A est choisi parmi C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-alkyle linéaire ou ramifié, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-hétéroalkyle, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-aryle le cas échéant substitué, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-hétéroalkyle le cas échéant substitué, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-aralkyle et

Z est choisi dans le groupe constitué par les groupes anioniques (X)<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub>S<sup>2-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-pSOS<sub>2</sub><sup>2-</sup>, (X)<sub>n</sub>-PS<sub>3</sub><sup>2-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-PS<sub>2</sub><sup>-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-POS<sup>-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>, - (X)<sub>n</sub>-COS<sup>-</sup>, (X)<sub>n</sub>-C(S)NHOH, - (X)<sub>n</sub>-S<sup>-</sup>, X étant choisi dans le groupe constitué par O, S, NH, CH<sub>2</sub> et n = 0, 1 ou 2, avec le cas échéant des cations choisis dans le groupe constitué par l'hydrogène, NR<sub>4</sub><sup>+</sup> avec R représentant, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène et/ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyle, des métaux alcalins ou alcalino-terreux et ladite au moins une deuxième substance tensioactive est choisie parmi les composés de formule générale (III)

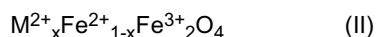


où

B est choisi parmi C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-alkyle linéaire ou ramifié, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-hétéroalkyle, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-aryle le cas échéant substitué, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-hétéroalkyle le cas échéant substitué, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-aralkyle et

Y est un groupe avec lequel le composé de formule générale (III) se lie à ladite au moins une particule magnétique MP.

2. Agglomérat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite au moins une particule P contient au moins un composé métallique et/ou du charbon.
3. Agglomérat selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite au moins une particule magnétique MP est choisie dans le groupe constitué par les métaux magnétiques et leurs mélanges, les alliages ferromagnétiques de métaux magnétiques et leurs mélanges, les oxydes de fer magnétiques, les ferrites cubiques de formule générale (II)



où

M est choisi parmi Co, Ni, Mn, Zn et leurs mélanges et

$x \leq 1$ ,

les ferrites hexagonales et leurs mélanges.

4. Agglomérat selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ladite au moins une particule P, qui est hydrofugée en surface par au moins une première substance tensioactive, est présente à raison de 10 à 90% en poids et ladite au moins une particule magnétique MP, qui est hydrofugée en surface par au moins une deuxième substance tensioactive, est présente à raison de 10 à 90% en poids, par rapport à la totalité de l'agglomérat, la somme valant à chaque fois 100% en poids.

## EP 2 403 649 B1

5. Procédé pour la préparation d'agglomérats selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant la mise en contact de la particule P hydrofugée par ladite au moins une première substance tensioactive et de la particule magnétique MP hydrofugée par ladite au moins une deuxième substance tensioactive, pour obtenir les agglomérats.

5 6. Utilisation des agglomérats selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour la séparation d'une particule P de mélanges contenant cette particule P et d'autres composants.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 4643822 A [0003]
- WO 2009010422 A1 [0004]
- US 4657666 A [0005]
- US 4834898 A [0006]
- WO 2007008322 A1 [0007]
- EP 1200408 B1 [0027]