



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123722** (13) **C2**  
(51) МПК**B03D 1/01** (2006.01)  
**C07C 213/08** (2006.01)НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: <b>а 2020 04657</b>	(72) Винахідник(и): <b>Ардт Матіас (DE), Педайн Клаус-Ульріх (DE), Мюллер Піа (DE), Сольдуга Рамірес Хемма (DE), Шунк Ів (DE), Кохан Йозеф (DE)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>16.01.2018</b>	(73) Володілець (володільці): <b>КЛАРІАНТ ІНТЕРНЕТНЛ ЛТД, Rothausstrasse 61, 4132 MuttENZ, Switzerland (CH)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>20.05.2021</b>	(74) Представник: <b>Слободянюк Алла Василівна, реєстр. №25</b>
(41) Публікація відомостей про заявку: <b>12.10.2020, Бюл.№ 19</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: <b>WO 2008089906 A1, 31.07.2008 EP 1949964 A1, 30.07.2008</b>
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>19.05.2021, Бюл.№ 20</b>	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2018/050914, 16.01.2018</b>	

**(54) ЕСТЕРКВАТИ ДЛЯ ФЛОТАЦІЇ НЕСУЛЬФІДНИХ МІНЕРАЛІВ І РУД І СПОСІБ****(57) Реферат:**

Цей винахід стосується естеркватів, які можна одержати реакцією ди- або триалканоламінів з сумішшю жирних кислот і полікарбонових кислот, і кватернізацією одержаних таким чином складних ефірів алкілувальним агентом, де зазначені ди- або триалканоламіни мають формулу (I), в якій  $R^1$  і  $R^2$ , незалежно один від одного, являють собою гідроксіалкільні радикали, що містять 1-20 атомів вуглецю, гідроксіалкільні радикали, що містять 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, або аддукти 1-20 молів етиленоксиду з гідроксіетильною групою, і  $R^3$  являє собою атом водню, алкільну групу, що містить 1-20 атомів вуглецю, алкенільну групу, яка містить 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, гідроксіалкільну групу, яка містить 1-20 атомів вуглецю, гідроксіалкенільну групу, яка містить 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, або аддукти 1-20 молів етиленоксиду з гідроксіетильною групою; жирні кислоти мають формулу (II), в якій  $R^4$  являє собою аліфатичну, лінійну або розгалужену вуглеводневу групу, що містить 5-29 атомів вуглецю і 0, 1, 2 або 3 подвійні зв'язки; і полікарбонові кислоти мають формулу (III), в якій Y являє собою атом вуглецю або насичену, або ненасичену аліфатичну вуглеводневу групу, що містить 2-5 атомів вуглецю, яка, необов'язково, містить одну або більше гідроксильних груп, і X являє собою атом водню або гідроксильну, або карбоксильну кислотну групу. Цей винахід стосується також застосування зазначених естеркватів як збирачів при флотації нессульфідних мінералів.

UA 123722 C2



Галузь техніки, до якої належить винахід

Цей винахід стосується нових естеркватів, одержуваних реакцією ді- або триалканоламінів з жирними кислотами і полікарбонowymi кислотами, кватернізацією одержаних складних ефірів, необов'язково після алкоксилування. Цей винахід стосується також способу пінної флотації несольфідних мінералів і руд, а більш конкретно – застосування естеркватів як збирачів у способі проведення пінної флотації.

Рівень техніки

Флотація є технологією розділення, яка широко застосовується у переробці мінералів. З її допомогою здійснюють розділення сирих руд на цінний матеріал і пусту породу. Несольфідні матеріали і руди в контексті цього винаходу включають, наприклад, кальцит, апатит, флюорит, шееліт, барит, оксиди заліза і інші оксиди металів, прикладами яких є оксиди титану і цирконію, а також певні силікати і алюмосилікати.

При флотаційній переробці, мінерал або руду спочатку піддають сухому або, переважно, вологому розмелюванню і суспендують у воді. Потім збирач, часто разом з піноутворювачами і іншими допоміжними реагентами, такими як-от антиколектори або активатори, додають до суміші руда/вода для відділення цінного матеріалу від порожньої породи. Після певного часу, необхідного реагенту для надання своєї дії (кондиціонування), у суспензію подають повітря і рівномірно розподіляють його по об'єму камери, генеруючи піну на поверхні флотаційної камери.

Збирач гідрофобізує поверхню мінералів, так щоб вони прикріплювалися до поверхні бульбашок повітря, коли бульбашки зустрічаються з частинками. Гідрофобізація мінералів збирачами є селективною, так щоб у разі прямої флотації різні цінні мінерали спливали до поверхні, а у разі зворотної флотації у поверхні збиралися частки пустої породи. Піну, яка містить тверді частки, видаляють з камери. Метою флотації є максимальний вихід у відділенні порожньої породи від цінного матеріалу мінералів і руд, при цьому бажано також досягти високого рівня збагачення цінного матеріалу.

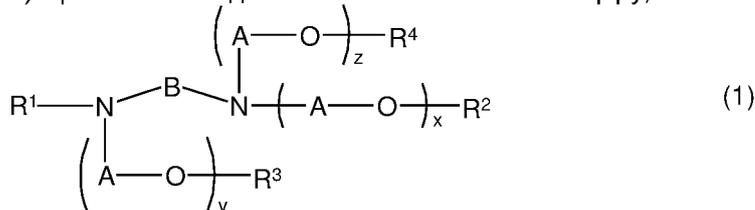
У разі флотації несольфідних мінералів, як у випадку зворотної флотації кальциту, наприклад, застосовувані збирачі включають, зокрема, аніонні, катіонні і амфолітні поверхнево-активні речовини, які зазвичай мають також і піноутворювальну дію, тим самим знімаючи необхідність додаткового додавання піноутворювача. Кальцит є цінним наповнювачем у паперовій промисловості і дозволяє регулювати білизну і прозорість паперу. Кальцитні мінерали, однак, часто супроводжуються силікатами, оксидами заліза тощо, які чинять негативний вплив на чистоту і тому повинні віддалятися.

Документ WO-2008/089906 приймається за попередній рівень техніки, і в ньому описана особлива ефективність застосування полімерних естеркватів як збирачів силікатів і солей магнію у несольфідних формаціях.

У DE-102008056338 описане застосування композиції, яка складається з

А) щонайменше одного четвертинного амонійного з'єднання, яке містить щонайменше один органічний радикал, який містить 1-36 атомів вуглецю, пов'язаний з амонієвим атомом азоту, і необов'язково містить гетероатоми, і

В) щонайменше одного амін-алкоксилатного ефіру, який має формулу (1), або його солі



в якій

А і В незалежно один від одного являють собою C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> алкіленовий радикал,

R<sup>1</sup> являє собою C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> алкільний радикал або алкенільний радикал,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно один від одного являють собою Н або C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> ацильний радикал, за умови, що щонайменше один з радикалів R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> або R<sup>4</sup> являє собою C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> ацильний радикал,

x, y, і z незалежно один від одного являють собою цілі числа від 0 до 50, за умови, що x+y+z дорівнює цілому числу від 1 до 100,

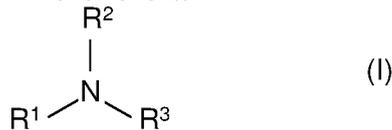
у кількості від 10 до 5000 грам на тонну руди, як збирача для флотації силікатів.

