

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 354 119**

51 Int. Cl.:

B03D 1/01 (2006.01)

B03D 1/012 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2007 E 07001677 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **02.04.2014 EP 1949963**

54

Título: **Uso de esterquats poliméricos para la flotación de minerales y menas no sulfurosos**

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
16.05.2014

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**BIGORRA LLOSAS, JOAQUIN, DR.;
KÖPPL, DIETGER;
HOFFMANN-DOER, SIMONE y
HINRICHS, KLAUS, DR.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 354 119 T5

DESCRIPCIÓN

Uso de esterquats poliméricos para la flotación de minerales y menas no sulfurosos

Campo de la invención

- 5 Esta invención se relaciona con la flotación de minerales y menas no sulfurosos y más particularmente con el uso de ciertos surfactantes catiónicos como colectores en un proceso de flotación en espuma.

Antecedentes de la invención

- 10 La flotación es una técnica de separación utilizada comúnmente en el tratamiento de minerales y menas crudas para separar materiales valiosos de la ganga. Los minerales y menas no sulfurosos en el contexto de la presente invención incluyen, por ejemplo, calcita, apatita, fluorita, escheelita, barita, óxidos de hierro y otros óxidos metálicos, por ejemplo, los óxidos de titanio y zirconio y también ciertos silicatos y aluminosilicatos. En los procesos de tratamiento basados en flotación, el mineral o mena es sometido normalmente primero a una reducción de tamaño preliminar, trituración en seco, pero preferiblemente trituración en húmedo y suspensión en agua. Se añaden entonces normalmente los colectores, frecuentemente junto con espumantes y, opcionalmente, otros reactivos adicionales tales como reguladores, depresores (desactivadores) y/o activadores, con el fin de facilitar la separación de los materiales valiosos de los constituyentes indeseados de la ganga de la mena en el proceso de flotación subsecuente. Normalmente se deja que estos reactivos actúen sobre la mena finamente triturada durante cierto tiempo (acondicionamiento) antes de soplar aire en la suspensión (flotación) para producir una espuma en su superficie. El colector hidrofobiza la superficie de los minerales de manera que se adhieren a las burbujas de gas formadas durante la etapa de activación. Los constituyentes valiosos son hidrofobizados selectivamente de manera que los constituyentes no deseados del mineral o mena no se adhieran a las burbujas de gas. La espuma que contiene el material valioso se separa y se procesa adicionalmente. El objeto de la flotación es recuperar el material valioso de los minerales o menas en un rendimiento tan alto como sea posible mientras que al mismo tiempo se obtiene un alto nivel de enriquecimiento del mineral valioso.

- 25 Los surfactantes, y en particular, los surfactantes aniónicos, catiónicos y anfólicos se utilizan como colectores en el tratamiento de minerales y menas basándose en flotación, en particular de calcita que es de considerable valor especialmente para la industria del papel. La calcita representa un agente de relleno importante con la capacidad de ajustar la blancura y transparencia del papel. Los minerales de calcita, sin embargo, están acompañados frecuentemente por silicatos de manera que, para purificar la calcita, debe eliminarse el silicato, el cual es indeseable para muchas aplicaciones. Otro problema que tiene un serio impacto sobre la selectividad del proceso de flotación por espumado se relaciona con el contenido de magnesio de los minerales o menas. Las sales de magnesio mejoran seriamente la estabilidad de la espuma, la cual colapsa lentamente y por lo tanto incrementan el tiempo de flotación, a la vez que la selectividad cae. Con el fin de superar las desventajas conocidas en el estado de la técnica, por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 97-026 99 (Henkel) se sugiere el uso de mezclas fácilmente biodegradables de mono y diésteres cuaternizados de ácidos grasos y trietanolamina (así llamados mono/diesterquats). Aunque dichas mezclas esterquat muestran una biodegradabilidad superior en comparación con otros colectores catiónicos, los productos aún no llevan a una recuperación satisfactoria del material valioso, en particular los minerales de calcita, cuando se utilizan en cantidades económicamente razonables.

Otra técnica anterior que divulga el uso de ésteres de ácidos grasos y alcanolaminas son US 2,173,909, US 2,398,763 y DE 4016792 A1.

- 40 De acuerdo con lo anterior, un objetivo de la presente invención es proporcionar colectores mejorados que hagan más económicos los procesos de flotación, esto es, con los cuales sea posible obtener bien sea mayores rendimientos de material valioso con la mismas cantidades de colector y con la misma selectividad o al menos los mismos rendimientos de materiales valiosos para cantidades reducidas de colector. Un segundo objetivo es suministrar colectores que simultáneamente satisfagan las necesidades de una alta biodegradabilidad.

- 45 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de esterquats poliméricos como colectores para la flotación de espuma de minerales o menas no sulfurosos, por medio del cual el colector de esterquats poliméricos se pueden obtener haciendo reaccionar alcanolaminas con una mezcla de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos y quaternizando los ésteres resultantes de manera conocida, opcionalmente después de la alcoxilación.

