



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 195**

51 Int. Cl.:
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05821900 .7**
96 Fecha de presentación : **23.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1834002**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **Uso de surfactantes en la extracción de metal.**

30 Prioridad: **24.12.2004 DE 10 2004 063 500**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.07.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Seilmann-Eggebert, Hans-Peter;**
López Pinochet, Ricardo Daniel;
Ponce Brodersen, Carlos René;
Oetter, Günter y
Berastain, Arturo

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 343 195 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 343 195 T3

DESCRIPCIÓN

Uso de surfactantes en la extracción de metal.

5 La presente invención se refiere a un método para obtener metales a partir de materiales que contienen metal con la ayuda de una composición acuosa, con contenido de ácido sulfúrico, que contiene al menos un surfactante.

La presente invención es adecuada, por ejemplo, para obtener cobre.

10 Como un metal noble, el cobre (Cu) está presente en cantidades más pequeñas en forma pura en Norte América, Chile y Australia. En estado enlazado, esto ocurre sólo catiónicamente en la forma de óxidos, sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos de acuerdo con su carácter metálico. Las menas sulfúricas de cobre más importantes son: calcopirita CuFeS_2 (= " $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ "), mena de pavón (bornita) Cu_3FeS_3 (= " $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ "), cubanita CuFe_2S_3 y copper glance (calcocita) Cu_2S . Entre las menas oxídicas, menas de cobre rojo (cuprita) Cu_2O , la malaquita verde $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ (= " $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ") y menas de cobre azul (azurita) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (= " $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ") pueden mencionarse. Depósitos particularmente ricos de menas de cobre se encuentran en Estados Unidos, en Canadá, en Rusia Asiática, en Chile, en la región del Congo y en Zimbabue.

20 Las producciones de cobre se obtienen de los materiales de partida ricos en cobre, preferiblemente por flotación. En contraste, la flotación no es adecuada para los materiales de partida que tienen pequeñas porciones de cobre.

25 El cobre crudo se obtiene de menas escasas en cobre y de productos de desechos (contenido de Cu < 2%), por ejemplo de los productos de calcinación de piritas que contienen cobre y que se obtienen en la producción de ácido sulfúrico, convenientemente por un método húmedo, tratando estos materiales de partida - si es necesario después del calcinado previo - con ácido sulfúrico diluido, y extrayendo el cobre a partir de la solución de sulfato de cobre resultante mediante etapas adicionales de procesamiento.

30 Usualmente, la extracción del cobre se efectúa en tal forma que el material que contiene cobre se rellena y luego se asperge desde arriba con ácido sulfúrico diluido de manera que el ácido sulfúrico diluido pueda filtrarse o gotear a través del material que contiene cobre. El licor madre enriquecido con cobre se recolecta en el fondo del material acumulado y se conduce hacia una etapa más de procesamiento.

35 El procesamiento del licor madre que contiene cobre acuoso, obtenido de este modo, se efectúa en general extrayendo el cobre de la solución acuosa en una solución orgánica, con extracción adicional subsecuente mediante ácido sulfúrico y deposición electrolítica.

40 Independientemente del contenido de cobre, usualmente bajo en los materiales de partida, los rendimientos en este proceso para la extracción de cobre son generalmente bajos. Para incrementar el rendimiento en la extracción de cobre, la técnica anterior describe la adición de surfactantes al ácido sulfúrico diluido.

45 La Patente Norteamericana 4,045,084 describe un proceso para la extracción *in situ* de cobre y níquel a partir de menas subterráneas que contienen sulfuro, en el que se usa licor de dos fases que comprende una fase acuosa y una fase gaseosa. La fase gaseosa del licor se forma de las burbujas que contienen oxígeno mientras la fase acuosa contiene un surfactante en adición al amoníaco y el sulfato de amonio. Utilizando el surfactante en el licor de dos fases debe garantizarse que las burbujas que contienen oxígeno permanecen estables en las condiciones de la extracción y al mismo tiempo se minimiza la coalescencia de las burbujas que contienen oxígeno. Dowfax® 2Al se menciona, por ejemplo, como un surfactante preferido y se trata de un surfactante de sulfonato aniónico.

50 EP 0 536 914 describe el uso, en la extracción de cobre, de surfactantes fluoro-alifáticos de la fórmula general $(\text{Rf})_n(\text{Q})_x\text{Z}$, donde R_f corresponde a un residuo fluoroalifático, Q corresponde a una unidad de unión y Z corresponde a un grupo soluble en agua (n es igual a 1 ó 2 y x es igual a 0 ó 1). Además, en la patente europea se describe que, aparte de los surfactantes fluoro-alifáticos, ningún otro surfactante es adecuado para la extracción de cobre ya que otros surfactantes que contienen hidrocarburo podrían no tener un efecto suficiente o ser inestables en condiciones ácidas de la extracción.

55 Sin embargo, en estos métodos conocidos las grandes cantidades de ácido sulfúrico que se requieren para separar el cobre del material que contiene cobre y el rendimiento generalmente insatisfactorio del cobre durante la extracción, que usualmente no es más de 80%, son desventajosos. Adicionalmente, la extracción requiere una cantidad considerable de tiempo desde unos cuantos días a unos cuantos meses.

60 Por lo tanto, la tarea consiste en proporcionar un proceso para extraer metales a partir de materiales correspondientes que contienen metal, que preferiblemente hagan posible incrementar los rendimientos de metal respecto del material utilizado que contiene metal. Además, el método debe conducir a disminuir la duración requerida para la extracción así como la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para la extracción. Además, la composición preferiblemente no debe comprender ninguna sustancia que pueda interferir en el procesamiento del extracto que contiene el metal.

65 La tarea se resuelve mediante un método según la reivindicación 1.

ES 2 343 195 T3

Una composición preferida se caracteriza entonces porque el surfactante, en una concentración desde 0,01 a 0,3% en peso, de manera particularmente preferible de 0,05 a 0,25% en peso, en particular desde 0,1 a 0,2% en peso en una solución H₂SO₄ acuosa resistente al 2%, a 23°C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto en el vidrio después de 1 segundo, de manera particularmente preferible después de 0,5 segundos, en particular después de 0,1 segundo, en al menos 20°, de manera particularmente preferible al menos 20°, en particular en al menos 30°, especialmente en al menos 40°.

De acuerdo con la invención se encontró que los sistemas surfactantes descritos en concentraciones muy bajas favorecen la cinética de la extracción, incrementa el rendimiento de metal y hace posible reducir la cantidad de ácido sulfúrico utilizado.

La composición a usar de acuerdo con la invención es adecuada para extraer cualquier metal que pueda disolverse de los materiales de partida correspondientes, por ejemplo menas, roca o minerales, mediante tratamiento con ácido sulfúrico. Ejemplos de estos son los metales no ferrosos, cobre, níquel, plomo, cinc, cobalto, antimonio, mercurio y bismuto, en particular cobre.

En una modalidad preferida de la presente invención, la composición acuosa resultante con el surfactante tiene un ángulo de contacto en el vidrio de menos de 40°, de manera particularmente preferible menos de 30°, en particular menos de 20°.

El ángulo de contacto se mide en un porta objetos extra-blanco, con un espesor el portaobjetos de 1 mm, de la empresa Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Brunswick, La composición aproximada del portaobjetos es como sigue:

Composición química aproximada

Dióxido de silicio	SiO ₂	72.20%
Óxido de sodio	Na ₂ O	14.30%
Óxido de potasio	K ₂ O	1.20%
Óxido de calcio	CaO	6.40%
Óxido de magnesio	MgO	4.30%
Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃	1.20%
Óxido de hierro	Fe ₂ O ₃	0.03%
Trióxido de azufre	SO ₃	0.30%

Otras propiedades de los vidrios son como sigue

Coefficiente medio de expansión (20 - 300°)	90,6 x 10 ⁻⁷ /C°
Punto de expansión log n 14.5	513 °C
Punto de ablandamiento Littleton	720 °C

Radiación de la segunda superficie de espejo

Reflexión solar total (M=2) como una proporción de la reflexión normal de una segunda superficie de espejo en elevación solar de 30°: 95.3%.

Transparencia a la luz

Transparencia solar total (M = 2) como una proporción de la transparencia normal en elevación solar de 30°: 91.6%.

Índice de refracción de la luz

A λ = 546.07nm	1.5171
Densidad	2.479

El porta objetos se limpia con acetona y se seca en una estufa de secado a 70°C durante 2 horas antes de la medición del ángulo de contacto.