Метою цього винаходу є розробка покращеного збирача для різних процесів флотації, який дозволяє досягти більш високої селективності при певній кількості збирача і з тим самим виходом. Збирач повинен бути, зокрема, придатним для зворотної флотації кальциту і для одержання більш чистого кальциту з мінімізацією втрат.

Несподівано було виявлено, що естерквати, одержані шляхом реакції ді- або триалканоламінів з жирними кислотами і полікарбонowymi кислотами, звичайною кватернізацією одержаних складних ефірів – необов'язково після алкоксилування – являють собою покращені збирачі для різних процесів флотації. Особливо в контексті зворотної флотації кальциту, нові естерквати несподівано показали навіть більш високу ефективність і до того ж вони мають дуже хорошу придатність до біорозкладання, що особливо важливо для виробників кальциту.

Суть винаходу

Отже, предметом цього винаходу є естерквати, одержувані шляхом реакції ді- або триалканоламінів з сумішшю жирних кислот і полікарбонowych кислот і подальшої кватернізації одержаних складних ефірів алкілірувальним агентом, де зазначені ді- або триалканоламіни мають формулу (I)



в якій

$R^1$  і  $R^2$  незалежно один від одного являють собою гідроксиалкільні радикали, які містять 1-20 атомів вуглецю, гідроксиалкільні радикали, які містять 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, або аддукти 1-20, переважно 2-5 молів етиленоксиду з гідроксиетильним радикалом, і

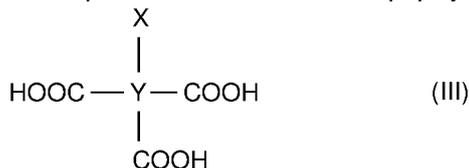
$R^3$  являє собою атом водню, алкільний радикал, що містить 1-20 атомів вуглецю, алкенільний радикал, що містить 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, гідроксиалкільний радикал, що містить 1-20 атомів вуглецю, радикал, що містить 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, або аддукти 1-20, переважно 2-5 молів етиленоксиду з гідроксиетильним радикалом, і де

жирні кислоти мають формулу (II),



в якій

$R^4$  являє собою аліфатичний, лінійний або розгалужений вуглеводневий радикал, що містить 5-29 атомів вуглецю і 0, 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, і де полікарбоніві кислоти мають формулу (III)



в якій

$Y$  являє собою атом вуглецю або насичену або ненасичену аліфатичну вуглеводневу групу, що містить 2-5 атомів вуглецю і необов'язково містить одну або більше гідроксильних груп, і

$X$  являє собою атом водню, гідроксильну або карбоксильну кислотну групу.

Іншим предметом цього винаходу є застосування естеркватів цього винаходу в якості збирачів у флотації несурьфідних мінералів або руд.

Іншим предметом цього винаходу є спосіб флотації несурьфідних мінералів або руд, в якому естеркват цього винаходу додають в якості збирача.

Іншим предметом цього винаходу є спосіб одержання естеркватів, в якому ді- або триалканоламіни реагують із сумішшю жирних кислот і полікарбонowych кислот, і одержані складні ефіри необов'язково алкоксилують і потім кватернізують відомим способом.

У зазначеному способі флотації, руду спочатку розмелюють і потім змішують з водою з одержанням суспензії. Збирач цього винаходу і, за необхідності, додаткові реагенти додають до одержаної суміші і продувають через неї повітря, викликаючи формування шару піни, в якій плавають гідрофобні частинки мінералу.

Несподівано було виявлено, що нові естерквати є виключно ефективними збирачами для флотації несурьфідних мінералів і руд, особливо з огляду на присутність силікатів і/або солей магнію в цих мінералах або рудах. Збирачі цього винаходу більш ефективні у порівнянні зі звичайними естеркватами з монокарбонowymi і полікарбонowymi кислотами, і при цьому мають дуже високий ступінь придатності до біорозкладання. Ці продукти, зокрема, показали свою прекрасну придатність для відділення силікатних мінералів від кальциту методом пінної флотації.

Етерифікація сумішшю жирних кислот і полікарбонових кислот дає нові естерквати, які мають формулу (1), які несподівано відрізняються від продуктів, відомих у попередньому рівні техніки, не тільки більш високою дружністю до довкілля, але також і видатними високими виходами флотажі.

5 Радикали  $R^1$  і  $R^2$  в ді- або триалканоламінах, які мають формулу (I), незалежно один від одного переважно являють собою гідроксиалкільні радикали, що містять 2-5 атомів вуглецю, або гідроксиалкільні радикали, що містять 2-5 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, або аддукти 2-5 молів етиленоксиду з гідроксиетильним радикалом.

10  $R^3$  переважно являє собою алкільний радикал, що містить 1-20 атомів вуглецю, алкенільні радикали, що містять 2-20 атомів вуглецю, гідроксиалкільні радикали, що містять 2-5 атомів вуглецю, або гідроксиалкільні радикали, що містять 2-5 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки.

Переважними ді- або триалканоламінами, які мають формулу (I), є метилдіетаноламін (МДА), діетаноламін (ДЕА), діетоксиловані олеїламіни і триетаноламін (ТЕА).

15 В особливо переважному варіанті здійснення цього винаходу застосовується триетаноламін.

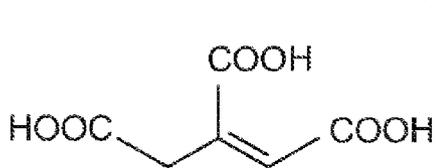
У жирних кислотах, які мають формулу (II),  $R^4$  переважно являє собою аліфатичний, лінійний або розгалужений радикал, що містить 7-21 атомів вуглецю і 0, 1, 2 або 3 подвійні зв'язки.

20 Переважними жирними кислотами є аліфатичні карбонові кислоти, вибрані з групи, яка складається з каприлової кислоти, капринової кислоти, лауринової кислоти, ундецилової кислоти, ізотридеканової кислоти, міристинової кислоти, міристиноолеїнової кислоти, пальмітинової кислоти, пальмітиноолеїнової кислоти, стеаринової кислоти, ізостеаринової кислоти, олеїнової кислоти, петроселінової кислоти, елаїдінової кислоти, лінолевої кислоти, ліноленової кислоти, елеостеаринової кислоти, арахідонової кислоти, гадолеїнової кислоти, бегенової кислоти, ерукової кислоти і цетолеїнової кислоти, а також їх технічні суміші. Ці карбонові кислоти утворюються, наприклад, при розщепленні природних жирів і олій під тиском, при відновленні альдегідів за методом оксосинтезу Ролена або при димеризації ненасичених жирних кислот. Перераховані жирні кислоти, у разі якщо вони ненасичені, можуть застосовуватися в своїй гідрогенізованій або частково гідрогенізованій формі.