- 50 Sorprendentemente se ha observado que dichos esterquats poliméricos son extremadamente efectivos como colectores para la flotación de minerales y menas no sulfurosos. En particular con respecto a la presencia de silicatos y/o sales de magnesio en los minerales o menas, los colectores de acuerdo con la presente invención se han encontrado aún más efectivos en comparación con la mezcla convencional mono/diesterquat a la vez que exhibe de la misma forma un alto grado de biodegradabilidad. En particular, se ha encontrado que los productos son bastante más útiles para la separación de minerales de silicato a partir de la calcita por flotación en espuma.

Los colectores

El esterquats poliméricos que se usan como colectores de acuerdo con la presente invención representan surfactantes catiónicos conocidos los cuales se han usado hasta ahora como suavizantes para textiles y acondicionadores de enjuague para el tratamiento del cabello. Los productos se divulgan en detalle, por ejemplo, en EP0770594 B1 (Henkel); más particularmente, los esterquats poliméricos se obtienen haciendo reaccionar alcanolaminas con una mezcla de ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos y quaternizando los ésteres resultantes de manera conocida, opcionalmente después de la alcoxilación.

De acuerdo con la presente invención, los esterquats poliméricos adecuados son derivados de alcanolaminas derivadas de aminas siguiendo la siguiente fórmula general (I).



en la cual R^1 representa un radical hidroxietilo, y R^2 y R^3 independientemente uno de otro indican hidrógeno, metilo o un radical hidroxietilo. Ejemplos típicos son metildietanolamina (MDA), monoetanolamina (MES), dietanolamina (DEA) y trietanolamina (TEA). En una realización preferida de la presente invención, se utiliza trietanolamina como material de partida.

Los ácidos grasos en el contexto de la invención indican ácidos carboxílicos alifáticos correspondientes a la fórmula (II):



en la cual R^4CO es un radical acilo alifático, lineal o ramificado que contiene de 6 a 22 átomos de carbono y 0 y/o 1, 2 o 3 dobles enlaces. Ejemplos típicos son el ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etil hexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúico y las mezclas técnicas obtenidas de los mismos, por ejemplo, en la hidrólisis a presión de grasas y aceites naturales, en la reducción de aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen o en la dimerización de ácidos grasos insaturados. Se prefieren los ácidos grasos técnicos que contienen de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, aceite de coco, aceite de palma, aceite de nuez de palma o ácidos grasos de sebo, preferiblemente en forma hidrogenada o parcialmente hidrogenada.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados para su uso como materiales de partida de acuerdo con la invención corresponden a la fórmula (III):



en la cual [X] significa un grupo alqu(en)ileno saturado o insaturado hidroxisustituido opcionalmente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos típicos son ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido 1,12-dodecanoico y, en particular, ácido adípico.

Los ácidos grasos y los ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse en una relación molar de 1:10 a 10:1. Sin embargo, se ha probado que es ventajoso ajustar una relación molar de 1:4 a 1:6. Las trietanolaminas por un lado y los ácidos – esto es ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos juntos – por otro lado pueden utilizarse en una relación molar de 1:1.3 a 1:2.4. Una relación molar de trietanolamina a ácidos de 1:1.4 a 1:1.8 ha mostrado ser óptima. La esterificación puede llevarse a cabo de manera conocida, por ejemplo como se describe en la solicitud internacional de patente WO91/01295 (Henkel). En una realización ventajosa, se lleva a cabo a temperaturas entre 120°C y 220°C, y más particularmente de 130°C a 170°C bajo presiones de 0.01 a 1 bar. Catalizadores adecuados son ácidos hipofosforoso y sales de metales alcalinos de los mismos, preferiblemente hipofosfito de sodio, el cual puede utilizarse en cantidades de 0.01 a 0.1% en peso, y preferiblemente en cantidades de 0.05 a 0.07% en peso, con base en los materiales de partida. En el interés de una calidad y estabilidad de color particularmente alta, se ha demostrado que es ventajoso utilizar borohidruros de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos, por ejemplo, potasio, magnesio y en particular, borohidruro de sodio, como cocatalizador. Los cocatalizadores se utilizan normalmente en cantidades de 50 a 1000 ppm, y más particularmente en cantidades de 100 a 500 ppm, de nuevo con base en los materiales de partida. Los procesos correspondientes son también el objeto de DE4308792C1 y DE4409322 C1 (Henkel) a los cuales se hace referencia aquí específicamente. Pueden utilizarse mezclas de los ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos o, alternativamente, la esterificación puede llevarse a cabo con los dos componentes en etapas sucesivas.

