

(19)



(11)

EP 2 885 080 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

27.07.2022 Bulletin 2022/30

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

B03D 1/01 (2006.01) B03D 1/004 (2006.01)
B03D 1/008 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **13756648.5**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

B03D 1/01; B03D 1/0043; B03D 2201/02;
B03D 2203/02

(22) Date de dépôt: **01.08.2013**

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2013/051864

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2014/029931 (27.02.2014 Gazette 2014/09)

(54) **COLLECTEURS POUR L'ENRICHISSEMENT DE MINERAIS**

SAMMELVORRICHTUNGEN FÜR DIE ERZANREICHERUNG

COLLECTORS FOR ORE ENRICHMENT

(84) Etats contractants désignés:

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

• **SPINNHIRNY, Mathieu**
F-69007 Lyon (FR)

(30) Priorité: **20.08.2012 FR 1257887**

20.08.2012 US 201261684949 P

(74) Mandataire: **Arkema Patent**

Arkema France
DRD-DPI
420, rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex (FR)

(43) Date de publication de la demande:

24.06.2015 Bulletin 2015/26

(56) Documents cités:

EP-A1- 0 591 633 EP-A2- 0 152 677
WO-A1-2011/000895 US-A- 4 797 202
US-A1- 2011 203 975

(73) Titulaire: **ARKEMA FRANCE**

92700 Colombes (FR)

(72) Inventeurs:

• **BIRKEN, Isabelle**
F-69360 Serezin Du Rhône (FR)

EP 2 885 080 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne l'utilisation de collecteurs dans des procédés de flottation pour l'enrichissement de minerais, plus particulièrement dans des procédés de flottation inverse pour l'enrichissement de minerais, notamment pour l'enrichissement de minerais contenant des silicates.

[0002] La flottation consiste en l'extraction de minéraux de suspensions de minerais, généralement de suspensions aqueuses, en rendant plus hydrophobes (moins mouillables par l'eau) les particules à faire flotter, en utilisant des réactifs, généralement nommés « collecteurs ». Le procédé de flottation direct se rapporte à des procédés selon lesquels les particules flottées sont les minerais de valeur, tandis que le procédé de flottation inverse se rapporte à des procédés selon lesquels les particules flottées sont les impuretés à extraire des minerais de valeur.

[0003] Le procédé de flottation a généralement lieu dans une cellule contenant une suspension aqueuse des minerais à traiter et un générateur de bulles d'air. Au moins un collecteur est ajouté et le ou les collecteurs s'adsorbent sur la surface des particules de minéraux ou d'impuretés à éliminer (cas de la flottation inverse), augmentant l'attachement des particules avec les bulles d'air lors de la collision. Les bulles d'air/particules combinées, moins denses que la pâte, montent à la surface, conduisant à la formation d'une mousse, qui est recueillie par écumage ou par un trop-plein.

[0004] La flottation de minéraux, telle que la flottation de silice, de silicates, de feldspath, de mica, d'argiles, de potasse et d'autres minéraux, qui portent une charge négative au pH auquel la flottation est effectuée, est généralement réalisée en utilisant des collecteurs cationiques. Les collecteurs cationiques sont des molécules qui sont au moins partiellement chargées positivement lorsqu'elles sont ajoutées dans un environnement aqueux à un pH approprié.

[0005] Par conséquent, le terme « collecteurs cationiques » est compris ici comme représentant des composés collecteurs organiques contenant au moins un groupe amino. De tels collecteurs cationiques sont déjà connus, largement utilisés, et comprennent p. ex. les amines grasses et leurs sels, les propylèneglycolamines grasses et leurs sels, les alkyléthéramines et les alkyléthérdiamines et leurs sels, les sels d'ammonium quaternaire, les dérivés d'imidazoline, les amines alcoylées et analogues.

[0006] Plus précisément, dans les années soixante dix, une combinaison de diacétate de N-suif-triméthylène diamine (Duomac® T d'Akzo Nobel, no CAS 61791-54-6) et d'une amine tertiaire contenant un groupe alkyle gras et deux groupes polyoxyéthylène attachés à un azote (Ethomeen 18/60, adduits de 50 oxydes d'éthylène d'Akzo Nobel, no CAS 99241-69-7) a été utilisée pour éliminer du schiste micacé, de la pyrite et du quartz d'une roche calcite. Ces collecteurs présentent toutefois le désavantage d'être solides, et doivent être dissous dans de l'eau chaude avant l'utilisation.

[0007] Afin d'écarter ce problème, le brevet US 3 990 966 a proposé l'utilisation d'un réactif de flottation choisi parmi la 1-hydroxyéthyl-2-heptadécénylglyoxalidine, les 1-hydroxyéthyl-2-alkylimidazolines et leurs dérivés salins, pour l'élimination d'impuretés de la calcite.

[0008] Pour séparer la silice d'autres minéraux tels qu'un minerai de fer ou des phosphates, les étheramines et les étherdiamines et leurs sels sont mentionnés dans le brevet US 4 319 987. Ces amines et diamines sont principalement utilisées sous leurs formes partiellement neutralisées, sous la forme d'acétates. La raison est la meilleure solubilité de la fonction amine partiellement neutralisée.