ES 2 343 195 T3

El surfactante utilizado en la composición a usar de acuerdo con la invención puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfótero. También pueden utilizarse mezclas de las clases de surfactantes anteriormente mencionados. Los surfactantes preferidos son aquellos que, después de la extracción del metal del material que contiene metal, no afecta adversamente el procesamiento adicional del metal extraído en la solución de ácido sulfúrico que contiene cobre, en particular la transferencia del mismo desde la fase de extracción acuosa en una fase orgánica. Los sistemas surfactantes adecuados deben ser buenos agentes humectantes aunque malos emulsionantes. En una modalidad preferida de la presente invención, se utiliza por lo tanto un surfactante que, durante la extracción de la fase acuosa con una fase orgánica, esencialmente no prolonga el tiempo hasta que se establece la separación de fase en comparación con una separación de fase sin surfactante.

Además, los surfactantes adecuados deben ser preferiblemente estables en las condiciones ácidas del ácido sulfúrico en una fase acuosa y deben ser preferiblemente biodegradables, de manera particularmente preferible fácilmente biodegradable.

Adicionalmente, puede tratarse de una mezcla de 5 a 95% en peso de al menos un alcohol alcoxilado ramificado (II), tal como se acaba de describir, y 5 a 95% en peso de un alcohol alcoxilado correspondiente en el que se encuentra presente un residuo de alquilo sin ramificar en lugar de un residuo de alquilo ramificado.

En los alcoholes alcoxilados de la fórmula general (I) R^2 es preferiblemente propilo, en particular n-propilo.

En los alcoholes alcoxilados de la fórmula general (I) n tiene preferiblemente un valor medio de 4 a 15, particularmente preferible 6 a 12, en particular 7 a 10.

m preferiblemente tiene un valor promedio desde 0,5 a 4, de manera particularmente preferible de 0,5 a 2, en particular de 1 a 2. La expresión "valor medio" se refiere a productos industriales en los cuales los números diferentes de unidades de óxido de alquilenos pueden estar presentes en las moléculas individuales. Describe la fracción en promedio de unidades correspondientes de óxido de alquilenos en productos industriales. Un valor de 0,5 por lo tanto significa que en promedio cada segunda molécula tiene una unidad correspondiente. De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, el límite 1 inferior reemplaza al límite 0,5 inferior para los índices n , m , p y q .

r es preferiblemente 0. s es preferiblemente 0.

El residuo R^1 es preferiblemente un residuo de alquilo de 8 a 15 átomos de carbono, de manera particularmente preferible alquilo de 8 a 13 átomos de carbono, en particular alquilo de 8 a 12 átomos de carbono, que al menos está individualmente ramificado. También pueden presentarse varias ramificaciones.

R^5 es preferiblemente metilo o etilo, en particular metilo.

R^6 es preferiblemente etilo.

Compuestos con residuos de alcohol, ramificados y sin ramificar, R^1 están presentes en las mezclas. Este es el caso, por ejemplo, de oxo-alcoholes que tienen una fracción de cadenas de alcohol lineal y una fracción de cadenas ramificadas. Por ejemplo, oxo-alcohol de 13 a 15 átomos de carbono con frecuencia tienen aproximadamente 60% en peso de cadenas de alcoholes completamente lineales pero además aproximadamente 40% en peso de α -metilramificada y cadenas de alcohol ramificada de C_{22} .

En los alcoholes alcoxilados de la fórmula general (II), R^3 es preferiblemente un radical alquilo de 8 a 15 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, de manera particularmente preferible un radical alquilo de 8 a 13 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada y en particular un radical alquilo de 8 a 12 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada. R^4 es preferiblemente propilo, en particular n-propilo. p preferiblemente tiene un valor promedio desde 4 a 15, de manera particularmente preferible un valor promedio desde 6 a 12 y en particular un valor promedio desde 7 a 10. q preferiblemente tiene un valor promedio desde 0,5 a 4, de manera particularmente preferible de 0,5 a 2, en particular de 1 a 2.

De manera correspondiente a los alcoholes alcoxilados de la fórmula general (I), los alcoholes alcoxilados de la fórmula general (II) también pueden presentarse como mezclas con residuos de alcohol ramificados y sin ramificar.

Como componentes de alcohol que sirven de base para los alcoxilados de alcohol se consideran no solo alcoholes puros sino también mezclas homólogas que tienen un rango de átomos de carbono. Los ejemplos son alcoholes de 8 a 10 átomos de carbono, alcoholes de 10 a 12 átomos de carbono, alcoholes de 13 a 15 átomos de carbono y alcoholes de 12 a 15 átomos de carbono. También son posibles mezclas de varios alcoholes.

Los alcoholes alcoxilados, o sus mezclas, de acuerdo con la invención se preparan preferiblemente mediante reacción de alcoholes de la fórmula general R^1-OH o R^3-OH o mezclas de alcoholes correspondientes de cadena lineal y ramificada, opcionalmente primero con óxido de alquilenos de 3 a 6 átomos de carbono, luego con óxido de etileno y subsecuentemente, de manera opcional, con óxido de alquilenos de 3 a 4 átomos de carbono y luego con un correspondiente óxido de alquilenos de 5 a 6 átomos de carbono. Las alcoxilaciones preferiblemente se llevan a cabo en presencia de catalizadores de alcoxilación. En particular se emplean catalizadores básicos, tal como hidróxido de

ES 2 343 195 T3

potasio. Por medio de catalizadores de alcoxilación especiales, tales como bentonitas o hidrotalcitas modificadas, tal como se describe, por ejemplo, en WO 95/04024, la distribución aleatoria de las cantidades de los óxidos de alquileo incorporados pueden generalmente estrecharse de tal manera que se obtienen alcoxilados "narrow range" o de rango estrecho.

5

En la fórmula general (III), p significa preferiblemente 0 a 5, en particular 0 a 3. Siempre que estén presentes bloques (B)_p, p es preferiblemente un número de 0,1 a 10, particularmente preferible 0,5 a 5, en particular 1 a 3.

En la fórmula general (III), n significa preferiblemente un número en el rango de 0,25 a 10, en particular de 0,5 a 7, m es preferiblemente un número en el rango de 2 a 10, en particular 3 a 6. B es preferiblemente propilenoxi y/o butilenoxi, especialmente propilenoxi en ambas posiciones.

10

q es preferiblemente un número en el rango de 1 a 5, particularmente en el rango de 2 a 3.

15 La suma p + n + m + q es al menos 1, preferiblemente 3 a 25, particularmente 5 a 15, en particular 7 a 13.

Preferiblemente 3 ó 4 bloques de óxido de alquileo están presentes en los alcoxilatos. De acuerdo con una modalidad, adyacente al radical de alcohol están inicialmente unidades de etilenoxi, adyacentes a las mismas unidades de óxido de propileno y adyacentes a las unidades de etilenoxi.

20

De acuerdo con una forma de realización, a continuación del residuo de alcohol están presentes primero unidades de etilenoxi, a continuación unidades de propilenoxi y a continuación a éstas, unidades de etilenoxi. Según otra forma de realización a continuación del residuo de alcohol se encuentran presentes primero unidades de propilenoxi, luego unidades de etilenoxi, luego unidades de propilenoxi y finalmente unidades de etilenoxi. En lugar de las unidades de propilenoxi también pueden estar presentes las otras unidades indicadas de alquilenoxi.

25

p, n, m y q designan aquí un valor medio que resulta como promedio para los alcoxilatos. Por lo tanto, p, n, m y q también pueden desviarse de los valores enteros.

En la alcoxilación de alcanoles, se obtiene generalmente una distribución del grado de alcoxilación que puede ajustarse en cierta extensión utilizando diferentes catalizadores de alcoxilación. Mediante la selección de las cantidades adecuadas de los grupos A y B, el espectro de propiedades de las mezclas de alcoxilados de acuerdo con la invención, pueden adaptarse de acuerdo con requerimientos prácticos.

30

Las mezclas de alcoxilados se obtienen por alcoxilación de los alcoholes C₅H₁₁CH(C₃H₇)CH₂OH en los que se basan.

35

Los alcoholes de inicio pueden obtenerse mezclando los componentes individuales de tal manera que resulta la proporción de acuerdo con la invención. Pueden prepararse por condensación de aldol de aldehído de ácido valérico e hidrogenación a continuación. La preparación de aldehído de ácido valérico y los isómeros correspondientes se efectúan por hidroformilación de buteno, tal como se describe, por ejemplo, en US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Edición, Volumen A1, páginas 323 y 328 y siguientes. La condensación aldol siguiente se describe, por ejemplo, en US 5,434,313 y Römpp, Chemie Lexikon, 9. Edición, palabra clave "Aldol-Addition", página 91. La hidrogenación del producto de la condensación de aldol sigue las condiciones de hidrogenación general.