Los esterquats poliméricos que contienen óxido de polialquileño pueden producirse por dos métodos. Primero, pueden utilizarse trialcanolaminas etoxiladas. Estas tienen la ventaja de que la distribución del óxido de alquileño en el esterquat resultante es sustancialmente la misma con respecto a los tres grupos OH de la amina. Sin embargo, también tiene la desventaja de que la reacción de esterificación es más difícil de llevar a cabo sobre las bases estéricas. De acuerdo con lo anterior, el método preferido es alcoxilar el éster antes de la cuaternización. Esto puede hacerse de manera conocida, esto es en presencia de catalizadores básicos y a temperaturas elevadas. Los catalizadores adecuados son, por ejemplo, hidróxidos y alcoholatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, preferiblemente hidróxido de sodio, y más preferiblemente, metanolato de sodio. Los catalizadores se usan normalmente en cantidades de 0.5 a 5% en peso y preferiblemente en cantidades de 1 a 3% en peso, con base en los materiales de partida. Cuando se utilizan estos catalizadores, los grupos hidroxilo libres son alcoxilados primariamente. Sin embargo, si se utilizan hidrotalcitas calcinadas o hidrotalcitas hidrofobizadas con ácidos grasos como catalizadores, los óxidos de alquileño también se insertan en los enlaces éster. Este método es preferido cuando la distribución de óxido de alquileño requerida se aproxima a la obtenida cuando se utilizan trialcanolaminas alcoxiladas. El óxido de etileno y propileno y mezclas de los mismos (distribución aleatoria o por bloques) pueden utilizarse como óxidos de alquileño. La reacción se lleva a cabo normalmente a temperaturas en el rango de 100°C a 180°C. La incorporación de, en promedio, 1 a 10 moles de óxido de alquileño por mol de éster incrementa la hidrofiliidad del esterquat, mejora su solubilidad y reduce la reactividad frente a los surfactantes aniónicos.

La cuaternización de los ésteres de trialcanolamina de los ácidos grasos/ácidos dicarboxílicos puede llevarse a cabo de manera conocida. Aunque la reacción con los agentes alquilantes también puede llevarse a cabo en la ausencia de solventes, es recomendable utilizar al menos cantidades pequeñas de agua o alcoholes inferiores, preferiblemente alcohol isopropílico, para la producción de concentrados que tengan un contenido de sólidos de al menos 80% en peso, y más particularmente, al menos 90% en peso. Agentes alquilantes adecuados son haluros de alquilo tales como, por ejemplo, cloruro de metilo, sulfatos de dialquilo, tales como sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo, por ejemplo, o dialquil carbonatos, tales como carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo por ejemplo. Los ésteres y los agentes alquilantes se utilizan normalmente en una relación molar de 1:0.95 a 1:1.05, esto es, en una relación sustancialmente estequiométrica. La temperatura de reacción usualmente está en el rango de 40°C a 80°C y más particularmente en el rango de 50°C a 60°C. Después de la reacción es recomendable destruir el agente alquilante que no haya reaccionado mediante la adición de, por ejemplo, amoníaco, una (alcohol) amina, un aminoácido o un oligopéptido, tal como se describe por ejemplo en DE14026184A1 (Henkel).

Co-colectores

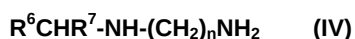
En ciertos casos puede ser ventajoso modificar, ajustar o aún soportar las propiedades de los monoésteres de alcanolamina cuaternizados añadiendo co-colectores definidos tales como, por ejemplo, surfactantes catiónicos diferentes a los monoésteres de alcanolamina cuaternizados o surfactantes anfotéricos.

Cuando se van a utilizar surfactantes catiónicos como co-colectores de acuerdo con la invención, pueden seleccionarse en particular a partir de

- Aminas alifáticas primarias,
- Alquilendiaminas sustituidas por radicales alquilo alfa ramificados,
- Alquilendiaminas sustituidas con hidroxialquilo,
- Sales de adición ácidas solubles en agua de estas aminas,
- Compuestos de amonio cuaternario, y en particular
- N,N-dialquilaminoalquilaminas cuaternizadas

Las aminas alifáticas primarias adecuadas incluyen, por encima de todas, las aminas grasas C₈-C₂₂ derivadas de los ácidos grasos de grasas y aceites naturales, por ejemplo, N-octilamina, N-decilamina, N-dodecilamina, N-tetradecilamina, N-hexadecilamina, N-octadecilamina, N-eicocilamina, N-dococilamina, N-hexadecenilamina y N-octadecilamina. Las aminas mencionadas pueden utilizarse individualmente como co-colectores, aunque mezclas de aminas de las cuales los radicales alquilo y/o alquilenilos se deriven del ácido graso correspondiente de aceites y grasas de origen animal o vegetal se utilizan normalmente. Es conocido que las mezclas de aminas tales como éstas pueden obtenerse a partir de los ácidos grasos obtenidos por lipólisis de las grasas y aceites naturales a través de los nitrilos asociados por reducción con sodio y alcoholes o por hidrogenación catalítica. Ejemplos incluyen aminas de sebo o aminas de hidro-sebo del tipo obtenible a partir de ácidos grasos de sebo o de ácidos grasos de sebo hidrogenados a través de los correspondientes nitrilos e hidrogenación de los mismos.