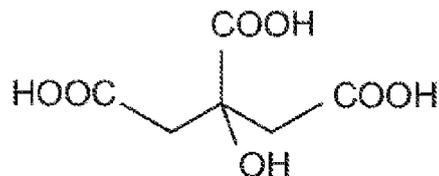
30 Також переважні технічні суміші жирних кислот, що містять жирні кислоти з 12-18 атомами вуглецю, прикладами яких є жирні кислоти кокосової олії, пальмової олії, пальмоядрової олії або талової олії.

Полікарбонові кислоти, які мають формулу (III), містять в якості радикала  $Y$  насичену або ненасичену аліфатичну вуглеводневу групу, що містить 3 або 4 атоми вуглецю, ця група може також необов'язково містити одну або більше гідроксильну групу.

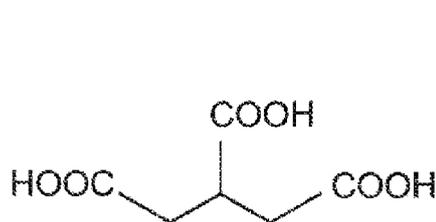
35 Переважними полікарбоновими кислотами є пропан-1,2,3-трикарбонова кислота, аконітова кислота, İzолімонна кислота і, особливо, лимонна кислота.



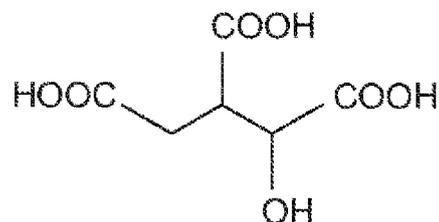
Аконитовая кислота



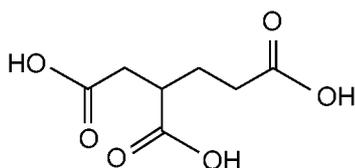
Лимонная кислота



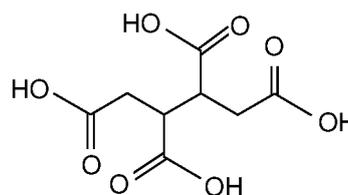
Пропан-1,2,3-трикарбоновая кислота



Изолимонная кислота



1,2,4-бутантрикарбонова кислота



1,2,3,4-бутантетракарбонова кислота

Жирні кислоти і полікарбонові кислоти можна переважно застосовувати в молівному співвідношенні жирних кислот до полікарбонових кислот від 1:10 до 10:1. Було показано, що особливо переважне молівне відношення в діапазоні 1:1-8:1.

5 Ді- або триалканоламіни з одного боку, і кислоти – тобто, жирні кислоти і полікарбонові кислоти в сумі – з іншого боку, можна переважно застосовувати у молівному співвідношенні ді- або триалканоламінів до кислот від 1:0,25 до 1:3,0, більш переважно – у молівному співвідношенні від 1:0,6 до 1:1,5.

10 Етерифікацію можна проводити звичайним чином, як описано, наприклад, в WO 91/01295. В одному переважному варіанті здійснення, реакцію проводять при температурі від 120 °С до 220 °С, і більш переважно – від 140 °С до 200 °С, і при тиску 0,01-1 бар. Можна застосовувати каталізатор для прискорення реакції етерифікації. Відповідними каталізаторами є кислоти, переважно гіпофосфорна і фосфорна кислоти, і їх солі з лужними металами, переважно гіпофосфіт натрію, які можна використовувати у кількостях 0,001-0,5 мас. %, і переважно – у

15 кількостях від 0,005 до 0,15 мас. %, відносно вихідних з'єднань. Для етерифікації можна використовувати суміші жирних кислот і полікарбонових кислот або проводити етерифікацію з цими двома компонентами один за одним.

20 Щоб домогтися особливо високої якості кольору і стабільності кольору, була показана перевага додаткового застосування боргідридів лужних металів і/або лужноземельних металів, таких як-от, наприклад, калій, магній, і особливо боргідрид натрію. Ці сполуки зазвичай використовують у кількостях від 50 до 1000 м.ч., і особливо від 100 до 500 м.ч. – також стосовно вихідних з'єднань – як описано в заявці на патент DE-C1-44 09 322.

25 Обробка складного ефіру пероксидними сполуками або сумішшю пероксидних сполук і боранатів лужних металів перед кватернізацією також призводить до високої якості кольору і стабільності кольору. Пероксидні сполуки включають, крім перкарбонових кислот і перкарбонати, переважно пероксид водню. Боранати лужних металів включають боранат літію, калію і, переважно, натрію. Переважно, пероксидні сполуки і боранати лужних металів застосовують у кількостях від 0,005 до 0,1 %, переважно від 0,03 до 0,06 %, відносно ваги продуктів етерифікації, як описано в DE 43 08 792.

30 Для одержання поліалкілен-оксид-містких естеркватів є можливі альтернативні методики. По-перше, можна застосовувати етоксильовані алканоламіни. Їх перевагою є те, що розподіл алкіленоксиду в утворюваному далі естеркваті відносно ОН-груп аміну є приблизно рівним. Недоліком, однак, є те, що етерифікація стає складнішою за стеричних причин. Переважною методикою тому є алкоксилування складного ефіру перед кватернізацією. Цього можна домогтися звичайним способом, тобто за присутності основних каталізаторів і при підвищених

35 температурах. Охоплювані каталізатори включають, наприклад, гідроксиди і алкоксиди лужних металів і лужноземельних металів, переважно гідроксид натрію, і ще більш переважно – метоксид натрію. Застосована кількість зазвичай становить від 0,5 % до 5 %, і переважно від 1 % до 3 % за масою відносно маси вихідних з'єднань. Вільні гідроксильні групи алкілюються головним чином з використанням зазначених каталізаторів.

40 Однак у випадках, коли застосовувані каталізатори являють собою обпалені гідротальцити або гідротальцити, гідрофобізовані жирною кислотою, відбувається також включення алкіленоксидів у складноефірному зв'язку. Ця методика є переважною, коли бажано одержати розподіл алкіленоксиду, близький до розподілу, що досягається з використанням

45 алкоксилуваних ді- або триалканоламінів. Застосовуваними алкіленоксидами можуть бути етиленоксид і пропіленоксид, а також їх суміші (статистичний або блок-розподіл). Реакцію зазвичай проводять при температурах в діапазоні від 100 до 180 °С. Впровадження в середньому 1-10 молів алкіленоксиду на молів складного ефіру підвищує гідрофільність естеркватів, покращує розчинність і зменшує реакційну здатність стосовно аніонних

50 поверхнево-активних сполук.

Кватернізацію складних ефірів можна проводити звичайним способом. Хоча реакцію з алкілювальними агентами можна також проводити за відсутності розчинників, рекомендується застосовувати принаймні невеликі кількості води або коротколанцюгових спиртів, переважно

ізопропілового спирту, для одержання концентратів, що мають вміст твердої фракції щонайменше 40 мас. %, а переважно – щонайменше 60 мас. %. В цьому винаході термін "коротколанцюгові спирти" означає довжину вуглецевого ланцюжка C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,

Відповідні алкілувальні агенти включають алкілгалогеніди, такі як-от, наприклад, метилхлорид, діалкілсульфати, такі як-от диметилсульфат або діетилсульфат або діалкілкарбонати, такі як-от диметилкарбонат або діетилкарбонат. Алкілювання переважно являє собою метилювання або етилювання, більш переважно – метилювання.

