



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 011**

51 Int. Cl.:  
**B03D 1/008** (2006.01)  
**B03D 1/01** (2006.01)  
**C07D 215/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05737675 .8**  
86 Fecha de presentación : **28.04.2005**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1747066**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.01.2007**

54 Título: **Colector para menas sulfuradas.**

30 Prioridad: **10.05.2004 DE 10 2004 022 925**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.06.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.06.2008**

73 Titular/es: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**  
**Brüningstrasse 50**  
**65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es: **Hesse, Heinrich;**  
**Rau, Tobias;**  
**Buch, Wolfgang;**  
**Gomez, Jaime;**  
**Arends, Miguel Angel y**  
**Ernstorfer, Norbert**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 300 011 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 2 300 011 T3

## DESCRIPCIÓN

Colector para menas sulfuradas.

5 El presente invento se refiere a la utilización de colectores en el tratamiento por flotación de menas sulfuradas.

En el caso de la obtención por flotación de menas sulfuradas, en particular de menas de cobre o molibdeno, se emplean comercialmente diferentes tipos de colectores, tales como ditiofosfatos, xantatos, xantógeno - formiatos y tionocarbamatos (Schubert: *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe* [Beneficio de materiales minerales en bruto sólidos], tomo II, 1977, páginas 296 y siguientes) así como sus mezclas, en combinación con agentes espumantes. Mediante el proceso de la flotación se separan por ejemplo sulfuros de cobre y de molibdeno con respecto de minerales de ganga.

15 Los colectores dan lugar a una mojadura de la superficie del mineral valioso, que conduce a una hidrofugación de las partículas del mineral. Mediante inyección de aire en el líquido turbio acuoso de flotación se generan burbujas de aire, a las que se adhieren las partículas hidrofugadas del mineral y se extraen junto con éstas hacia la superficie del líquido turbio de flotación. El mineral valioso que ha flotado, denominado concentrado, es quitado de encima, mientras que los minerales de ganga permanecen en el líquido turbio.

20 Con el fin de modificar la formación de la espuma se añaden agentes espumantes. A los agentes espumantes usuales en el comercio pertenecen por ejemplo alcoholes, poli(propilenglicoles) así como sus éteres y MIBC (metil-isobutilcarbinol).

El documento de patente de los EE.UU. US-A 4.699.711 divulga un procedimiento para la flotación de menas sulfuradas con tionocarbamatos sustituidos con alquilo, preferiblemente de cadena corta.

El documento de solicitud de patente internacional WO-02/38277 divulga la utilización de mezclas a base de tionocarbamatos y mercaptobenzotiazoles como colectores para la flotación de menas sulfuradas, en particular de una mena de cobre, que está asociada con molibdeno y oro.

30 El documento US-A 2.875.896 divulga un procedimiento de flotación con espuma, en el cual se utilizan 8-quinolinol y un aceite de calefacción como colectores.

El documento US-4.178.235 divulga la utilización de 5-hidroxi-quinolinol como el único colector en la flotación con espuma.

40 Los documentos de solicitud de patente británica GB-A-798 769 y US-A-4.178.235 describen la flotación de minerales de niobio con 8-quinolinol o respectivamente con 5-hidroxi-quinolina. El documento GB-A-826 827 describe adicionalmente al 8-quinolinol también derivados de 8-quinolinol sustituidos con alquilo para la flotación de minerales de niobio.

El 8-quinolinol tiene una alta afinidad para iones metálicos y forma con éstos unos complejos, los denominados oxinatos. El 8-quinolinol es utilizado, por lo tanto, también como reactivo de precipitación para diferentes iones metálicos.

45 El documento GB-A-887 469 describe un procedimiento para recuperar el 8-quinolinol después de su utilización.

50 Cuando unas menas que contienen piritas, a unos valores del pH situados por debajo de 10, se tratan por flotación con colectores sulfurados usuales en el comercio, tales como dialquil-ditiofosfatos, xantatos, dialquil-xantoforiatos o dialquil-tionocarbamatos, se obtienen unos concentrados con unas concentraciones relativamente altas de piritas. En tal caso los dialquil-tionocarbamatos, en comparación con los xantatos y ditiofosfatos, se consideran ya como muy selectivos frente a las piritas.

55 Esta alta proporción de piritas repercute negativamente durante el subsiguiente tratamiento ulterior del concentrado. Por una parte, se disminuye la efectividad del proceso de reducción, y resultan altas cantidades de óxidos de azufre, que contaminan al medio ambiente o cuyo desecho da lugar a altos gastos.