- Las alquilendiaminas alquil sustituidas adecuadas para su uso como co-colectores corresponden a la fórmula (IV)



en la cual R^6 y R^7 representan radicales alquilo o alqueniilo lineales o ramificados y en la cual $n=2$ a 4. La producción de estos compuestos y su uso en flotación se describe en la patente de Alemania Oriental DD 64275

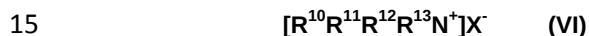
- 5 • Las alquilendiaminas sustituidas con hidroxialquilo adecuadas para uso como co-colectores corresponden a la fórmula (V)



en la cual R^8 y R^9 son hidrógeno y/o radicales alquilo lineales que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, siendo la suma de los átomos de carbono en R^8+R^9 de 9 a 18, y $n=2$ a 4. La producción de compuestos que corresponden a la fórmula (V) y su uso en flotación se describe en la patente Alemana DE-AS 2547987.

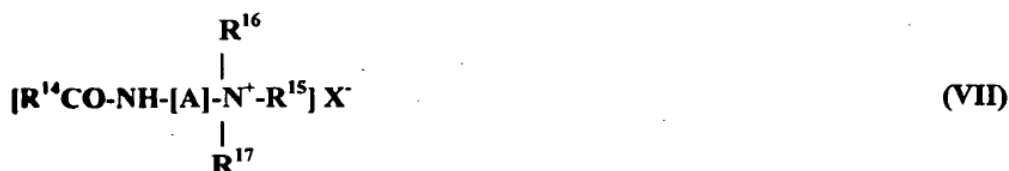
- 10 Los compuestos de amina mencionados más arriba pueden ser utilizados como tales o en la forma de sus sales solubles en agua. Las sales se obtienen en casos dados por neutralización la cual puede llevarse a cabo bien sea con cantidades equimolares y también con más o menos de las cantidades equimolares de ácido. Los ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético y ácido fórmico

- Los compuestos de amonio cuaternarios adecuados para uso como co-colectores corresponden a la fórmula (VI)



en la cual R^{10} es preferiblemente un radical alquilo lineal que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, R^{11} es un radical alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono o un radical bencilo, R^{12} y R^{13} pueden ser los mismos o diferentes y cada uno representa un radical alquilo que contiene de 1 a 2 átomos de carbono, y X es un anión haluro, particularmente un ión cloruro. En los compuestos de amonio cuaternario preferidos, R^{10} es un radical alquilo que contiene de 8 a 18 átomos de carbono; R^{11} , R^{12} , y R^{13} son los mismos y representan grupos metilo o etilo; y X es un ión cloruro.

- Los co-colectores catiónicos más preferidos, sin embargo, abarcan el grupo de N,N-dialquilaminoalquilamidas cuaternizadas correspondientes preferiblemente a la fórmula (VII)



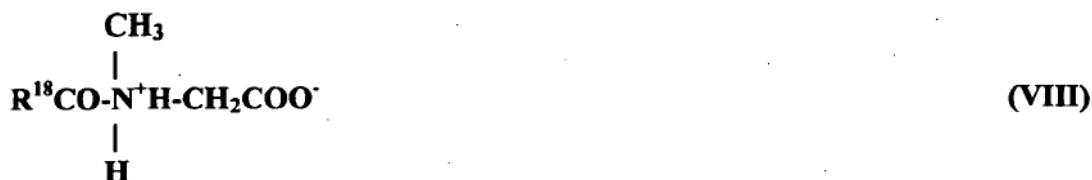
- 25 n la cual R^{14}CO significa un radical acilo alifático, lineal o ramificado que contiene de 6 a 22 átomos de carbono preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono y 0 y/o 1, 2 o 3 dobles enlaces, [A] es un radical alqueniilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente 2 o 3 átomos de carbono, R^{15} , R^{16} y R^{17} pueden ser el mismo o diferente, y cada uno representa un radical alquilo que contiene de 1 a 2 átomos de carbono, y X es un haluro o un sulfato de alquilo, particularmente un ión metosulfato. Una especie preferida es la N,N-dimetilaminopropilamida del ácido graso de coco. Los productos son obtenibles también de acuerdo con formas conocidas, por ejemplo, por transamidación de N,N-dimetilaminopropano con glicéridos de aceite de coco
- 30 hidrogenados y subsecuente cuaternización por medio de sulfato de dimetilo. También se prefiere preparar una mezcla de colector y co-colector mezclando el éster de alcanolaminapolimérico intermedio y la N,N-dialquilamina intermedia y sometiendo la mezcla a una cuaternización conjunta.

- 35 Los surfactantes anfóliticos utilizados como co-colectores de acuerdo con la invención son compuestos que contienen al menos un grupo aniónico y un grupo catiónico en la molécula, consistiendo preferiblemente los grupos aniónicos de ácido sulfónico o grupos carboxilo, y consistiendo los grupos catiónicos de grupos amino, preferiblemente grupos amino secundarios o terciarios. Surfactantes anfóliticos adecuados influyen, en particular,

- Sarcósidos.

- 40 • Tauridas.

- Ácidos aminopropiónicos N-sustituídos y
- N-(1, 2-dicarboxietil)-N-alquilsulfosuccinamatos.
- Los sarcósidos adecuados para uso como co-colectores corresponden a la fórmula (VIII)



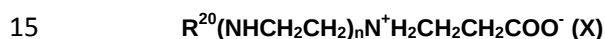
- 5 en la cual R^{18} es un radical alquilo que contiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 17 átomos de carbono. Estos sarcósidos son compuestos conocidos que pueden ser obtenidos por métodos conocidos. Su uso en flotación está descrito por H. Schubert en "Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe (Dressing of Solid Mineral Raw Materials)", 2nd Edition, Leipzig 1977, paginas 310-311 y las referencias en la literatura citadas ahí.