40

45

Adicionalmente, 2-propilheptanol puede prepararse por condensación de 1-pentanol (como una mezcla del correspondiente metilbutan-1-ol) en presencia de KOH a temperaturas elevadas, véase por ejemplo Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Adicionalmente, la referencia puede hacerse para Römpp, Chemie Lexikon, 9. Edición, Georg Thieme Verlag Stuttgart, y las citas mencionadas aquí, y Tetrahedron, Vol. 23, páginas 1723 a 1733.

50

En la fórmula general (III), el residuo C₅H₁₁ puede tener el significado n-C₅H₁₁, C₂H₅CH(CH₃)CH₂ o CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂. Los alcoxilados son mezclas, en las están presentes de

55

70 a 99% en peso, preferiblemente de 85 a 96% en peso, de alcoxilados A1 en los que C₅H₁₁ tienen el significado n-C₅H₁₁ y

de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 4 a 15% en peso, de alcoxilados A2 en los que C₅H₁₁ tienen el significado C₂H₅CH(CH₃)CH₂ y/o CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂.

60

El radical C₃H₇ preferiblemente tiene el significado n-C₃H₇.

La alcoxilación es preferiblemente catalizada por bases fuertes que son convenientemente agregadas en la forma de un alcoholato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, regularmente en una cantidad desde 0,1 a 1% en peso, respecto de la cantidad del alcohol R²-OH (véase G. Gee *et al.*, J. Chem. Soc. (1961), página 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), página 180).

65

ES 2 343 195 T3

También es posible una catálisis ácida de la reacción de adición. En adición a los ácidos de Bronsted son adecuados los ácidos de Lewis como, por ejemplo, ArCl_3 o dieterato BF_3 , BF_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{SbCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, hidrotalcita también son adecuados (véase P.H. Plesch, *The Chemistry of Cationic Polymerization*, Pergamon Press, New York (1963)). Los compuestos de cianuro de metal doble (DMC) también son adecuados como el catalizador.

Como compuesto DMC pueden utilizarse teóricamente todos los compuestos conocidos por la persona experta en la materia.

Se describen compuestos DMC adecuados como catalizador, por ejemplo, en WO 99/16775 y DE-A-101 17 273. En particular, como catalizador para la alcoxilación son adecuados compuestos cianuro de metal doble de la fórmula general (IV):



Donde

- M^1 es al menos un ión de metal seleccionado del grupo que consiste de Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} y Ru^{3+} ,
- M^2 es al menos un ión de metal seleccionado del grupo que se compone de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ,
- A y X, independientemente uno del otro, son un anión seleccionado del grupo que consiste de haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrosulfato, fosfato, dihidrofosfato, hidrofosfato y bicarbonato,
- L es un ligando miscible con agua seleccionado del grupo que consiste de alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos que comprenden nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,
- k es un número fraccionario o entero mayor que o igual a cero y
- P es un aditivo orgánico,
- a, b, c, d, g y n se seleccionan de tal manera que se asegura la electroneutralidad del compuesto (1), y es posible que $c = 0$,
- e es el número de moléculas de ligando, es un número fraccionario o entero mayor que 0 o es 0,
- f y h, independientemente uno del otro, son un número fraccionario o entero mayor que 0 o son 0.

Los siguientes pueden mencionarse como aditivos orgánicos P: poliéter, poliéster, policarbonatos, éster de sorbitano de polialquilenglicol, glicidiléster de polialquilenglicol, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácidoacrílico), poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), poli(metiléter de vinilo), poli(etiléter de vinilo), poli(acetato de vinilo), alcohol de polivinilo, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), metilcetona de polivinilo, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, ácido maleico y copolímeros de anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos iónicos de superficie activa y de interfase activa o tensioactivos, ácido gálico o sus sales, ésteres o amidas, ésteres carboxílicos de alcoholes polihídricos y glicósidos.

Estos catalizadores pueden ser cristalinos o amorfos. Para el caso en que k es igual a cero, se prefieren compuestos cristalinos de cianuro de metal doble. En el caso en que k es mayor que cero, se prefieren catalizadores tanto cristalinos, parcialmente cristalinos, como también sustancialmente amorfos.

Entre los catalizadores modificados, existen varias modalidades preferidas. Una modalidad preferida comprende catalizadores de la fórmula (IV) en la cual k es mayor que cero. El catalizador preferido entonces comprende al menos un compuesto de cianuro de metal doble, al menos un ligando orgánico y al menos un aditivo orgánico P.

En otras modalidades preferidas, k es cero, e también es opcionalmente igual a cero y X es exclusivamente un carboxilato, preferiblemente formiato, acetato y propionato. Tales catalizadores se describen en WO 99/16775. En esta modalidad, se prefieren catalizadores cristalinos de cianuro de metal doble. Adicionalmente se prefieren catalizadores de cianuro de metal doble como se describen en WO 00/74845, que son cristalinos o en forma de plaquetas.

La preparación de los catalizadores modificados se efectúa combinando una solución de sal de metal con una solución de cianometalato que puede opcionalmente comprender tanto un ligando orgánico L como también un aditivo orgánico P. Después se agregan el ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico. En una modalidad preferida

ES 2 343 195 T3

de la preparación del catalizador, primero se prepara una fase de cianuro de metal doble inactivo y ésta se convierte a continuación en una fase activa de cianuro de metal doble activo mediante re-cristalización, tal como se describe en PCT/EP01/01893.

5 En otras modalidades preferidas de los catalizadores, f, e y k no son iguales a cero. Estos son catalizadores de cianuro de metal doble que comprenden un ligando orgánico miscible con agua (en general en cantidades desde 0,5 a 30% en peso) y un aditivo orgánico (en general en cantidades desde 5 a 80% en peso), como se describe en WO 98/06312. Los catalizadores pueden prepararse ya sea con agitación vigorosa (24 000 rpm utilizando un Turrax) o con agitación tal como se describe en US 5,158,922.

10 Particularmente, los catalizadores adecuados para la alcoxilación son compuestos cianuro de metal doble que comprenden cinc, cobalto o hierro o dos de los mismos. Por ejemplo, azul de Prusia es particularmente adecuado.

15 Se prefiere utilizar compuestos cristalinos DMC. En una modalidad preferida se utiliza como el catalizador un compuesto cristalino DMC del tipo Zn-Co, que comprende acetato de zinc como otro componente de sal metálica. Tales compuestos se cristalizan en una estructura monoclinica y tienen un hábito lamelar. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en WO 00/74845 o PCT/EP01/01893.

20 Los compuestos DMC adecuados como un catalizador pueden prepararse teóricamente por todos los métodos conocidos por la persona experta en la técnica. Por ejemplo, los compuestos DMCs pueden prepararse por precipitación directa, por el método de humedad incipiente ("incipient wetness") o por la preparación de una fase precursora y a continuación una recristalización.

25 Los compuestos DMC pueden utilizarse como un polvo, pasta o suspensión o pueden moldearse en un cuerpo moldeado, introducirse en cuerpos moldeados, espumas o similares o aplicarse a cuerpos moldeados, espumas o similares.

30 La concentración de catalizador utilizada para la alcoxilación, respecto del rango de cantidad final, es típicamente menos que 2000 ppm (es decir, mg de catalizador por kg de producto), preferiblemente menos que 1000 ppm, en particular menos que 500 ppm, de manera particularmente preferible menos que 100 ppm, por ejemplo menos que 50 ppm o 35 ppm, de manera especialmente preferible menos que 25 ppm.

35 La reacción de adición se lleva a cabo a temperaturas desde 90 a 240°C, preferiblemente de 120 a 180°C, en un frasco cerrado. El óxido de alquileno, o la mezcla de diferentes óxidos de alquileno, se introduce a la mezcla de alcohol de acuerdo con la invención, que se ha mezclado con álcali a la presión de vapor de la mezcla de óxido de alquileno que prevalece a la temperatura de reacción seleccionada. Si se desea, el óxido de alquileno puede diluirse con hasta aproximadamente 30 a 60% de un gas inerte. Esto proporciona seguridad adicional con respecto a la prevención de la poliadición explosiva del óxido de alquileno.

40 Si se utiliza una mezcla de óxido de alquileno, se forman cadenas de poliéter en las cuales los diferentes bloques de construcción de óxido de alquileno son distribuidos prácticamente de manera aleatoria. Variaciones en la distribución de los bloques de construcción a lo largo de la cadena de poliéter son el resultado de las diferentes velocidades de reacción de los componentes y también pueden lograrse arbitrariamente mediante alimentación continua de una mezcla de una composición de óxido de alquileno controlada por programa. Si los diferentes óxidos de alquileno diferentes se hacen reaccionar en sucesión, se obtienen cadenas de poliéter que tienen una distribución similar a bloques de las unidades estructurales de óxido de alquileno.