60 Con el fin de disminuir la proporción de piritas en el concentrado y elevar el contenido de mineral valioso, se añade cal al líquido turbio de flotación, que, según sea su cantidad, da lugar a una elevación del valor del pH del líquido turbio de flotación, hasta por encima de 10. Las cantidades añadidas de cal varían, dependiendo del contenido de piritas, entre cero y varios kg por tonelada de carga alimentada de mena. La cal contribuye por consiguiente de una manera esencial a los costos de reactivos del proceso de flotación. Una reducción de la cantidad de cal y una disminución del valor del pH hasta por debajo de 10, por lo tanto, no solamente contribuirían a la disminución de las emisiones de óxidos de azufre hacia el medio ambiente, sino que también traerían consigo además un ahorro de los costos de reactivos.

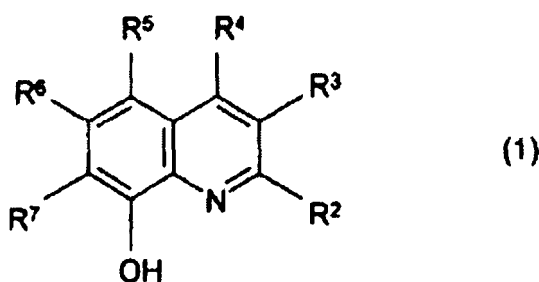
65 Fue misión del presente invento encontrar un tipo mejorado de colector para menas sulfuradas que proporcione mejores resultados de la flotación que los colectores del estado de la técnica. Además, fue misión del invento reducir

## ES 2 300 011 T3

las cantidades necesarias de agentes modificadores del pH, en particular de cal, que se utiliza para elevar el valor del pH y para deprimir a la pirita.

Sorprendentemente, se encontró que la utilización de derivados de 8-hidroxi-quinolina en combinación con colectores convencionales en el caso de la flotación de menas sulfuradas produce una manifiesta mejoría de los resultados de la flotación. En particular, mediante combinación de 8-quinolinol con colectores convencionales se podría conseguir una manifiesta mejoría al realizar la flotación de menas de cobre que contienen piritas. Especialmente en combinación con tionocarbamatos se comprobó con el 8-quinolinol una manifiesta mejoría al realizar la flotación de una mena de cobre.

Por consiguiente, un objeto del invento es un reactivo de flotación para menas sulfuradas, que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula (1)



en la que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$ , independientemente unos de otros, son hidrógeno o grupos que contienen de 1 a 15 átomos de carbono o grupos que contienen oxígeno o nitrógeno, y por lo menos otro compuesto adicional, que sirve como colector para menas sulfuradas, el cual contiene por lo menos un átomo de azufre, que está unido directamente a un átomo de carbono o de fósforo, y estando unido este átomo de carbono o de fósforo directamente a por lo menos otro átomo de azufre adicional o a un átomo de nitrógeno o a un átomo de oxígeno, siendo de 0,1:99,9 a 20:80 la relación de mezcla de los compuestos de la fórmula 1 con los otros colectores.

Un objeto adicional del invento es la utilización del reactivo de flotación conforme al invento para la flotación de menas sulfuradas.

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para la flotación de menas sulfuradas, en el que el reactivo de flotación conforme al invento se pone en contacto con las menas sulfuradas.

Un objeto adicional del invento es la utilización de compuestos de la fórmula 1 como material aditivo a colectores para menas sulfuradas.

Con el reactivo de flotación conforme al invento, en el caso de la flotación de sulfuros metálicos, se pueden conseguir unos resultados mejorados en comparación con colectores clásicos, en cuanto a la selectividad y al rendimiento. Las propiedades que ya son selectivas frente a la pirita, de los otros colectores, se pueden mejorar todavía manifiestamente mediante la utilización de compuestos de la fórmula (1). En particular, se pueden someter a flotación unas menas que tienen una alta proporción de piritas, y que se flotan usualmente a un valor del pH situado por encima de 10, ya a unos valores del pH de 7 a 10, por ejemplo a un pH de 8,5 a 9,0. En tal caso la proporción de piritas conjuntamente flotadas en el concentrado resultante es manifiestamente más pequeña que con los colectores obtenibles actualmente, a igualdad del valor del pH, o respectivamente el contenido de mineral valioso es más alto.

En los casos de las menas sulfuradas se trata preferiblemente de menas que contienen cobre, las cuales tienen hasta 90% en peso de porciones piríticas.