- Las tauridas adecuadas para uso como co-colectores corresponden a la fórmula (IX)



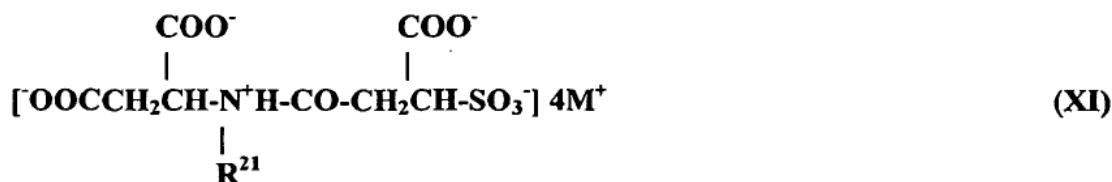
- 10 en la cual R^{19} es un radical alquilo que contiene 7 a 21 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 17 átomos de carbono. Estas tauridas son compuestos conocidos que pueden ser obtenidos por métodos conocidos. El uso de las tauridas en flotación es conocida; cf. H. Schybert loc. cit.

- Ácidos aminopropiónicos N-sustituídos adecuados para uso como co-colectores corresponden a la fórmula (X)



en la cual n puede ser 0 o un número de 1 a 4, mientras que R^{20} es un radical alquilo o acilo que contiene de 8 a 22 átomos de carbono. Los ácidos aminopropiónicos N-sustituídos antes mencionados son también compuestos conocidos obtenibles por métodos conocidos. Su uso como colectores en flotación esta descrito por H. Schubert, loc. Cit. y en la Int J. Min. Proc.9 (1982), pp 353-384.

- 20 • Los N-(1, 2-dicarboxietil)-N-alquilsulfosuccinamatos adecuados para uso como co-colectores de acuerdo con la invención corresponden con la fórmula (XI).



- 25 en la cual R^{21} es un radical alquilo que contiene de 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, y M es un ión hidrogeno, un catión de metal alcalino o un ión amonio, preferiblemente un ión sodio. Los N-(1, 2-dicarboxietil)-N-alquilsulfosuccinamatos mencionados son compuestos conocidos que pueden ser obtenidos por métodos conocidos. El uso de estos compuestos como colectores en flotación es también conocido; cf. H Schubert, loc. cit.

- 30 Dichos colectores y dichos co-colectores pueden utilizarse en una relación de peso de aproximadamente 10:90 hasta aproximadamente 90:10, de preferencia aproximadamente 25:75 hasta aproximadamente 75:25, y de la manera más preferible aproximadamente 40:60 a aproximadamente 60:40. Para obtener resultados económicamente útiles en la flotación de minerales o menas no sulfurosos, los colectores o, respectivamente, las

mezclas de colectores y co-colectores deben ser usados en una cierta cantidad mínima. Sin embargo, no debería excederse una cantidad máxima de colectores/co-colectores, porque de otra forma el espumado demasiado vigoroso y la selectividad con respecto a los minerales valiosos disminuyen. Las cantidades en las cuales se utilizan los colectores de acuerdo con la invención están gobernadas por el tipo de minerales o menas que van a ser flotados y por su contenido de minerales valiosos. De acuerdo con lo anterior, las cantidades particulares requeridas pueden variar dentro de amplios límites. En general, los colectores y las mezclas colector/co-colector de acuerdo con la invención se utilizan en cantidades que van de 50 a 2000 g/tonelada métrica, y preferiblemente en cantidades que van de 100 a 1500 g/tonelada métrica de la mena cruda.

El proceso de flotación

En las etapas típicas en la secuencia del proceso son, generalmente, primeramente la trituración seca o preferiblemente en húmedo de los minerales o menas, suspensión del mineral o mena resultante en agua en presencia de los ayudantes de flotación, y preferiblemente después de un tiempo de contacto de los colectores y opcionalmente de los co-colectores presentes en la flotación que van a ser determinados en casos individuales, la inyección de aire en la planta. En lo que sigue se ilustra en más detalle la naturaleza de los materiales de partida así como las ayudas para la flotación.

- Minerales y menas no sulfurosos

Los minerales y menas flotables pueden dividirse en dos grupos de materiales polares y no polares. Puesto que los minerales y menas no polares son difíciles de hidratar, estos materiales deben clasificarse como hidrófobos. Ejemplos de minerales no polares son grafito, molibdenita, diamante, carbón y talcos los cuales son todos flotables en su estado natural. En contraste, los minerales y menas polares tienen enlaces superficiales covalentes o iónicos fuertes los cuales son accesibles a una hidratación rápida por moléculas de agua en la forma de multicapas. Estos materiales de partida incluyen, por ejemplo, calcita, malaquita, azurita, crisocola, wulfenita, cerrusita, witerita, megnesita, dolomita, esmitsonita, rodocrosita, siderita, magnetita, monazita, hematita, goetita, pirulosita, bórax, wolframita, columbita, tantalita, rutilo, zircón, hemimorfita, berilo, mica, biotita, cuarzo, feldespato, cianita y granate. La flotación de minerales y menas no sulfurosos pero polares es un objeto preferido de la presente invención.