45 La longitud de las cadenas de poliéter oscila aleatoriamente dentro del producto de reacción alrededor de un valor medio que resulta del valor estequiométrico sustancialmente de la cantidad adicionada.

50 Las mezclas preferidas de alcoxilato de la fórmula general (III) pueden obtenerse mediante reacción de alcoholes de la fórmula general $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ con óxido de propileno/óxido de etileno en las secuencias mencionadas anteriormente en condiciones de alcoxilación. Se han descrito previamente condiciones de alcoxilación adecuadas y en Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte (Productos de adición de óxido de etileno con propiedades tensioactivas), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1984. Regularmente, la alcoxilación se lleva a cabo en presencia de catalizadores básicos, tales como KOH, en sustancia (ausencia de un solvente). Sin embargo, la alcoxilación también puede llevarse a cabo con el uso conjunto de un solvente. En tal caso se inicia una polimerización del óxido de alquileno en la cual inevitablemente ocurre una distribución aleatoria de los homólogos cuyo valor medio presente se indica con p, n, m y q.

60 En el caso de una propoxilación preferiblemente realizada primero y etoxilación solo a continuación, el contenido del alcohol residual en los alcoxilatos puede reducirse puesto que el óxido de propileno se adiciona de manera más homogénea a los componentes de alcohol. En contraste con esto, el óxido de etileno reacciona preferiblemente con etoxilatos, de modo que cuando el óxido de etileno se utiliza inicialmente para la reacción con los alcoholes, puede resultar una distribución homóloga más amplia. Las mezclas de alcohol utilizadas de acuerdo con la invención tienen regularmente un olor propio que puede ser suprimido en gran medida mediante la alcoxilación completa.

65 Las mezclas de alcoxilato de acuerdo con la invención requieren sólo un bloque de óxido de propileno (PO) de longitud muy corta, unida al alcohol preferiblemente en forma directa, con el fin de reducir el residuo de contenido

ES 2 343 195 T3

de alcohol. Esto es en particular muy ventajoso debido a que la biodegradabilidad del producto disminuye con el alargamiento del bloque de PO. Tales mezclas de alcoxilato permiten por lo tanto el grado máximo de libertad en la selección de la longitud del bloque PO, y la longitud se limita hacia abajo por el creciente contenido de alcohol residual y hacia arriba por el deterioro en la biodegradabilidad.

5

Los alcoxilados de isotridecanol, en forma de bloques, de la fórmula general (V) se describen, por ejemplo, en la DE 196 21 843 Al, cuyo contenido total de divulgación a este respecto se incorpora mediante referencia a la presente invención.

10 El isotridecanol que sirve de base como componente de alcohol (alcohol isotridecílico) es de origen sintético y se prepara mediante oligomerización de bloques estructurales adecuados de olefina inferior y a continuación oxo-síntesis (hidroformilación). De este modo, pueden trimerizarse catalíticamente isobutileno, 1-butileno, 2-butileno o mezclas de los mismos, puede tetramerizarse catalíticamente propileno o puede dimerizarse catalíticamente 2-metil-1-penteno. Las olefinas de 12 átomos de carbono obtenibles de este modo se convierten luego en el alcohol homólogo de 13
15 átomos de carbono, por ejemplo por medio de CO y H₂ sobre un catalizador adecuado.

La cantidad principal del isotridecanol se compone de alcanos de 13 átomos de carbono con al menos 3, en particular 4, ramificaciones (cadenas laterales de alquilo). Regularmente, son tetrametilnonanos, por ejemplo 2,4,6,8-tetrametil-1-nonanol o 3,4,6,8-tetrametil-1-nonanol. También pueden presentarse etildimetilnonanos, tal como 5-etil-
20 4,7-dimetil-1-nonanol.

Sin embargo, un componente alcohol que sirva de fundamento no es solamente isotridecanol puro sino también mezclas de homólogos de alcanos ramificados de 11 a 14 átomos de carbono los cuales comprenden isotridecanol como el componente principal. Tales mezclas homólogas se producen en ciertas condiciones durante la oligomerización de unidades estructurales de olefina inferior y la oxo-síntesis que le sigue, descritas arriba. Una composición típica de tal mezcla es como sigue:

- alcohol ramificado de 11 átomos de carbono (iso-undecanol) 2-15% en peso,
- 30 - alcohol ramificado de 12 átomos de carbono (iso-dodecanol) 15-35% en peso,
- iso-tridecanol 55-75% en peso y
- 35 - alcohol ramificado de 14 átomos de carbono (iso-tetradecanol) 1-10% en peso.

Del iso-tridecanol utilizado en la presente invención deben diferenciarse los "oxo-alcoholes de 13 a 15 átomos de carbono", que son mezclas de olefinas lineales correspondientes, es decir: alfa-dodeceno y alfa-tetradeceno, que han sido hidroformilados. Los alcanos de 13 y 15 átomos de carbono obtenidos son lineales y tienen máximo una ramificación.

Los grados de alcoxilación x e y, que regularmente son valores promedio puesto que existe una distribución aleatoria de las unidades de óxido de alquileo con un máximo de frecuencia que está generalmente presente, son preferible e independientemente uno del otro, números desde 1,5 a 2. Por medio de catalizadores de alcoxilación especiales, por ejemplo bentonitas o hidrotalcitas modificadas, como se describe en WO-A 95/04024, la distribución aleatoria puede ser ampliamente restringida de modo que se obtienen alcoxilados de rango estrecho "narrow range".

50 Los alcoxilados de isotridecanol (V) en forma de bloques son aductos (productos de adición) de óxido de etileno/óxido de propileno u óxido de butileno de la fórmula (Va)



55 donde n = 3 ó 4 (Va) o aductos de óxido de propileno o de óxido de butileno/óxido de etileno de la fórmula (Vb)



60 donde m = 3 ó 4 (Vb).

Si m o n es el número 3 ó 4, se prefiere el número 3 (bloque de óxido de propileno).

65 La relación de variables x e y, la cual es uno de los factores decisivos con respecto al balance entre porciones moleculares hidrofílicas e hidrofóbicas, es mayor 5 que o igual a 1 en el caso de los aductos (Va); preferiblemente la relación de x a y es de 1 : 1 a 4 : 1, en particular de 1,5:1 a 3 : 1.

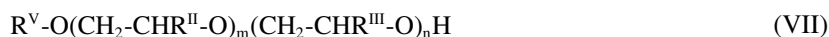
ES 2 343 195 T3

La relación de variables x e y en el caso de los aductos (Vb) es un poco menos crítico y es regularmente de 1:3 a 3:1, preferiblemente de 1:1,5 a 3:1.

Otras clases adecuadas de surfactantes no iónicos son alcoholes alcoxilados tapados en los grupos extremos o desactivados, en particular los alcoholes alcoxilados mencionados anteriormente. En una modalidad preferida, se trata de alcoxilados desactivados correspondientes de alcohol de la fórmula general (I), (II), (III) y (V). La tapada de los grupos extremos o desactivación puede efectuarse, por ejemplo, con sulfato de dialquilo, haluros de alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, haluros de fenilo, preferiblemente cloruros o bromuros, de manera particularmente preferible cloruro de cicloalquilo, bromuro de cicloalquilo, cloruro de fenilo o bromuro de fenilo.

Ejemplos de alcoxilatos desactivados también se describen en DE-OS 37 26 121, cuya divulgación total a este respecto se incorpora por referencia a la presente invención.

Los compuestos de la fórmula (V) se preparan mediante reacción de compuestos de polioxialquileno de la fórmula (VII)



donde R^V es hidrógeno o alquilo de 1 a 20 átomos de carbono y R^{II} , R^{III} , m' y n' tienen respectivamente el significado mencionado arriba, con un sulfato de dialquilo de la fórmula (VIII)



o un haluroalquilo de 1 a 10 átomos de carbono, en particular haluroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente cloruroalquilo o bromuroalquilo, halurociclohexilo o halurofenilo, preferiblemente cloruro o bromuro, donde R^{IV} tiene el significado arriba mencionado, en presencia de un hidróxido de metal alcalino. La reacción se lleva a cabo a una temperatura desde 20 a 60°C en presencia de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, y la concentración de hidróxido de metal alcalino no se permite menos de 35% en peso, respecto de la fase acuosa, durante la duración completa de la reacción y se usan al menos 1 mol de sulfato de dialquilo de la fórmula (VIII) y al menos un mol de hidróxido de metal alcalino por mol equivalente de grupos hidroxilo orgánicos. Todos los grupos alquilo mencionados arriba que aparecen en las fórmulas (VI), (VII) y (VIII) pueden ser tanto de cadena lineal como también ramificada. R^I , R^{IV} y R^V son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o sec-butilo.