Складні ефіри і алкілувальні агенти зазвичай застосовують у молівних кількостях, близьких до стехіометричних – у розрахунку на вміст азоту в складному ефірі – від 1:0,50 до 1:1,05, переважно від 1:0,90 до 1:0,98. Температура реакції зазвичай становить від 40 до 110 °С, більш переважно від 50 до 80 °С. Після реакції рекомендується розкласти алкілувальний агент, який не прореагував шляхом додавання, наприклад, аміаку, алканоламіну, амінокислоти або олигопептиду, як описано, наприклад, в DE-A1 40 26 184.

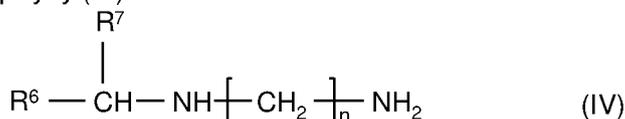
У деяких випадках переважною може бути модифікація, адаптація або навіть посилення властивостей естеркватів шляхом додавання певних співзбирачів, таких як-от, наприклад, катіонні або амфотерні поверхнево-активні речовини.

Катіонні поверхнево-активні речовини, які можна застосовувати в якості співзбирачів, можуть бути обрані, зокрема, з наступних:

- первинні аліфатичні аміни,
- алкілендіаміни з альфа-розгалуженими алкільними радикалами,
- гідроксиалкіл-заміщені алкілендіаміни,
- водорозчинні кислотні-адитивні солі цих амінів,
- четвертинні амонієві сполуки, особливо
- кватернізовані N, N-діалкіламіноалкіламіни.

Відповідні первинні аліфатичні аміни є, зокрема, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> жирні аміни, одержані з жирних кислот натуральних жирів і олій. Типовими прикладами є n-октиламін, n-дециламін, n-додециламін, n-тетрадециламін, n-гексадециламін, n-октадециламін, n-ейкозиламін, n-докозиламін, n-гексадеценіламіни і n-октадеценіламін. Зазначені аміни можуть застосовуватися в якості співзбирачів індивідуально, хоча зазвичай застосовуються суміші амінів з алкільними і/або алкенільними радикалами від жирнокислотних компонентів тваринних або рослинних жирів і олій.

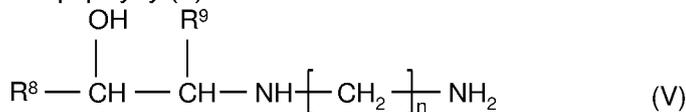
Відповідні алкіл-заміщені алкілендіаміни для застосування в якості співзбирачів мають формулу (IV)



в якій R<sup>6</sup> і R<sup>7</sup> являють собою лінійні або розгалужені алкільні або алкенільні радикали, і в якій n дорівнює 2-4.

Одержання таких з'єднань і їх застосування у флотації описано в DD 64275.

Відповідні гідроксиалкіл-заміщені алкілендіаміни для застосування в якості співзбирачів мають формулу (V)

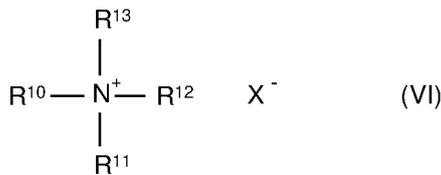


в якій R<sup>8</sup> і R<sup>9</sup> являє собою атом водню і/або лінійні алкільні радикали, що містять 1-18 атомів вуглецю, в яких сума атомів вуглецю в R<sup>8</sup>+R<sup>9</sup> становить від 9 до 18, і n дорівнює 2-4.

Одержання з'єднань, які мають формулу (V), і їх застосування у флотації описано в DE-B 2547987.

Згадані вище амініні з'єднання можна застосовувати як такі або у формі їх водорозчинних солей. Солі у певних випадках одержують шляхом нейтралізації еквімолярною, надлишковою або недостатньою кількістю кислоти. Відповідними кислотами є, наприклад, сірчана кислота, фосфорна кислота, оцтова кислота і мурашина кислота.

Відповідні четвертинні амонієві сполуки для застосування в якості співзбирачів мають формулу (VI)



в якій

R<sup>10</sup> являє собою лінійний алкільний радикал, що містить 1-18 атомів вуглецю,

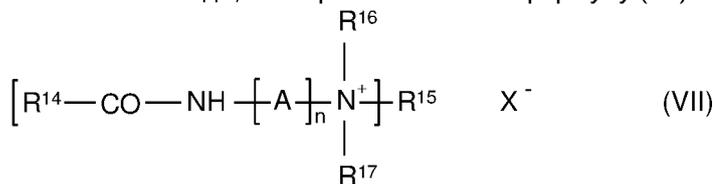
5 R<sup>11</sup> являє собою алкільний радикал, що містить 1-18 атомів вуглецю, або бензильний радикал, і

R<sup>12</sup> і R<sup>13</sup> можуть бути однаковими або різними, і кожен з них являє собою алкільний радикал, що містить 1-2 атомів вуглецю, і

X являє собою галогенідний аніон, переважно хлоридний аніон.

10 Переважними четвертинними амонієвими сполуками є такі, в яких R<sup>10</sup> являє собою алкільний радикал, що містить від 8 до 18 атомів вуглецю, і R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> і R<sup>13</sup> однакові і являють собою метильні або етильні групи, і X являє собою хлорид-іон.

Особливо переважні катіонні співзбирачі являють собою кватернізовані N, N-діалкіламіноалкіламіди, які переважно мають формулу (VII)



15 в якій

R<sup>14</sup>-CO являє собою аліфатичний, лінійний або розгалужений ацильний радикал, що містить від 6 до 22 атомів вуглецю, переважно містить 12-18 атомів вуглецю, і який містить 0, 1, 2 або 3 подвійні зв'язки,

20 [A] являє собою лінійний або розгалужений алкіленовий радикал, що містить 1-4, переважно 2 або 3, атомів вуглецю,

R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> і R<sup>17</sup> можуть бути однаковими або різними і являють собою метильний або етильний радикал, і

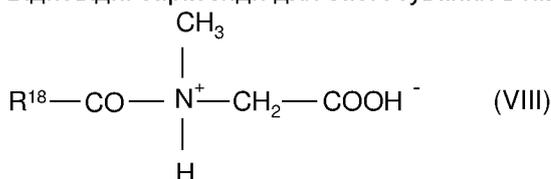
X являє собою галогенідний або алкілсульфатний, особливо метосульфатний, аніон.

25 Переважним є N, N-діметиламінопропіламід жирних кислот кокосової олії. Ці продукти можна одержати відомим чином, наприклад переамідуванням N, N-диметиламінопропану гідрованими кокогліцерідами і подальшою кватернізацією диметилсульфатом. Суміш збирача і співзбирача переважно одержують змішуванням складних ефірів N, N-діалкіламіноалкіламідів і подальшою спільною кватернізацією.