- Tamaño de partícula

El comportamiento de flotación de los constituyentes minerales individuales pueden controlarse dentro de ciertos límites a través de la distribución del tamaño de partícula del mineral triturado. Por el contrario, sin embargo, el uso del colector o de la mezcla colector/co-colector también está influenciado por el tamaño de partícula de manera que tanto el tamaño de partícula y, por ejemplo, la concentración del colector pueden determinarse in situ en una serie breve de pruebas. En general, sin embargo, debe decirse que las partículas tienen que ser hidrofobizadas crecientemente con el tamaño de partícula creciente antes de que se presente la flotación. Como regla general la menas deberían ser trituradas tan finamente que las partículas finas individuales consistan solamente del tipo de mineral, a saber bien sea los minerales valiosos o las impurezas. El tamaño de partícula ideal nuevamente tiene que ser determinado en dependencia del mineral particular. En el caso presente, sin embargo, una distribución de tamaño de partícula de aproximadamente 5 a 500 μm se ha encontrado en general ser practicable, siendo las distribuciones más estrechas ventajosas en algunos casos. Por ejemplo, las menas ricas en silicato pueden ser separadas por flotación con excelentes resultados utilizando las ayudas de flotación de acuerdo con la presente invención, proveyendo menos de 40% en peso, preferiblemente menos de 30% en peso y más preferiblemente menos de 15% en peso del mineral total o fracción de la mena que tiene tamaños de partícula de menos de 250 μm . Para permitir que el proceso de flotación se lleve a cabo de forma óptima, puede ser preferido particularmente que las partículas de un tamaño de partícula mayor de 125 μm sean menos del 15% en peso, o preferiblemente menos del 10% en peso o aún 6% en peso. El límite inferior de los tamaños de partícula se determina bien por la posibilidad de reducción del tamaño por maquinación y también por propiedades de manejo de los constituyentes eliminados por flotación. En general, más del 20% en peso del mineral o mena triturados debería ser menor de aproximadamente 50 μm en tamaño, con un porcentaje de partículas de este diámetro de más de 30 o aún 40 % en peso, por ejemplo, como preferido. De acuerdo con la presente invención es de ventaja particular que más del 40% en peso de las partículas de mineral o mena sean más pequeñas de 45 μm en diámetro.

En ciertos casos, puede ser necesario y apropiado dividir el material triturado en dos o más fracciones, por ejemplo tres, cuatro o cinco fracciones que difieren en su diámetro de partícula y separadamente someter estas fracciones a separación por flotación. De acuerdo con la presente invención, las ayudas de flotación pueden utilizarse en solamente una etapa de separación aunque, básicamente, pueden utilizarse una en diferentes etapas de separación o en todas las etapas de separación necesarias. La invención también abarca la adición sucesiva de varias diferentes ayudas para flotación, en cuyo caso al menos una o más de una de las ayudas de flotación deben corresponder a la invención. Las fracciones obtenibles de esta forma pueden ser procesadas adicionalmente bien juntas o bien separadamente después del proceso de flotación.

- Parámetros técnicos

Los parámetros técnicos de la planta de flotación en conjunción con una cierta ayuda de flotación y un cierto mineral o mena puede influir en los resultados del proceso de flotación dentro de ciertos límites. Por ejemplo, puede ser ventajoso eliminar la espuma formada después de un corto tiempo de flotación puesto que el contenido de impurezas flotadas o materiales valiosos flotados pueden cambiar de acuerdo con el tiempo de flotación. En este caso, un tiempo de flotación relativamente largo puede llevar a un resultado más pobre que un tiempo de flotación relativamente corto. De la misma forma, puede pasar en el caso opuesto que el proceso de separación lleve a una pureza mayor o de alguna otra forma a una calidad mejorada de la fracción mineral valiosa con incremento del tiempo. La optimización de parámetros externos tales como estos están dentro de las actividades de rutina del experto familiarizado con las especificaciones técnicas de la máquina de flotación en particular.

10 • Modificadores de superficie como agentes auxiliares

Los reactivos que modifican la tensión superficial o la química de superficie se utiliza generalmente para flotación. Son normalmente clasificados como espumantes, controladores, activadores y depresantes (desactivadores) y desde luego (co-) colectores que ya han sido discutidos más arriba.