R^I y R^V son adicionalmente, por ejemplo, pentilo, isopentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, isoctilo, nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, 3,5,5,7-tetrametilnonilo, isotridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo o eicosilo (las denominaciones isoctilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo son nombres triviales y se originan de los alcoholes obtenidos por la oxo-síntesis - véase en este contexto Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Edición, volumen 7, páginas 215 a 217, y volumen 11, páginas 435 y 436).

Como productos de partida preferiblemente se usan derivados de polioxialquilenos de la fórmula (VI), donde R^V es hidrógeno o alquilo de 8 a 16 átomos de carbono.

Además, los derivados preferidos de polioxialquileno de la fórmula (VII) son aquellos en los que la suma de m' y n' es de 3 a 10 o desde 50 a 100.

Como agente de alquilación se prefiere un sulfato de dialquilo de la fórmula (VIII), donde R^{IV} es etilo o en particular metilo.

Cuando se usan tales derivados de polioxialquileno de la fórmula (VII), donde R^V es hidrógeno, como materiales de partida, se efectúa una eterificación doble. En este caso, se llega a derivados eterificados de polioxialquileno de la fórmula (VI), donde R' es idéntico a R^{IV} .

Otra clase de surfactantes no iónicos comprende alquilpoliglucósidos que tienen preferiblemente 6 a 22, de manera particularmente preferible 10 a 18, átomos de carbono en la cadena de alquilo. Estos compuestos generalmente comprenden de 1 a 20, preferiblemente de 1,1 a 5, unidades de glucósido.

Ejemplos de compuestos de las fórmulas (IX) a (XI) son los productos de reacción de la n-butiltriglicolamina de la fórmula $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_3-C_4H_9$ con dodecanoato de metilo o los productos de reacción de la etiltetraglicolamina de la fórmula $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_4C_2H_5$ con una mezcla comercial de ésteres metílicos saturados de ácido graso de 8-18 átomos de carbono.

Como surfactantes no iónicos son adecuados además los derivados de ácido polihidroxi- o polialcoxi-graso, tales como polihidroxi-amidas de ácido graso, N-alcoxi- o amidas de ácido N-ariloxipolihidroxi-graso, etoxilados de la amina de ácido graso, en particular desactivados (tapados en grupos extremos), y alcoxilados de alcanolamidas de ácido graso.

ES 2 343 195 T3

Copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno (Pluronic® y Tetronic® marcas de BASF AG y BASF Corp.) son adecuados adicionalmente como surfactantes no iónicos. En una modalidad preferida se trata de copolímeros de bloques triples que tienen bloques de polietileno/polipropileno/polietileno y un peso molecular desde 4000 a 16 000, y la fracción de peso de los bloques de polietileno es de 55 a 90%, respecto de los copolímeros de bloque triple. Particularmente se prefieren copolímeros de bloque triple con un peso molecular de más de 8000 y un contenido de polietileno de 60 a 85% en peso, respecto de copolímeros de bloque triple. Estos copolímeros de bloque triple preferidos están comercialmente disponibles en particular bajo los nombres Pluronic F127, Pluronic F108 y Pluronic F98, en cada caso de BASF Corp., y se describen en WO 01/47472 A2, cuya divulgación completa a este respecto se incorpora a la presente invención por referencia.

Además, también pueden utilizarse preferiblemente los copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno que estén cerrados (desactivados) en uno o ambos extremos. Un cierre unilateral se logra, por ejemplo, utilizando un alcohol, en particular un alcohol de alquilo de 1 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo metanol, como un compuesto de partida para la reacción con un óxido de alquileno. Además, puede efectuarse el cierre o desactivación de los grupos extremos, por ejemplo en ambos extremos, mediante reacción del copolímero libre en bloque con sulfato de dialquilo, haluros de alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, haluros de fenilo, preferiblemente cloruros o bromuros, de manera particularmente preferible cloruro de cicloalquilo, bromuro de cicloalquilo, cloruro de fenilo o bromuro de fenilo.

Pueden utilizarse adicionalmente surfactantes individuales no iónicos o una combinación de diferentes surfactantes no iónicos. Es posible el uso de surfactantes no iónicos a partir de sólo una clase, en particular sólo alcoholes alcoxilados de 4 a 22 átomos de carbono. De manera alterna, sin embargo, también es posible usar mezclas de surfactante de diferentes clases.

Si un surfactante aniónico se utiliza en la composición de acuerdo con la invención, éste puede seleccionarse preferiblemente del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, sulfonatos de alcano, sarcosinatos de N-acilo, sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de olefina y disulfonatos de olefina, sulfonatos de éster alquílicos, ácidos policarboxílicos sulfonados, sulfonatos de alquilglicerina, sulfonatos de gliceriléster de ácido graso, sulfatos de éter poliglicólico de alquilfenol, sulfonatos de parafina, fosfatos de alquilo, isotionatos de acilo, tauratos de acilo, tauratos de acilmetilo, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los hemiésteres o hemiamidas de los mismos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de los mismos, mono- y diésteres de ácidos sulfonosuccínicos, alquilpoliglicósidos sulfatados, carboxilatos de alquilpoliglicol y sarcosinatos de hidroxialquilo.

Surfactantes aniónicos adecuados son sulfatos de alcohol grasos de alcoholes grasos que tienen, por ejemplo, 8 a 22, preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono, sulfatos de alcohol de 12 a 18 átomos de carbono, sulfato de laurilo, sulfato de cetilo, sulfato de miristilo, sulfato de palmitilo, sulfato de estearilo y sulfato de alcohol graso de sebo.

Otros surfactantes aniónicos adecuados son alcoholes etoxilados sulfatados de 8 a 22 átomos de carbono (sulfatos de alquiléter) o las sales solubles de los mismos. Se preparan compuestos de este tipo, por ejemplo, primero alcoxilando un alcohol de 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente un alcohol de 10 a 18 átomos de carbono, por ejemplo un alcohol graso, y luego sulfatando el producto de alcoxilación. Preferiblemente se usa óxido de etileno para la alcoxilación, de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 20 mol de óxido de etileno se emplea por mol de alcohol.

La alcoxilación de los alcoholes puede, sin embargo, también llevarse a cabo con óxido de propileno sólo o, si es apropiado, óxido de butileno. Aquellos alcoholes alcoxilados de 8 a 22 átomos de carbono los cuales comprenden óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de etileno y óxido de butileno u óxido de etileno y óxido de propileno y óxido de butileno también son adecuados. Los alcoholes alcoxilados de 8 a 22 átomos de carbono pueden comprender unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno en forma de bloques o en distribución aleatoria. Dependiendo del tipo de catalizador de alcoxilación, pueden obtenerse sulfatos de alquiléter que tienen una distribución homóloga de óxido de alquileno amplia o estrecha.

Otros surfactantes aniónicos adecuados son alcanosulfonatos, tales como alcanosulfonatos de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente alcanosulfonatos de 10 a 18 átomos de carbono, y jabones, tales como, por ejemplo, sales de sodio y potasio de ácidos carboxílicos saturados y/o insaturados de 8 a 24 átomos de carbono.

Otros surfactantes aniónicos adecuados son alquilbencensulfonatos de 8 a 20 átomos de carbono ("LAS") lineales, preferiblemente alquilbencensulfonatos lineales de 9 a 13 átomos de carbono y alquiltoluensulfonatos de 9 a 13 átomos de carbono.

Sulfonatos y disulfonatos de olefina de 8 a 24 átomos de carbono que también pueden ser mezclas de sulfonatos o disulfonatos de alqueno y de hidroxialcano, sulfonatos de éster alquílico, ácidos policarboxílicos sulfonados, sulfonatos de alquilglicerina, sulfonatos de gliceriléster de ácido graso, sulfatos de poliglicoléter de alquilfenol, parafinsulfonatos con aproximadamente 20 a aproximadamente 50 átomos de carbono (basados en parafina o mezclas de parafina obtenida de las fuentes naturales), fosfatos de alquilo, isotionatos de acilo, tauratos de acilo, tauratos de acilmetilo, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los hemiésteres o hemiamidas de los mismos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de los mismos, mono- y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, sarcosinatos de acilo, alquilpoliglicósidos sulfatados, carboxilatos de alquilpoliglicol y sarcosinatos de hidroxialquilo son adicionalmente adecuados como surfactantes aniónicos.