30 Згідно з цим винаходом, амфолітні поверхнево-активні речовини, які можна застосовувати в якості співзбирачів, містять щонайменше одну аніонну і одну катіонну групу в молекулі. Переважно, аніонними групами є сульфо-групи або карбоксильні групи, а катіонними групами є аміногрупи, переважно вторинні або третинні аміногрупи. Більш конкретно, придатні амфолітичні поверхнево-активні речовини обрані з наступних:

- 35 - саркозиди,
- тауриди,
- N-заміщені амінопропіонові кислоти, і
- ефіри N-(1,2-дікарбоксиетил) -N-алкілсульфоянтарної кислоти.

Відповідні саркозиди для застосування в якості співзбирачів мають формулу (VIII)



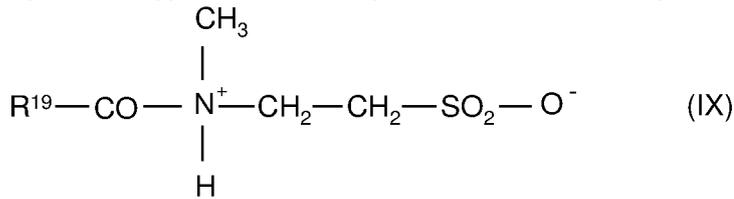
40 в якій

R<sup>18</sup> являє собою алкільний радикал, що містить 7-21 атомів вуглецю, переважно 11-17 атомів вуглецю.

Такі саркозиди є відомими сполуками, які можна одержати відомими методами. Їх застосування у флотації описано в роботі H. Schubert в "Aufbereitung fester mineralischer

Rohstoffe (Dressing fester mineralischer Rohstoffe)", 2nd edition, Leipzig 1977, pp. 310-311, і в наведених там посиланнях.

Придатні тауриди для застосування в якості співзбирачів мають формулу (IX)

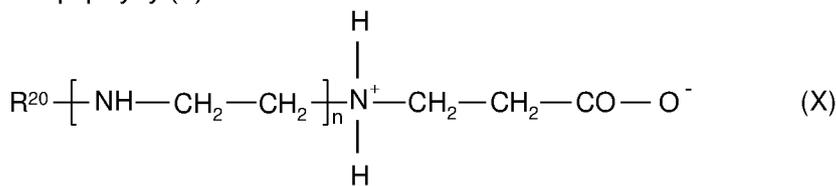


5 в якій

R<sup>19</sup> являє собою алкільний радикал, що містить 7-21 атомів вуглецю, переважно 11-17 атомів вуглецю.

Такі тауриди є відомими сполуками, які можна одержати відомими методами. Їх застосування у флотації описано у зазначеній вище роботі H. Schubert.

10 Переважні N-заміщені амінопропіонові кислоти для застосування в якості співзбирачів мають формулу (X)



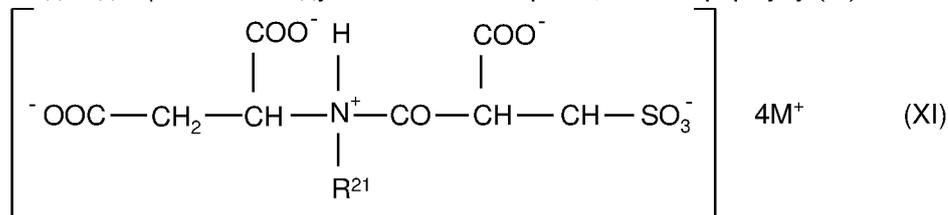
в якій

n дорівнює 0 або числу від 1 до 4, і

15 R<sup>20</sup> являє собою алкільний або ацильний радикал, що містить 8-22 атомів вуглецю.

Зазначені N-заміщені амінопропіонові кислоти також є відомими сполуками, одержаними відомими методами. Їх застосування в якості збирачів в флотації описано в роботі H. Schubert, і в Int. J. Min. Proc. 9 (1982), стор. 353-384.

20 Ефіри N-(1,2-дікарбоксietил)-N-алкілсульфоянтарної кислоти, які придатні для застосування відповідно до цього винаходу в якості співзбирачів, мають формулу (XI)



в якій

R<sup>21</sup> являє собою алкільний радикал, що містить 8-22 атомів вуглецю, переважно 12-18 атомів вуглецю, і

25 M являє собою іон водню, катіон лужного металу або іон амонію, переважно іон натрію.

Зазначені вище N-(1,2-дікарбоксietил)-N-алкілсульфоянтарні ефіри є відомими сполуками, які можна одержати відомими способами. Також відоме застосування цих сполук в якості збирачів при флотації, див. роботу H. Schubert.

30 Естерквати цього винаходу і співзбирачі переважно використовуються у масовому співвідношенні від близько 10:90 до близько 90:10, переважно від близько 25:75 до близько 75:25, і найбільш переважно від близько 40:60 до близько 60:40.

Для одержання економічно прийнятних результатів у флотації несольфідних мінералів або руд, збирачі або суміші збирачів і співзбирачів необхідно застосовувати у певній мінімальній кількості. Однак існує і максимальна кількість збирача/співзбирача, яку не слід перевищувати, оскільки інакше станеться надмірне утворення піни і знизиться селективність до цінних мінералів.

35 Кількості, в яких збирачі застосовуються згідно з цим винаходом, визначаються природою мінералів або руд і залежать від початкового вмісту цінних мінералів. Відповідно, кількості у кожному конкретному випадку можуть варіюватися в широких межах. В цілому, збирачі і суміші збирач/співзбирач цього винаходу застосовуються у кількостях від 50 до 2000 грам на тонну, і переважно у кількостях від 100 до 1500 грам на тонну неочищеної руди.

40 Типовими стадіями процесу флотації є попереднє сухе або, переважно, вологе розмелювання мінералів або руди, суспендування одержаного розмеленого мінералу або руди

у воді за присутності флотаційних реагентів, і, переважно, через деякий час контакту з флотаційними реагентами – введення повітря у систему. Природа вихідних матеріалів і реагентів для флотації більш детально проілюстрована нижче.

Мінерали і руди, які здатні піддаватися флотаційному збагаченню, можуть бути розділені на дві групи – полярні і неполярні матеріали. Оскільки неполярні мінерали і руди важко змочити, ці матеріали класифікують як гідрофобні. Прикладами неполярних матеріалів є графіт, молібденіт, алмаз, вугілля і тальк, які здатні піддаватися флотаційному збагаченню в своєму природному вигляді. На відміну від них, полярні мінерали і руди мають сильне ковалентне або іонне зв'язування на поверхні, яке внаслідок швидкої гідратації покривається багатошаровим покриттям молекул води. Такими вихідними матеріалами є, наприклад, кальцит, малахіт, азурит, хризосола, вульфеніт, церусит, вітерит, магнезит, доломіт, смітсоніт, родохрозит, сидерит, магнетит, моназит, гематит, готит, хроміт, піролюзит, боракс, вольфраміт, колумбіт, танталіт, рутил, циркон, геміморфіт, берил, слюда, біотит, кварц, польовий шпат, кіаніт і гранат. Флотація несутьфідних і одночасно полярних мінералів і руд являє собою переважний предмет цього винаходу.