Los espumantes soportan la formación de espuma lo cual garantiza que los colectores tengan una inadecuada tendencia a espumar con una densidad de espuma suficientemente alta y con una vida de espumado suficientemente larga para permitir que la espuma sea completamente eliminada. En general, el uso de los colectores o sistemas colector/co-colector mencionados más arriba eliminarán la necesidad de utilizar otros espumantes. Casos especiales, sin embargo, puede ser necesario o al menos ventajoso – dependiendo del proceso de flotación usado - para regular el comportamiento de espumado. En este caso, los espumantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes, más particularmente alcoholes alifáticos C_5 a C_8 , tales como, por ejemplo, n-pentanol, alcohol isoamílico, hexanol, heptanol, metilbutilcarbinol, alcohol caprílico, 4-heptanol, todos los cuales tienen buenas propiedades de espumado. Los aceites naturales también pueden ser utilizados para soportar el espumado. En particular, alcoholes, éteres y cetonas, por ejemplo alfa-terpineol, borneol, alcohol fenel, piperitona, alcanfor, fenchol o 1,8-cineol, tienen tanto efecto colector como de espumado. Otros espumantes adecuados son compuestos no iónicos, tales como, por ejemplo, éteres de polipropilén glicol.

Los depresantes que pueden ser utilizados de manera efectiva para el propósito de la presente invención incluyen, por ejemplo, polisacáridos de ocurrencia natural, tales como guar, almidón y celulosa. También pueden utilizarse quebracho, taninos, dextrina (dextrina blanca, goma británica y dextrina amarilla) y otros derivados químicos, incluyendo en particular los derivados del almidón, guar y moléculas de celulosa de los cuales pueden equiparse los grupos hidroxilo con un amplio rango de funciones aniónicas, catiónicas y no iónicas. Los derivados aniónicos típicos son sales de epoxipropil trimetilamonio mientras que los derivados de metilo hidroxietilo e hidroxipopilo se utilizan principalmente como compuestos no iónicos.

• Solventes

Para ajustar su comportamiento reológico, las ayudas de flotación de acuerdo con la presente invención pueden contener solventes en una cantidad de 0.1 a 40% en peso, preferiblemente en una cantidad de 1 a 30% en peso, y lo más preferiblemente en una cantidad de 2 a 15% en peso. Solventes adecuados son, por ejemplo, los alcoholes alifáticos mencionados más arriba y otros alcoholes con longitudes de cadena más cortas. Así las ayudas de flotación de acuerdo con la presente invención pueden contener cantidades pequeñas de glicoles, por ejemplo, etilén glicol, propilén glicol o butilén glicol, y también alcoholes monohídricos lineales o ramificados, por ejemplo, etanol, n-propanol o isopropanol.

Como se delineó más arriba, la flotación se lleva a cabo bajo las mismas condiciones como proceso en el estado de la técnica. Se hace referencia en este aspecto a las siguientes referencias de literatura sobre los antecedentes con respecto a la tecnología de preparación de menas: H. Schubert, *Aufbereitung fester mineralischer Stoffe* (Dressing of Solid Mineral Raw Materials), Leipzig 1967; B. Wills, *Mineral Processing Technology Plant Design*, New York, 1978; D. B. Purchas (ed.), *Solid/Liquid Separation Equipment Scaleup*, Croydon 1977; E. S. Perry, C. J. van Oss, E. Grushka (ed.), *Separation and Purification Methods*, New York, 1973 to 1978.

Aplicación industrial

Un objetivo de la presente invención es el uso de esterquats poliméricos como colectores para la flotación por espuma de minerales o menas no sulfurosos. Los colectores que se va a utilizar de acuerdo con la invención pueden utilizarse con ventaja en el procesamiento de minerales o menas tales como cuarzo, caolín, mica, flogopita, feldespatos, silicatos y menas de hierro.

Ejemplos

Ejemplo de Manufactura M1

567 g (2.1 moles) de ácidos grasos de aceite de palma parcialmente hidrogenado, 219 g (1.5 moles) de ácido adípico y 0.3 g de ácido hipofosfórico fueron introducidos en un reactor con agitación y se calentaron a 70°C bajo una presión reducida de 20 mbar. Se añadieron entonces 447 g (3 moles) de trietanolamina gota a gota en porciones y, al mismo tiempo, la temperatura fue incrementada hasta 120°C. Después de la adición, la mezcla de reacción fue calentada a 160°C, la presión fue reducida a 3 mbar y la mezcla se agitó bajo estas condiciones durante 2.5 horas hasta que el valor de ácido había caído por debajo de 5 mg de KOH/g. La mezcla fue enfriada entonces a 60°C, el vacío fue interrumpido por introducción de nitrógeno, y se añadieron 0.6 g de peróxido de hidrógeno en forma de una solución acuosa al 30% en peso. Para la etapa de cuaternización, el éster resultante fue disuelto en 376 g de alcohol isopropílico, y se añadieron 357 g (2.83 moles) de sulfato de dimetilo a la solución resultante durante un período de 1 hora y a una velocidad tal que la temperatura no se elevara por encima de los 65°C. Después de la adición, la mezcla fue agitada durante otras 2.5 horas, revisándose regularmente el contenido de nitrógeno total por muestreo. La reacción fue terminada cuando se había alcanzado un contenido constante total de nitrógeno. Se obtuvo un producto con un contenido de sólidos de 80% en peso.