ES 2 343 195 T3

Los surfactantes aniónicos se agregan a la composición de acuerdo con la invención preferiblemente en forma de sales. Los cationes adecuados en estas sales son iones de metal alcalino, tales como sodio, potasio y litio, y sales de amonio tales como, por ejemplo, sales de hidroxietilamonio, di (hidroxietil)amonio y tio(hidroxietil) amonio.

5 Pueden utilizarse surfactantes aniónicos individuales o una combinación de diferentes surfactantes aniónicos. Es posible usar surfactantes aniónicos de una sola clase, por ejemplo únicamente sulfatos de alcohol graso o sólo sulfonatos de alquilbenceno, aunque también es posible usar mezclas de surfactantes de diferentes clases, por ejemplo una mezcla de sulfatos de alcohol graso y sulfonatos de alquilbenceno.

10 Si un surfactante catiónico se utiliza en la composición de acuerdo con la invención, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales imidazolinio y óxidos de amina.

15 Adicionalmente, pueden utilizarse surfactantes catiónicos, tal como se describe en WO 99/19435. Los ejemplos son sales de dialquildimetilamonio de 8 a 16 átomos de carbono, sales de dialcoxidimetilamonio o sales de imidazolinio con un residuo de alquilo de cadena larga.

20 Es posible usar surfactantes catiónicos individuales o una combinación de diferentes surfactantes catiónicos. Es posible usar surfactantes catiónicos de sólo una clase, pero también es posible usar mezclas de surfactantes de diferentes clases.

Ejemplos de unidades monoméricas de la fórmula (XII) son amina de dialilo, amina de metildialilo, sales de tetrametilamonio, sales de acrilamidopropil(trimetil)amonio (R^1, R^2 y $R^3 = H, R^4 = C(O)NH(CH_2)_2N^+(CH_3)_3X^-$), sal de metacrilamidopropil(trimetil)amonio (R^1 y $R^2 = H, R^3 = CH_3, H, R^4 = C(O)NH(CH_2)_2N^+(CH_3)_3X^-$).

25 Surfactantes anfóteros particularmente preferidos comprenden como unidades monoméricas derivados de dialilamina, en particular sal de dimetildialilamonio y/o sal de metacrilamidopropil(trimetil)amonio, preferiblemente en forma del cloruro, bromuro, yoduro hidróxido, fosfato, sulfato, sulfato ácido, etilsulfato, metilsulfato, mesilato, tosilato, formiato o acetato, en combinación con unidades monoméricas del grupo de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

30 Es posible usar un surfactantes anfóteros individuales o una combinación de diferentes surfactantes anfóteros.

35 Además, en el contexto de la presente invención, en la composición de acuerdo con la invención, es posible usar surfactantes de diferentes clases, por ejemplo surfactantes aniónicos con surfactantes catiónicos, surfactantes anfóteros con surfactantes no iónicos, etc. Pueden usarse surfactantes de uno, dos, tres o cuatro clases diferentes de surfactantes (no iónico, aniónico, catiónico y anfótero).

40 En una modalidad preferida, el ácido sulfúrico utilizado es ácido sulfúrico diluido con un contenido desde 1 a 80 g/l de H_2SO_4 , de manera particularmente preferible de 2 a 60 g/l de H_2SO_4 , en particular desde 5 a 40 g/l de H_2SO_4 .

45 En otra modalidad preferida, particularmente si la composición de acuerdo con la invención se utiliza para el pretratamiento de materiales de partida que contienen cobre, el ácido sulfúrico utilizado es ácido sulfúrico concentrado con un contenido preferiblemente de 25 a 500 g/l de H_2SO_4 , de manera particularmente preferible de 50 a 400 g/l de H_2SO_4 , especialmente de 75 a 300 g/l de H_2SO_4 .

50 La composición a usarse de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente otros aditivos para la extracción metálica que se conocen de por sí por parte de la persona experta en la técnica. Un ejemplo de esto son iones de hierro(III) para la extracción de cobre, preferiblemente en una concentración de 5 a 50 g/l respecto de la composición de acuerdo con la invención.

Los iones de hierro (III) se usan en la composición de acuerdo con la invención en forma de sulfato de hierro (III). Otros aditivos adecuados son, por ejemplo, aditivos que estabilizan iones Ca^{2+} que algunas veces tienen lugar en asociación con cobre. Ejemplos de estos son poliácridatos de sodio. Otros aditivos adecuados son iones de aluminio.

55 Es objeto de la presente invención un método para la extracción de metales a partir de materiales que contienen los metales. Esto es la extracción de cobre preferiblemente de menas escasas en cobre y productos de desecho con un contenido de cobre desde, preferiblemente, menos de 3%, preferiblemente menos de 2%, particularmente menos de 1%. Los productos de desecho pueden ser, por ejemplo, el producto calcinado de piritas que contiene cobre y que se obtiene en la producción de ácido sulfúrico.

60 Además, el método de acuerdo con la invención también es adecuado para extraer cobre de óxidos, sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos que contienen cobre.

65 Las menas de cobre sulfúricas más importantes son calcopirita $CuFeS_2$ (= " $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ "), mena de pavón (bornita) Cu_3FeS_3 (= " $3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ "), cubanita $CuFe_2S_3$ y cobre glance (calcocita) Cu_2S . Entre las menas de óxidos pueden mencionarse menas de cobre rojo (cuprita) Cu_2O , la malaquita verde $Cu_2(OH)_2(CO_3)$ (= " $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ") y menas de cobre azul (azurita) $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ (= " $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ").

ES 2 343 195 T3

Además, el método de acuerdo con la invención también es adecuado para extraer cobre de las menas escasas en cobre y productos de desecho que tienen un contenido de cobre de generalmente menos que 2%. Tales productos de desecho se obtienen como producto de piritas calcinadas que contienen cobre, por ejemplo en la producción de ácido sulfúrico.

5 El método de acuerdo con la invención entonces comprende las siguientes etapas de proceso:

- (a) suministrar un material, que contiene metal, opcionalmente molido,
- 10 (b) suministrar una composición a usar de acuerdo con la invención y
- (c) poner en contacto el material que contiene metal con la composición para obtener una lejía madre enriquecida con metal.

15 Por poner en contacto el material que contiene metal con la composición se entiende de acuerdo con la invención preferiblemente que el material que contiene metal se acumula y luego la composición se hace percolar o fluir a través del material acumulado. La aspersión del metal que contiene el material se efectúa preferiblemente a gotas. Después de la separación del metal de la composición, ésta se usa preferiblemente de nuevo para más procesos de extracción.

20 En una modalidad preferida, el material que contiene metal primero se muele antes de la extracción de metal, de modo que se obtienen partículas que tienen un diámetro de aproximadamente 10 μ m. Ya aquí, durante el proceso de molienda, puede agregarse el surfactante previsto de acuerdo con la invención. Las partículas molidas entonces se acumulan y, usualmente, las acumulaciones se forman con 100.000 a 500.000 toneladas de material de partida. Entonces estas se extraen - tal como se describió antes - con la ayuda de la composición de acuerdo con la invención.

25 Debe señalarse expresamente que las composiciones pueden aplicarse en diferentes rangos de concentración durante el proceso de extracción (procedimiento de gradiente). Además, las sustancias tensioactivas (como parte de la composición) también pueden agregarse parcial o completamente aún antes del inicio del proceso de extracción al material de partida o a la roca, por ejemplo durante la molienda de los materiales.

30 La cantidad de surfactante no iónico utilizado es de 1 a 30 ppm, preferiblemente de 1 a 20 ppm, de manera particularmente preferible de 2 a 15 ppm, en especial de 3 a 10 ppm, por tonelada del material de partida. Ha demostrado ser favorable utilizar una concentración más elevada al inicio del proceso de extracción que antes del término de la extracción.

35 Dependiendo del material de partida a ser extraído, también puede ser preferible si el material de partida a ser extraído primero se somete a pre-tratamiento con un ácido sulfúrico concentrado para humectar y después se efectúa la extracción del metal con un ácido sulfúrico diluido. Tal procedimiento, por ejemplo, se recomienda en US 4,091,070 para la extracción de cobre, cuya divulgación a este respecto se incorpora por referencia a la presente invención. En el contexto de la presente invención, al menos un surfactante previsto de acuerdo con la invención puede agregarse al ácido sulfúrico concentrado y al diluido. Alternativamente, sin embargo, también es posible que el surfactante se agregue sólo al ácido sulfúrico concentrado o sólo al diluido.

40 Si se utiliza ácido sulfúrico concentrado para el pre-tratamiento (humectación), la concentración del mismo es preferiblemente de 25 a 500 g/l de H_2SO_4 , de manera particularmente preferible de 50 a 400 g/l de H_2SO_4 , en particular de 75 a 300 g/l de H_2SO_4 .