Флотаційною поведінкою індивідуальних складових мінералів можна певною мірою управляти через розподіл розмірів частинок в розмолотому матеріалі. І навпаки – розмір частинок може також впливати на вибір збирача або суміші збирач/співзбирач. Говорячи в цілому, можна стверджувати, що частинки зі збільшеним розміром потрібно також гідрофобізувати більшою мірою перед проведенням флотації, і це досягається з допомогою більшої норми введення. Загальне правило таке, що руду необхідно подрібнити до такої міри, щоб індивідуальні дрібні частинки склалися лише з одного виду матеріалу, а саме – або з цінних мінералів, або з домішок. Ідеальний розмір частки зазвичай визначають для кожного конкретного мінералу. В цьому випадку придатним є розмір часток приблизно від 5 до 500 мкм, хоча у деяких випадках може виявитися більш практичним вибрати більш вузький розподіл розмірів частинок.

Наприклад, багаті на силікати руди прекрасно піддаються флотації із застосуванням збирачів для флотації цього винаходу, якщо менше 40 мас. % (масових відсотків), переважно 30 мас. %, більш переважно менше 15 мас. % руди або мінералу мають розмір частинок менше приблизно 250 мкм. Щоб проводити флотацію оптимально, було показано, що фракція більше 125 мкм повинна становити менше 15 мас. %, переважно – менше 10 мас. %, і найбільш переважно – менше 5 мас. % мінералу або руди. Нижня границя розміру часток визначається не тільки можливостями механічно зменшити розмір, але також флотаційними властивостями компонентів мінералу. В цілому, частка частинок, які мають діаметр менше 50 мкм, має становити 30 мас. % або навіть 40 мас. %. Однак згідно з цим винаходом особливо переважно, щоб більше 40 мас. % частинок мали розмір менше 45 мкм.

При флотації можуть застосовуватися додаткові реагенти, які змінюють поверхневий натяг або хімію поверхні мінералів або руди. За необхідності, крім збирачів і співзбирачів, які вже були обговорені вище, застосовуються піноутворювачі, регулятори рН, активатори і антиколектори.

У певних випадках може бути необхідним, або щонайменше переважним, в залежності від застосовуваного методу флотації, застосування піноутворювача. Додавання піноутворювача потрібне, коли спінювальні властивості збирачів або сумішей збирач/співзбирач недостатні для створення досить високого шару піни, який під час процедури флотації залишається стабільним в достатній мірі, щоб збирати частинки мінералу. Відповідними піноутворювачами є алифатичні спирти, природні олії, гліколі і ефіри гліколів.

У певних випадках може бути необхідним, або щонайменше переважним, в залежності від застосовуваного методу флотації, застосування антиколектора. Додавання антиколектора необхідне, коли потрібно придушити флотацію певних мінералів для одержання хорошого виходу і вмісту. Прикладами застосовуваних антиколекторів є природні полісахариди, такі як-от гуарова камедь, крохмаль і целюлоза. Можна також застосовувати квебрахо, танін, декстрин і інші хімічні похідні, особливо похідні крохмалю, гуарової камеді і молекули целюлози, в яких гідроксильні групи можуть бути зайняті широким рядом аніонних, катіонних і неіонних функціональних груп.

Для регулювання реологічної поведінки збирачів, при флотації цього винаходу корисно додавати розчинник у кількості від 5 мас. % до 50 мас. %, переважно у кількості від 5 мас. % до 40 мас. %, і найбільш переважно – у кількості від 5 мас. % до 30 мас. %. Відповідними розчинниками є, наприклад, алифатичні спирти з коротким ланцюжком. Тому допоміжні речовини для флотації цього винаходу можуть являти собою невеликі кількості гліколів, прикладами яких служать етиленгліколь, пропіленгліколь або бутиленгліколь, а також

одноатомні лінійні або розгалужені спирти, прикладами яких служать етанол, н-пропанол або ізопропанол.

Іншим предметом цього винаходу є застосування естеркватів як збирачів для пінної флотації несольфідних мінералів або руд. За цим винаходом, збирачі застосовуються у флотації несольфідних мінералів або руд, які включають, серед інших, кварц, каолін, слюду, флогопіт, польовий шпат, силікати і оксиди заліза.

Здійснення винаходу

Приклади

Приклад 1

528 г (1,9 молів) жирної кислоти частково гідрованої пальмової олії, 212 г (1,1 молів) лимонної кислоти і 0,3 г гіпофосфорної кислоти поміщали в реактор при перемішуванні і нагрівали до 120 °С при зниженому тиску 20 мбар. Потім порціями додавали 447 г (3 молів) триетаноламіну при підвищенні температури до 130 °С. Після закінчення додавання суміш нагрівали до 160 °С, тиск знижували до 3 мбар і перемішували одержану суміш за цих умов протягом щонайменше 10 год., доки кислотне число не впало до значення нижче 5 мг КОН/г і не була досягнута типова консистенція. Потім суміш охолоджували до 60 °С, стравлювали вакуум шляхом додавання азоту і додавали 0,6 г пероксиду водню у формі 30 мас. % розчину у воді. Для кватернізації одержаний складний ефір розчиняли в 376 г ізопропілового спирту і змішували протягом 1 год. з 357 г (2,83 молів) диметилсульфату (ДМС) з такою швидкістю, щоб температура не перевищувала 65 °С. Після додавання суміш залишали перемішуватися ще на 2,5 год., регулярно відбираючи зразки для перевірки залишкового вмісту ДМС і загального вмісту азоту. Реакцію закінчували, коли досягався постійний загальний рівень азоту і не виявлялося залишкового ДМС. Одержували продукт, який має вміст твердого залишку 80 мас. %.

Приклад 2

902 г (3,2 молів) олеїнової кислоти, 113 г (0,65 молів) аконітової кислоти і 0,9 г гіпофосфористої кислоти поміщали в реактор і нагрівали до 100 °С при зниженому тиску 20 мбар. Потім порціями додавали 447 г (3 молів) триетаноламіну при підвищенні температури до 120 °С. Після закінчення додавання суміш нагрівали до 200 °С, тиск знижували до 3 мбар і перемішували одержану суміш за цих умов протягом щонайменше 6 год., доки кислотне число не впало до значення нижче 5 мг КОН/г і не була досягнута типова консистенція. Потім суміш охолоджували до 60 °С, стравлювали вакуум шляхом додавання азоту і додавали 0,6 г пероксиду водню у формі 30 мас. % розчину у воді. Для кватернізації одержаний складний ефір розчиняли в 736 г ізопропілового спирту і змішували протягом 1 год. 357 г (2,83 молів) диметилсульфату з такою швидкістю, щоб температура не перевищувала 65 °С. Після додавання суміш залишали перемішуватися ще на 2,5 год., регулярно відбираючи зразки для перевірки залишкового вмісту ДМС і загального вмісту азоту. Реакцію закінчували, коли досягався постійний загальний рівень азоту і не виявлялося залишкового ДМС. Одержували продукт, який має вміст твердого залишку 70 мас. %.