Ejemplos de aplicación

Los siguientes ejemplos demuestran la superioridad de los esterquats poliméricos para ser utilizados en comparación con las mezclas convencionales mono/di-esterquat. Las pruebas fueron llevadas a cabo bajo condiciones de laboratorio, en algunos casos con concentraciones incrementadas de colector considerablemente superiores a las necesarias en la práctica. De acuerdo con lo anterior, las aplicaciones potenciales y las condiciones de uso no están limitadas a ejercicios de separación y condiciones de prueba descritas en los ejemplos. Las cantidades indicadas para los reactivos se basan todas en la sustancia activa.

Ejemplo 1-3, Ejemplos Comparativos C1-C3

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos ilustran la efectividad de los colectores de acuerdo con la presente invención en comparación con los colectores convencionales mono/di-esterquat en la flotación de minerales de calcita que contienen silicato. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Distribución de tamaño de partícula: > 40 µm: > 50% en peso

Silicatos: aproximadamente 1.5 a 2.5% en peso

Calcita: aproximadamente 97.5 a 98.5% en peso

Tabla 1

Flotación de calcita						
Composición	C1	C2	C3	1	2	3
Dehyquart® AU 46 ¹ [g*t ⁻¹]	660	560	320	-	-	-
Dehyquart® 04 ² [g*t ⁻¹]	-	-	-	350	300	250
OMC 6317 ³ [g*t ⁻¹]	100	100	85	-	-	-
Resultados						
Rendimiento de Material flotado [g]	39.8	75.4	59.7	40.3	80.3	64.8
Rendimiento de Residuo [g]	383	361	438	401	438	525
Materia prima: insoluble en HCl [%]	2.6	2.6	2.2	2.5	2.6	2.1
Material Flotado: insoluble en HCl[%]	25.7	13.6	18.4	45,7	49.0	50,7

(continuación)

Flotación de calcita						
Residuo: insoluble en HCl [%]	0.09	0.18	0.57	0.06	0.1	0.35
Pérdida de calcita [%]	7.2	15.3	10.0	2,9	2,6	1,7

Ejemplos 4-5, ejemplos comparativos C4-C5

5 Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos ilustran la efectividad de los colectores de acuerdo con la presente invención en comparación con los colectores convencionales mono/di-esterquat bajo condiciones de altas concentraciones de magnesio. La altura de la espuma fue medida de acuerdo con el método bien conocido de Ross-Miles. Los resultados se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2

Comportamiento de espumado en la presencia de cloruro de magnesio (AS = Sustancia activa)						
Ej.	Producto	Adición AS [% en peso]	Cantidad de producto [g]	Solución de prueba	Altura de espuma [ml]	Vida media de espuma [min]
C4	Dehyquart® AU 46	1	2.25	2 % MgCl ₂	220	2:35
			2.29	2 % MgCl ₂	220	2:35
C5	Dehyquart® AU 46	1	2.27	5 % MgCl ₂	220	0:30
			2.54	5 % MgCl ₂	220	0:30
4	Dehyquart® AU 04	1	2.25	2 % MgCl ₂	220	2:05
			2.29	2 % MgCl ₂	220	2:05
5	Dehyquart® AU 04	1	2.27	5 % MgCl ₂	220	0:15
			2.54	5 % MgCl ₂	220	0:15

¹ Mono/di-estearato de Trietanolamina Metil-cuaternizado, Metosulfato, 90 % en peso AS (Cognis Iberia, ES)

² Esterquat Polimérico, 90% en peso AS (Cognis Iberia, ES) de acuerdo con el ejemplo de Manufactura M1

³ Espumante (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, DE)

10 Como puede verse, los colectores de acuerdo con la presente invención llevan a un colapso más rápido de la espuma en comparación con el estado de la técnica lo cual es deseable en la flotación de minerales y menas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de esterquats poliméricos obtenibles por la reacción de alcanolaminas con una mezcla de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos y quaternizando los ésteres resultante de manera conocida como colectores para la flotación por espuma de minerales o menas no sulfurados.

5 2. El uso de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** se someten minerales de calcita a dicha flotación por espuma.

3. El uso de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** los esterquats poliméricos derivados de las alcanolaminas se utilizan de acuerdo con la fórmula general (I).



10 en la cual R¹ representa un radical hidroxietilo, y R² y R³ indican independientemente uno de otro hidrógeno, metilo o un radical hidroxietilo.

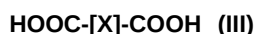
4. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se utilizan esterquats poliméricos derivados de mezclas de

(i) Ácidos monocarboxílicos de acuerdo con la fórmula general (II)

15 $\text{R}^4\text{CO-OH}$ (II)

en la cual R⁴CO indica un radical acilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y 0 o 1 a 3 dobles enlaces, y

(ii) Ácidos dicarboxílicos de acuerdo con la fórmula general (III)



20 en la cual [X] significa un grupo alqu(en)ileno opcionalmente hidroxisustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

5. El uso de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** se utilizan esterquats poliméricos obtenidos a partir de mezclas de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos en una relación molar de 1:10 a 10:1.

25 6. El uso de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** se utilizan esterquats poliméricos con base en mezclas de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ y ácido adípico.