Se pueden someter a flotación todos los sulfuros metálicos y metales (excepto Fe), siendo especialmente preferidos Cu, Mo, Pb, Zn, Co, Au, Ag, Pt y Ni. Se pueden observar unos resultados especialmente buenos al realizar el beneficio de Cu y Mo. El reactivo de flotación conforme al invento es aplicable en un amplio intervalo de valores del pH, por ejemplo de 2 a 12, de manera preferida de 5 a 12, y es añadido al líquido turbio acuoso en una concentración comprendida preferiblemente entre 0,001 y 1,0 kg/tonelada de mena en bruto.

En el caso de los compuestos de la fórmula (1) se trata, en una forma preferida de realización, de aquellos en los cuales  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$ , independientemente unos de otros, significan H o alquilo de  $C_1$  a  $C_4$ , en particular todos significan H.

## ES 2 300 011 T3

En el caso de los otros colectores se trata, en formas preferidas de realización, de los compuestos que tienen unidades estructurales de las fórmulas



en los que las valencias que se han dejado libres son satisfechas por radicales orgánicos o por átomos de azufre.

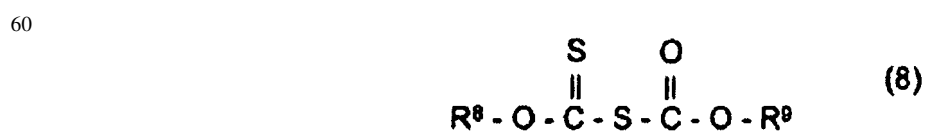
En unas formas de realización especialmente preferidas, en el caso de los otros colectores se trata de ditiofosfatos de la fórmula (6)



o de xantatos de la fórmula (7)



o de xantógeno - formiatos de la fórmula (8)



o de tionocarbamatos de la fórmula (9)



10 o de mercaptobenzotiazoles de la fórmula (10)



20 en las que

25  $R^8$  y  $R^9$ , independientemente unos de otros, representan radicales hidrocarbilo con 1 a 10 átomos de carbono, en particular alquilo de  $C_1$  a  $C_{10}$ , alqueno de  $C_1$  a  $C_{10}$ , alquilo de  $C_1$  a  $C_5$ , alqueno de  $C_1$  a  $C_5$ , fenilo, bencilo o naftilo, y  $M^+$  representa un catión, en particular un ion de un metal o un ion de amonio.

30 La relación de mezcla de los compuestos de la fórmula 1 a los otros colectores, que se representan por las fórmulas 2 a 10, es de manera preferida de 0,1:99,9 a 20:80, en particular de 1:99 a 10:90. En una forma preferida de realización, el reactivo de flotación conforme al invento contiene entre 0,1 y 20% en peso de 8-quinolinol.

35 Con el reactivo de flotación conforme al invento se consigue, en comparación con los colectores del estado de la técnica, una significativa mejoría del rendimiento de producción y de la selectividad. Los Ejemplos 1 a 6 muestran con claridad que el rendimiento de producción de cobre y de molibdeno es más alto que con el correspondiente reactivo clásico.

40 Mediante utilización del reactivo conforme al invento con un tionocarbamato se obtuvieron a unos valores del pH entre 8,5 y 10,5 unos concentrados de cobre con unas concentraciones de cobre de 5 a 9 % más altas que con un tionocarbamato usual. También, el rendimiento de producción de cobre se mejoró manifiestamente entre 0,9 y 2,4 puntos de tantos por ciento.

### Ejemplos

45 La siguiente tabla representa los resultados obtenidos en la flotación del colector conforme al invento en comparación con el reactivo clásico. Se han llevado a cabo ensayos de flotación en laboratorio con una mena de cobre chilena. Como reactivo clásico (Ejemplos comparativos 4 a 6) se utilizaron un etiltio-O-isopropil-tionocarbamato y una dosificación de 14 g/t de carga alimentada de mena en bruto. Un agente espumante usual en el comercio (MIBC) se añadió con una dosificación de 15 g/t de carga alimentada de mena. El invento se representa en los Ejemplos (Ejemplos 1 a 3).  
50 Esto corresponde al etiltio-O-isopropil-tionocarbamato al 99,4% con una adición de 5,6% de 8-quinolinol. Los valores obtenidos para los contenidos de cobre así como para el rendimiento de producción son valores medios en cada caso de tres flotaciones individuales.