Приклад 3

590 г (2,1 молів) перегнаної суміші жирних кислот (головним чином C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>) і 230 г (1,2 молів) лимонної кислоти поміщали в реактор і нагрівали максимум до 120 °С. Потім додавали порціями 447 г (3 молів) триетиламіну, при підвищенні температури максимум до 130 °С. Після закінчення додавання суміш нагрівали до 180 °С і перемішували одержану суміш за цих умов протягом щонайменше 10 год., доки кислотне число не впало до значення нижче 5 мг КОН/г і не була досягнута типова консистенція. Для кватернізації одержаний складний ефір розчиняли в 610 г ізопропілового спирту і змішували протягом 1 год. з 357 г (2,83 молів) диметилсульфату з такою швидкістю, щоб температура не перевищувала 65 °С. Після додавання суміш залишали перемішуватися ще на 2,5 год., регулярно відбираючи зразки для перевірки залишкового вмісту ДМС і загального вмісту азоту. Реакцію закінчували, коли досягався постійний загальний рівень азоту і не виявлялося залишкового ДМС. Одержували продукт, який має вміст твердого залишку 70 мас. %.

Приклад 4

28 г (0,2 молів) каприлової кислоти і 23 г (0,12 молів) лимонної кислоти поміщали в реактор і нагрівали максимум до 120 °С. Потім порціями додавали 192 г (0,45 молів) Genamin C050 (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> амін з 5 молів етиленоксиду) при підвищенні температури максимум до 130 °С. Після закінчення додавання суміш нагрівали до 180 °С і перемішували одержану суміш за цих умов протягом щонайменше 10 год., доки кислотне число не впало до значення нижче 5 мг КОН/г і не була досягнута типова консистенція. Для кватернізації одержаний складний ефір розчиняли в 286 г ізопропілового спирту і змішували протягом 1 год. з 53,7 г (0,43 молів) диметилсульфату

(ДМС) з такою швидкістю, щоб температура не перевищувала 65 °С. Після додавання суміш залишали перемішуватися ще на 2,5 год., регулярно відбираючи зразки для перевірки залишкового вмісту ДМС і загального вмісту азоту. Реакцію закінчували, коли досягався постійний загальний рівень азоту і не виявлялося залишкового ДМС. Одержували продукт, який має вміст твердого залишку 50 мас. %.

Порівняльний приклад [WO2008089906]

При перемішуванні поміщали в реактор 567 г (2,1 молів) жирної кислоти частково гідрованої пальмової олії, 219 г (1,5 молів) адипінової кислоти і 0,3 г гіпофосфорної кислоти і нагрівали до 70 °С при пониженому тиску 20 мбар. Потім порціями додавали 447 г (3 молів) триетиламіну, при підвищенні температури максимум до 120 °С. Після закінчення додавання суміш нагрівали до 160 °С, тиск знижували до 3 мбар і перемішували одержану суміш за цих умов протягом 2,5 год., доки кислотне число не впало до значення нижче 5 мг КОН/г і не була досягнута типова консистенція. Потім суміш охолоджували до 60 °С, стравлювали вакуум шляхом додавання азоту і додавали 0,6 г пероксиду водню у формі 30 мас. % розчину у воді. Для кватернізації одержаний складний ефір розчиняли в 376 г ізопропілового спирту і змішували протягом 1 год. з 357 г (2,83 молів) диметилсульфату (ДМС) з такою швидкістю, щоб температура не перевищувала 65 °С. Після додавання суміш залишали перемішуватися ще на 2,5 год., регулярно відбираючи зразки для перевірки залишкового вмісту ДМС і загального вмісту азоту. Реакцію закінчували, коли досягався постійний загальний рівень азоту і не виявлялося залишкового ДМС. Одержували продукт, який має вміст твердого залишку 80 мас. %.

Приклади застосування

Описані нижче приклади показали більш високу активність нових естеркватів цього винаходу у порівнянні з компонентами-збирачами з попереднього рівня техніки з WO-2008/089906, особливо у порівнянні з загальноприйнятими полімерними естеркватами, синтезованими з одноосновних і двоосновних кислот. Тести проводили в лабораторних умовах і, відповідно, вибрані параметри можуть відрізнятися від використовуваних на практиці. Наведені кількості реагентів відносяться до активної речовини.

Флотацію в лабораторних умовах проводили згідно відомим у попередньому рівні техніки методам. Нерозчинні в кислоті мінерали, які являють собою силікати, відокремлювали від кальциту методом зворотної флотації, подаючи подрібнений вихідний матеріал до флотаційної камери. У флотаційній камері вихідний матеріал суспендували у воді. Після додавання силікатного збирача і проходження часу кондиціонування, починали флотацію. Силікати збирали у пінній фазі; кальцит залишався у флотаційній камері.

Наведені нижче приклади ілюструють активність збирачів цього винаходу у порівнянні з загальноприйнятими полімерними естеркватами, синтезованими з одноосновними і двоосновними кислотами, у флотації силікат-містких кальцитних мінералів. Одержані результати наведені в Таблиці.

Розподіл розмірів частинок: 60 мас. % всіх частинок > 45 мкм

Нерозчинні в кислоті від 2,8 мас. % до 3,5 мас. %

Кальцит: близько 96,5-97,2 мас. %

Результати тестування у флотації кальциту

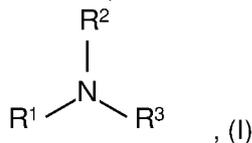
Результати	Введення, грам на тонну (по активу)	Маса хвостів [г]	Маса концентрату [г]	Нерозчинні в HCl, вміст у концентраті, [%]	Втрата кальциту [%]
Порівняльний приклад	510	268,8	1447,2	0,01	13,9
	425	204,3	1511,7	0,03	10,1
	310	128,7	1587,3	0,7	5,6
Приклад 1	510	106,1	1609,9	0,01	8,7
	425	73,2	1642,8	0,05	2,4
	310	58,8	1657,3	0,13	1,6
Приклад 2	425	178,5	1537,5	0,01	8,6
	320	110,9	1605,1	0,04	4,6
Приклад 3	370	189,0	1527,0	0,01	9,2
	280	133,9	1582,1	0,01	5,9
	210	68,5	1647,6	0,05	2,5
Приклад 4	645	136,3	1579,7	0,02	6,1
	510	106,1	1609,9	0,02	4,3
	325	65,4	1650,6	0,09	1,9

Втрата кальциту являє собою кількість кальциту, яка видаляється при зворотній флотації разом з силікатами, оксидами заліза і іншими домішками. Вміст у концентраті нерозчинних в HCl речовин – це залишкова кількість все ще присутніх в очищеному кальциті домішок, які являють собою силікати, оксиди заліза тощо. Метою є зменшити втрату кальциту і знизити вміст у концентраті нерозчинних в HCl речовин.