45 Si el cobre debe extraerse como metal, otro pre-tratamiento adecuado en el contexto de la presente invención para el material de partida que contiene cobre a ser extraído es calcinación. Esto se efectúa preferiblemente calentando en los llamados hornos de calcinado, por ejemplo, hornos giratorios, hornos de plataforma múltiple u hornos de calcinado de lecho fluidizado, con admisión de aire. En general, sulfuros de metal, arseniuros y antimoniuros de cobre y metales asociados se convierten en los óxidos correspondientes.

50 En una modalidad preferida, el metal puede removerse de la lejía madre acuosa obtenida extrayendo con un agente orgánico, soluble, formador de complejos. Para esto pueden emplearse, por ejemplo, formadores (orgánicos, solubles) de complejos de las empresas Cognis (tipos Lix[®]) y Cytec.

55 Preferiblemente se trata de oxima de 2-hidroxi-5-nonilacetofenona, la cual se utiliza en una solución orgánica (Shellsol[®]). Después de esto, el cobre se transfiere desde la solución orgánica, preferiblemente por medio de ácido sulfúrico acuoso, a una fase acuosa, preferible fuertemente ácida y se obtiene de la misma mediante un método electroquímico. Estos procedimientos se conocen de por sí por parte de la persona experta en la materia y se describen, por ejemplo, en US 4,120,935 y US 4,091,070, cuya divulgación se incorpora a la presente invención por referencia.

60 Alternativamente, en el caso de extracción de cobre, el cobre extraído de la lejía madre obtenida en el proceso de acuerdo con la invención también puede precipitarse por medio de chatarra. Este procedimiento, denominado generalmente como "cementar", es conocido por la persona experta. Al cementar le sigue normalmente una fundición del cobre extraído y la purificación electrolítica.

ES 2 343 195 T3

Como ya se mencionó, los surfactantes particularmente preferidos son aquellos que permanecen en la fase que contiene ácido sulfúrico acuoso durante la extracción de la lejía madre acuosa que contiene ácido sulfúrico con el formador orgánico de complejos. En una modalidad preferida de la presente invención, la solución acuosa con contenido de ácido sulfúrico, la cual contiene al menos un surfactante, puede utilizarse por lo tanto para otros pasos de extracción adicionales. Con esto puede evitarse que deba agregarse surfactante fresco después de cada paso de extracción. Tal reciclado es ventajoso en particular por razones económicas.

En una modalidad adicional de la presente invención, también es posible aplicar el surfactante previsto de acuerdo con la invención independientemente de la solución acuosa que contiene ácido sulfúrico, por ejemplo, como una solución acuosa separada, en el material a extraerse. Esto puede efectuarse de manera preferida inmediatamente antes, después o durante la aplicación de la solución acuosa que contiene ácido sulfúrico. Dependiendo del material que contiene cobre a ser extraído, puede ser suficiente si el surfactante previsto de acuerdo con la invención se utiliza solo en los primeros pasos de la extracción, mientras de aquí en adelante la cantidad del surfactante utilizada puede reducirse gradualmente (procedimiento de gradiente) o puede prescindirse de la adición del surfactante.

La extracción del material de partida que contiene metal generalmente se lleva a cabo hasta que el contenido del metal extraído es menor que 1 g/l. Los periodos de 5 días a varios meses son acostumbrados para este propósito, dependiendo del tipo de material a ser extraído y la cantidad del mismo.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Determinación del ángulo de contacto

Los ángulos de contacto se midieron con un instrumento de medición de ángulo de contacto de alta velocidad basado en video del tipo OCAH 200 de la compañía Dataphysics Instruments GmbH, Raiffeisenstr. 34, Filderstadt, en un porta objetos extrablanco de Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Brunswick. Los surfactantes o combinaciones de surfactantes de acuerdo con la invención listados en la Tabla 1 se utilizaron en las concentraciones (% en peso) indicadas en la tabla 2 en una solución acuosa al 2% de ácido sulfúrico. El ángulo de contacto se determinó a 23°C un segundo después de la aplicación. En estas condiciones el ángulo de contacto del ácido sulfúrico al 2% sin surfactantes agregados es de 50°. De manera correspondiente, los ejemplos que no están de acuerdo con la invención se listan en la Tabla 3. Las indicaciones numéricas con respecto al contenido de óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO) se entenderán como molar respecto de 1 mol de alcohol (Tabla 1). La alcoxilación se lleva a cabo en forma de bloque en sucesión indicada o por inyección de mezcla (random/mix).

Pruebas de columna

Las pruebas de columna, donde las muestras representativas de las rocas que contienen cobre se empaquen en columnas y se extraen con solución diluida de ácido sulfúrico, sirven de modelo para llevar a cabo la lixiviación de acumulación a nivel industrial. La adición de surfactantes de acuerdo con la invención resulta en un incremento de la producción de cobre y/o en una cinética mejorada de la lixiviación.

Para verificar la eficacia mejorada de las composiciones reivindicadas con contenido de surfactante, las soluciones acuosas de ácido sulfúrico al 2% que contienen 50 - 200 ppm de surfactante se utilizan en comparación con la solución respectiva que no contiene surfactante. La lixiviación se llevó a cabo durante 30 días bajo adición continua o discontinua del surfactante a una rata de flujo de 140 ml/día por kg de mineral.

Las columnas tuvieron un diámetro interno de 28 cm, una longitud de 100 cm y se llenaron con aproximadamente 90 kg de mineral. El mineral se molió y se tamizó a un tamaño de partícula x de $0,2 \leq x \leq 2,5$ cm. El contenido de cobre fue de 0,5 - 1,5 g/t de roca. se utilizaron los minerales de la mina Minera El Alba, Calama, II Región, Chile (muestras tomadas en febrero y septiembre de 2005). Los resultados se resumieron en la Tabla 4.

Los valores de % acumulados sobre el rendimiento de cobre se refieren al contenido total de cobre de las columnas individuales. El contenido de cobre se determinó mediante ICP-OES (plasma acoplado inductivamente espectroscopia de emisión óptica) en un Vista MPX de la compañía Varian, Inc., Darmstadt.

ES 2 343 195 T3

TABLA 1

Sistema surfactante ejemplo No.	Composición química
1	Alcohol de Guerbet de C ₁₀ + 1,2 PO + 4,8 EO
2	Alcohol de Guerbet de C ₁₀ + 2,5 PO + 6,0 EO (procedimiento Random/Mix.)
3	Alcohol de Guerbet de C ₁₀ + 6,7 EO + 6,5 PO (procedimiento Random/Mix.)
4	Oxo-Alcohol de C ₉ /C ₁₁ + 7 EO + 1,5 BuO
5	Iso-Oxo-Alcohol de C ₁₀ + 10 EO + 1,6 Pentenóxido
6	Oxo-Alcohol de C ₁₃ -C ₁₅ +6,1 EO + 3,2 PO, bloqueo de grupos extremos con DMS (sulfato de dimetilo)
7	Oxo-Alcohol de C ₁₃ + 5,8 EO + 2,5 EO
8	Oxo-Alcohol de C ₁₃ + 8 EO
9	Oxo-Alcohol de C ₁₃ + 10 EO
10	Iso-Oxo-Alcohol de C ₁₀ + 10 EO + 1,6 Pentenóxido / n-Hexanol + 5 EO 60/30 % en peso
11	Oxo-Alcohol de C ₁₃ /C ₁₅ + 6,1 EO + 3,3 PO, bloqueo de grupos extremos con DMS (sulfato de dimetilo) / 44PO + 38EO 60/35 % en peso
12	Pluronic® PE 6400 (Polímero en bloques de PO-EO, BASF AG Ludwigshafen)
13	Pluronic® PE 6800 (Polímero en bloques de PO-EO, BASF AG Ludwigshafen)
14	Emulan® HE 50 (Alcohol etoxilado, BASF AG Ludwigshafen)
15	Plurafac® LF 403 (Alcohol etoxilado graso, BASF AG Ludwigshafen)
16	Lutensol® AT 11 (Alcohol etoxilado graso de C ₁₆ /C ₁₈ , BASF AG Ludwigshafen)
17	Texapon® NSO (solución acuosa, sulfato de laurilo, sal de Na, Cognis, Düsseldorf)

TABLA 2

Sistema surfactante ejemplo No.	% en peso en ácido sulfúrico al 2%	Ángulo de contacto [°] después de 1 segundo a 23 °C
1	0,15	19
1	0,25	26
2	0,10	12
2	0,30	8
3	0,10	10
4	0,10	17
5	0,15	12
6	0,15	18