55

60

65

## ES 2 300 011 T3

TABLA 1

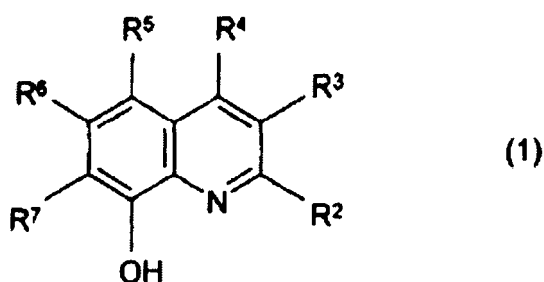
*Eficacia de los colectores conformes al invento en comparación con el estado de la técnica*

Ejemplo	Valor del pH	Contenido de Cu, %	Rendimiento de Cu, %
1	8,5	10,8	93,4
2	9,5	11,1	92,8
3	10,5	11,2	92,2
4(comp.)	8,5	9,9	91,0
5(comp.)	9,5	10,3	91,6
6(comp.)	10,5	10,7	91,3

Los resultados muestran un rendimiento porcentual de producción aumentado en general, así como un contenido más alto de Cu, por medio del reactivo de flotación conforme al invento.

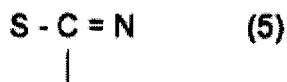
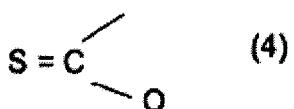
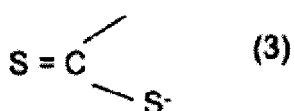
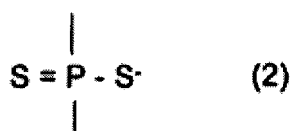
REIVINDICACIONES

1. Reactivo de flotación para menas sulfuradas, que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula (1)



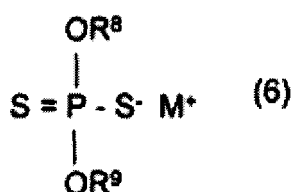
20 en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, independientemente unos de otros, son hidrógeno o grupos que contienen de 1 a 15 átomos de carbono o grupos que contienen oxígeno o nitrógeno, y por lo menos otro compuesto adicional, que sirve como colector para menas sulfuradas, el cual contiene por lo menos un átomo de azufre, que está unido directamente a un átomo de carbono o de fósforo, y estando unido este átomo de carbono o de fósforo directamente a por lo menos otro átomo de azufre adicional o a un átomo de nitrógeno o a un átomo de oxígeno, siendo de 0,1:99,9 a 20:80 la relación de mezcla de los compuestos de la fórmula 1 con los otros colectores.

25 2. Reactivo de flotación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el otro colector está seleccionado entre compuestos que contienen unidades estructurales de las fórmulas



50 en las cuales las valencias que se han dejado libres son satisfechas por radicales orgánicos o por átomos de azufre.

55 3. Reactivo de flotación de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el otro colector está seleccionado entre ditiofosfatos de la fórmula 6



o xantatos de la fórmula 7



o xantógeno - formiatos de la fórmula 8



o tionocarbamatos de la fórmula 9



o mercaptobenzotiazoles de la fórmula 10



en las que

$\text{R}^8$  y  $\text{R}^9$ , independientemente unos de otros, representan radicales hidrocarbilo con 1 a 10 átomos de carbono, en particular alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , alquenilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ , alquenilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ , fenilo, bencilo o naftilo, y  $\text{M}^+$  representa un catión, en particular un ion de un metal o un ion de amonio.

4. Reactivo de flotación de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene 8-quinolinol.

5. Utilización del reactivo de flotación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 en unas cantidades de 0,001 a 1,0 kg por tonelada de mena en bruto para la flotación de menas sulfuradas y de metales.

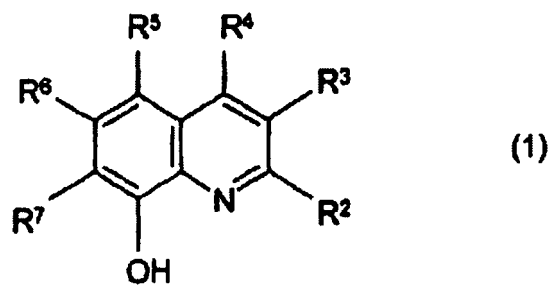
6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 5, siendo la mena sulfurada sulfuro de cobre, sulfuro de níquel, sulfuro de zinc, sulfuro de plomo o sulfuro de molibdeno.

7. Utilización del reactivo de flotación de acuerdo con las reivindicaciones 5 y/o 6 en el caso de la flotación de menas sulfuradas, conteniendo la mena sulfurada entre 0 y 90 % de piritas.

8. Utilización del reactivo de flotación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 7 para la flotación de menas de cobre.

9. Utilización del reactivo de flotación de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 8 en un intervalo de pH de 7 a 10.

## 10. Utilización de compuestos de la fórmula 1



20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

en que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, independientemente unos de otros, significan hidrógeno o grupos que contienen de 1 a 15 átomos de carbono o grupos que contienen oxígeno o nitrógeno, como material aditivo para colectores para menas sulfuradas.