Продукти з Прикладів 1-4 дозволяють провести покращене флотаційне очищення кальциту у порівнянні з порівняльним прикладом. Це відображено також у графічній формі на Фіг.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Естерквати, одержувані шляхом реакції ди- або триалканоламінів із сумішшю жирних кислот і полікарбонівих кислот і подальшої кватернізації одержаних складних ефірів алкілувальним агентом, в яких зазначені ди- або триалканоламіни мають формулу (I):



в якій

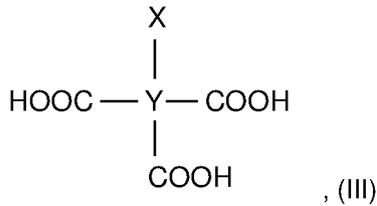
R<sup>1</sup> і R<sup>2</sup> незалежно один від одного являють собою гідроксіалкільні радикали, що містять 1-20 атомів вуглецю, гідроксіалкільні радикали, що містять 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, або аддукти 1-20 молів етиленоксиду з гідроксіетильним радикалом, і

R<sup>3</sup> являє собою атом водню, алкільний радикал, що містить 1-20 атомів вуглецю, алкенільний радикал, що містить 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, гідроксіалкільний радикал, що містить 1-20 атомів вуглецю, гідроксіалкенільний радикал, що містить 2-20 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, або аддукти 1-20 молів етиленоксиду з гідроксіетильним радикалом, і де жирні кислоти мають формулу (II):



в якій

R<sup>4</sup> являє собою аліфатичний, лінійний або розгалужений вуглеводневий радикал, що містить 5-29 атомів вуглецю і 0, 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, і де полікарбоніві кислоти мають формулу (III):



в якій

Y являє собою атом вуглецю або насичену або ненасичену аліфатичну вуглеводневу групу, що містить 2-5 атомів вуглецю і, необов'язково, містить одну або більше гідроксильних груп, і

5 X являє собою атом водню, гідроксильну або карбоксильну кислотну групу.

2. Естерквати за п. 1, які **відрізняються** тим, що ди- або триалканоламіни, які мають формулу (I), містять як радикали R<sup>1</sup> і R<sup>2</sup>, незалежно один від одного, гідроксіалкільні радикали, що містять 2-5 атомів вуглецю, або гідроксіалкільні радикали, що містять 2-5 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки, або аддукти 2-5 молів етиленоксиду з гідроксіетильним радикалом.

10 3. Естерквати за п. 1 і/або 2, які **відрізняються** тим, що R<sup>3</sup> являє собою алкільні радикали, що містять 1-20 атомів вуглецю, алкенільні радикали, що містять 2-20 атомів вуглецю, гідроксіалкільні радикали, що містять 2-5 атомів вуглецю, або гідроксіалкільні радикали, що містять 2-5 атомів вуглецю і 1, 2 або 3 подвійні зв'язки.

15 4. Естерквати за п. 1, які **відрізняються** тим, що ди- або триалканоламіни, які мають формулу (I), вибрані з групи, яка складається з метилдіетаноламіну (МДА), діетаноламіну (ДЕА), діетоксированих олеїламінів і триетаноламіну (ТЕА).

5. Естерквати за будь-яким з пп. 1-4, які **відрізняються** тим, що в жирних кислотах, які мають формулу (II), R<sup>4</sup> являє собою аліфатичний, лінійний або розгалужений радикал, що містить від 7 до 21 атомів вуглецю і 0, 1, 2 або 3 подвійні зв'язки.

20 6. Естерквати за будь-яким з пп. 1-4, які **відрізняються** тим, що жирні кислоти мають формулу (II), вибрані з групи, яка складається з каприлової кислоти, капринової кислоти, лауринової кислоти, ундецилової кислоти, ізотридеканової кислоти, міристинової кислоти, міристиноолеїнової кислоти, пальмітинової кислоти, пальмітиноолеїнової кислоти, стеаринової кислоти, ізостеаринової кислоти, олеїнової кислоти, петроселинової кислоти, елаїдинової

25 кислоти, лінолевої кислоти, ліноленової кислоти, елеостеаринової кислоти, арахідонової кислоти, гадолеїнової кислоти, бегенової кислоти, ерукової кислоти і цетолеїнової кислоти, а також їх технічних сумішей.

30 7. Естерквати за будь-яким з пп. 1-6, які **відрізняються** тим, що полікарбонова кислота, яка має формулу (III), містить як радикал Y насичену або ненасичену аліфатичну вуглеводневу групу, що містить 3 або 4 атоми вуглецю і, необов'язково, містить одну або більше гідроксильних груп.

8. Естерквати за будь-яким з пп. 1-6, які **відрізняються** тим, що полікарбонова кислота вибрана з групи, яка складається з пропан-1,2,3-трикарбонової кислоти, аконітової кислоти, ізолимонної

35 кислоти і, особливо, лимонної кислоти.

9. Естерквати за будь-яким з пп. 1-8, які **відрізняються** тим, що жирні кислоти і полікарбоніві

кислоти застосовуються у мольному співвідношенні від 1:10 до 10:1.

10. Естерквати за будь-яким з пп. 1-9, які **відрізняються** тим, що ди- або триалканоламіни, з

одного боку, і загальна кількість жирних кислот і полікарбонівих кислот, з іншого боку, застосовуються у мольному співвідношенні від 1:0,25 до 1:3,0.

11. Естерквати за будь-яким з пп. 1-9, які **відрізняються** тим, що застосовується алкілувальний

40 агент, вибраний з групи, яка складається з алкілгалогенідів, діалкілсульфатів і діалкілкарбонатів.

12. Естерквати за п. 11, які **відрізняються** тим, що алкіл являє собою метил або етил.

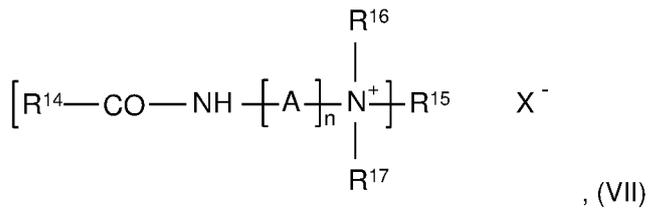
13. Застосування естеркватів за будь-яким з пп. 1-12 як збирачів для пінної флотації несольфідних мінералів і руд.

45 14. Застосування за п. 13, яке **відрізняється** тим, що руда являє собою кальцит.

15. Спосіб флотації несольфідних мінералів або руд, в якому мінерали або руди змішують з водою і естеркватом за будь-яким з пп. 1-12 з утворенням суспензії, вводять в суспензію повітря і відокремлюють спливаючу піну.

50 16. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що кватернізовані N,N-діалкіламіноалкіламіди, які

мають формулу (VII):



в якій

R<sup>14</sup>-CO являє собою аліфатичний, лінійний або розгалужений ацильний радикал, що містить від 6 до 22 атомів вуглецю і 0, 1, 2 або 3 подвійні зв'язки,

5 [A] являє собою лінійний або розгалужений алкіленовий радикал, що містить 1-4 атомів вуглецю,

R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> і R<sup>17</sup> можуть бути однаковими або різними і кожен являє собою метильний або етильний радикал, і

X являє собою галогенідний або алкілсульфатний аніон,

10 застосовуються як співзбирачі.

17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що естеркват за будь-яким з пп. 1-12 і співзбирач, який має формулу (VII), застосовуються у масовому співвідношенні від 10:90 до 90:10.