ES 2 343 195 T3

Sistema surfactante ejemplo No.	% en peso en ácido sulfúrico al 2%	Ángulo de contacto [°] después de 1 segundo a 23 °C
6	0,10	19
7	0,15	11
7	0,25	15
8	0,15	28
9	0,20	29
9	0,30	25
10	0,15	13
10	0,20	11
10	0,30	07
11	0,25	17

TABLA 3

Sistema surfactante ejemplo No.	% en peso en ácido sulfúrico al 2%	Ángulo de contacto [°] después de 1 segundo a 23 °C
12	0,25	49
13	0,25	45
14	0,30	44
15	0,25	47
16	0,25	48
17	0,30	45

TABLA 4

Sistema surfactante ejemplo No.	Concentrado ppm	Rendimientos acumulados de Au [%] después de				Observaciones
		5 Días	10 Días	20 Días	30 Días	
-	-	65	72,5	74	74,5	El Alba, Febrero 2005
1	50	67	73	76	77,5	Adición continua de surfactante
1	200	68	73,5	74,5	78,5	7 Días, luego sin adición de surfactante
2	50	69,5	74	77	78	Adición continua de surfactante
2	150	70,5	77	77,5	77,5	10 Días, luego sin adición de surfactante
3	50	66	74	76,5	78,5	Adición continua de surfactante
3	200	68,5	74,5	76	79	7 Días, luego sin adición de surfactante
4	40	67	74	75	76,5	10 Días, luego sin adición

ES 2 343 195 T3

		Rendimientos acumulados de Au [%] después de					
5	Sistema surfactante ejemplo No.	Concentrado ppm	5 Días	10 Días	20 Días	30 Días	Observaciones
10							de surfactante
	-	-	68	74	78	78,5	El Alba, Septiembre 2005
15	11	50	69	75	79	80,5	Adición continua de surfactante
	10	50	70	76	79,5	81	Adición continua de surfactante
20	7	30	71	77	80	81,5	Adición continua de surfactante

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 343 195 T3

REIVINDICACIONES

1. Método para extraer metal de materiales que contienen metal, que comprende las siguientes etapas de proceso:

(1a) suministro de un material, opcionalmente molido, que contiene metal,

(1b) suministro de una composición que contiene ácido sulfúrico y al menos un surfactante de una de las siguientes fórmulas

Fórmula (I)



Con los significados:

R¹ es alquilo- o alquilfenol de C₄₋₂₂ al menos una vez ramificado,

R² es alquilo de C₃₋₄

R⁵ es alquilo de C₁₋₄

R⁶ es metilo o etilo

n es un valor medio de 1 a 50

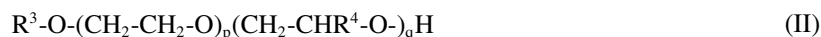
m es un valor medio de 0 a 20, preferentemente 0,5 a 20

r es un valor medio de 0 a 50

s es un valor medio de 0 a 50,

donde m es al menos 0,5 cuando R⁵ es metilo o etilo o r tiene el valor 0, o

Fórmula (II)



con los significados

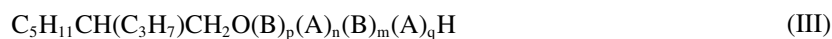
R³ es alquilo o alquilfenol de C₄₋₂₂ ramificado o no ramificado

R⁴ es alquilo de C₃₋₄

p es un valor medio de 1 a 50, preferentemente 4 a 15

q es un valor medio de 0,5 a 20, preferible 0,5 a 4, más preferido 0,5 a 2

o alcoxilados que contienen mezclas de alcoxilados de la fórmula (III)



con los significados

A es etilenoxi

B es de manera respectiva independientemente alquilenoxi de C₃₋₁₀, preferentemente propilenoxi, butilenoxi, pentilenoxi o mezclas de los mismos,

y los grupos A y B están presentes en forma de bloques en la sucesión indicada,

p es un número de 0 a 10,

n es un número mayor que 0 a 20,

m es un número mayor que 0 a 20,

ES 2 343 195 T3

q es un número mayor que 0 a 10,

p + n + m + q al menos 1,

5 donde

70 a 99% en peso de alcoxilados A1 en los cuales C₅H₁₁ tiene el significado de n-C₅H₁₁, y

1 a 30% en peso de alcoxilados A2 en los que C₅H₁₁ tiene el significado de C₂H₅CH(CH₃)CH₂ y/o CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂, se encuentran en la mezcla

Fórmula (V)



15

en la cual

R designa un residuo de iso-tridecilo,

20

m representa el número 2 y simultáneamente n representa el número 3 ó 4 o

m representa el número 3 ó 4 y simultáneamente n representa el número 2 y

25

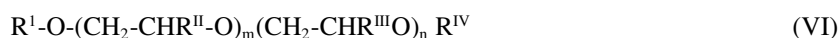
x e y significan, independientemente uno de otro números de 1 a 20,

y en el caso de que m = 2/n = 3 o 4 la variable x es mayor o igual a y

o

30

Fórmula (VI)



35

en la cual

R^I es hidrógeno o alquilo de C₁-C₂₀,

40

R^{II} y R^{III} son iguales o diferentes y son, respectivamente, de manera independiente uno de otro, hidrógeno, metilo o etilo y

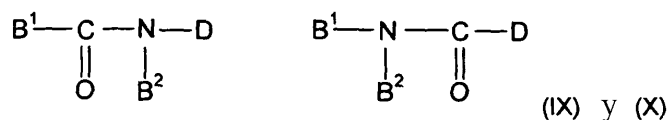
R^{IV} es alquilo de C₁-C₁₀, preferentemente alquilo de C₁-C₄, ciclohexilo o fenilo, y

45

m' y n' son iguales o diferentes y mayores o iguales a 0,

con la condición de que la suma de m' y n' sea de 3 a 300 o N-alquilclucamidas de las estructuras generales (IX) y (X)

50



55

donde B¹ es un alquilo de C₆ a C₂₂, preferentemente un alquilo de C₁₀ a C₁₈, B² es hidrógeno o alquilo de C₁ a C₄, preferentemente CH₃, y D es un residuo de polihidroalquilo con 5 a 12 átomos de C, preferentemente un residuo de C₅ o C₆, y al menos 3 grupos hidroxilo, o

60

alcoxilados bloqueados en los grupos extremos de amidas de ácido graso de la fórmula (XI)



65

en la cual

R¹ designa un residuo alquilo o alquenilo de C₅ a C₂₁,

ES 2 343 195 T3

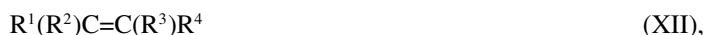
R² significa un grupo alquilo de C₁ a C₄,

A¹ representa un alquileo de C₂ a C₄,

5 y designa el número 2 ó 3 y

x tiene un valor de 1 a 6, o

10 un surfactante anfótero seleccionado del grupo de los surfactantes que contienen ácidos carboxílicos así como además, al menos, una unidad monomérica etilénicamente insaturada de la fórmula general (XII)



15 en la cual R¹ a R⁴ representan, independientemente uno de otro, -H, -CH₃, un residuo de alquilo saturado, de cadena recta o ramificada, con 2 a 12 átomos de carbono, un residuo alqueno insaturado uno o más veces, de cadena recta o ramificada, con 2 a 12 átomos de carbono, residuos de alquilo o alqueno, como ya se definieron previamente, sustituidos con NH₂, OH o COOH, un grupo de heteroátomos con al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternario o al menos un grupo amina con una carga positiva en el rango de pH entre 2 y 11 o representan
20 COOH o COOR⁵, donde R⁵ es un residuo de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada, con 1 a 12 átomos de carbono, y

(1c) poner en contacto el material que contiene metal con la composición, por lo cual se obtiene una lejía madre enriquecida con metal, **caracterizado** porque el surfactante que está en una concentración de 0,1 a 3% en peso en una
25 solución acuosa de H₂SO₄ al 2% a 23°C conduce a una disminución del ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo en al menos 10°, y la composición tiene un ángulo de contacto sobre vidrio de menos de 40°.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el método sirve para la extracción de cobre.

30 3. El proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** porque el cobre se transfiere de la lejía madre acuosa obtenida a una fase orgánica por extracción con un agente formador de complejos soluble en un medio orgánico, y en seguida el cobre se transfiere de la solución orgánica por medio de ácido sulfúrico en una fase acuosa y de esto se obtiene mediante un método electroquímico.

35 4. Método de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como surfactantes se usa un alcohol alcoxlado, bloqueado o cerrado en los grupos extremos, de las fórmulas (I), (II), (III), (V), donde el bloqueo o cierre de los grupos extremo se efectúa con sulfato de dialquilo, haluro de alquilo de C₁-C₁₀ o haluro de vinilo.

40

45

50

55

60

65