[0009] Le brevet US 5 261 539 a proposé des alkylguanidines alcoylées en C₈-C₂₄ contenant 1 à 10 groupes alcoxy, des alkylamines grasses alcoylées en C₈-C₂₄ contenant 1 à 6 groupes alcoxy et leurs mélanges, en tant que collecteurs cationiques pour éliminer le quartz, les minéraux micacés, la chlorite, la pyrite et d'autres impuretés minérales de carbonate de calcium finement broyé. Ce brevet dévoile des récupérations de carbonate de calcium plus élevées en comparaison d'Alkazene®, un collecteur de type imidazoline.

[0010] Le brevet US 4 995 965 revendique un mélange contenant au moins un composé du groupe comprenant un composé d'ammonium quaternaire hydroxypropylé, des composés d'ammonium quaternaire dialkyldiméthyle asymétriques et la dialkylhexahydropyrimidine. Pareillement, le brevet US 5 540 337 revendique un matériau de flottation à base d'alkyloxyalcaneamines exempt d'acrylonitrile.

[0011] La demande internationale WO 1994/026419 décrit la combinaison de sels d'ammonium quaternaire avec un adduit d'oxyde d'alkylène et un composé d'amine, pour lequel la somme de tous les groupes oxyde d'alkylène est de 10 à 40. Cette combinaison permet d'obtenir une amélioration de l'enrichissement du carbonate de calcium ; conduisant à un rendement très élevé et/ou à une sélectivité élevée en comparaison de l'art antérieur, par exemple US 4 995 965.

[0012] Une autre demande internationale, WO 2007/122148, décrit la combinaison d'au moins deux collecteurs, appartenant aux sels d'ammonium quaternaire gras ou aux composés d'ammonium quaternaires gras de bis-imidazoline, et plus préférentiellement une combinaison de deux sels d'ammonium quaternaire pour la flottation de mousse inverse d'un minerai calcite.

[0013] WO2008/084391 revendique spécifiquement un procédé de purification de carbonate de calcium utilisant en tant qu'agent collecteur au moins un composé qui est un méthosulfate d'imidazolium quaternaire, plus particulièrement l'aminoéthylimidazolium méthylsulfate de l'acide 1-méthyl-2-noroléyl-3-oléique.

[0014] Encore plus récemment, la demande de brevet US 2009/0152174 revendique un mélange d'alkyléthéramine, d'alkyléthérdiamine, d'alkylamine ou d'un sel d'ammonium quaternaire avec une triamine grasse correspondant à la

formule $R-N-[A-NH_2]_2$, pour une utilisation en tant que collecteur amélioré pour la flottation de silicates. Des exemples sont donnés pour la flottation inverse de silicates dans de la calcite. Le mélange le plus efficace indiqué dans les exemples est un mélange de 29 % de triamine grasse avec 71 % du sel d'ammonium quaternaire standard (chlorure de dicocoalkyldiméthylammonium).

[0015] Une caractéristique commune de tous les procédés d'enrichissement connus est que les collecteurs, qui sont par nature attachés aux particules flottées, restent dans les résidus. Il est connu que la plupart des amines et des dérivés d'amines présentent une toxicité aquatique et environnementale. Afin de réduire l'impact environnemental, des études ont été réalisées pour améliorer les performances des réactifs de flottation, conduisant ainsi à un dosage réduit des réactifs de flottation utilisés.

[0016] À partir de l'art antérieur, il est clairement enseigné à l'homme du métier que des collecteurs efficaces pour la flottation des silicates, notamment dans des minerais de carbonate de calcium, ont été développés ces dernières années, ces collecteurs efficaces étant principalement des mélanges de réactifs cationiques contenant au moins une molécule cationique chargée de manière permanente (au moins un atome d'azote quaternaire dans la molécule).

[0017] À part la réduction du dosage de tels collecteurs aminés, une autre manière d'améliorer la situation au regard des problèmes environnementaux serait d'utiliser des molécules cationiques plus respectueuses de l'environnement, c.-à-d. des réactifs de flottation moins toxiques et/ou biodégradables.

[0018] La demande de brevet allemande DE 196 02 856 propose l'utilisation d'esters d'ammonium quaternaire biodégradables, p. ex. d'esterquats. Selon WO2007/122148 (voir précédemment), de tels esterquats se dégradent par hydrolyse et/ou par voie biologique pendant l'étape de flottation.

[0019] Cet art antérieur enseigne toutefois que, dans le procédé de flottation de mousse inverse de calcite, des acides gras résultant de cette dégradation s'attachent à la calcite et font également flotter le minéral, résultant en un mauvais rendement.

[0020] Il existe par conséquent un besoin continu d'optimiser ou de trouver des alternatives à la flottation de mousse inverse de silicates, par exemple dans l'enrichissement de minerais de carbonate de calcium.

[0021] Dans le cas du carbonate de calcium, l'efficacité de l'étape de flottation est évaluée en mesurant le rendement du produit, qui doit être aussi élevé que possible (faibles pertes de calcite dans la mousse), et la quantité de matériaux insolubles dans les acides dans les produits (silicates restants), qui doit être aussi faible que possible.

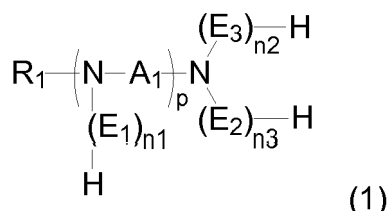
[0022] Un premier objectif de la présente invention consiste à fournir un réactif efficace pour la flottation de mousse de minerais minéraux, qui soit respectueux de l'environnement, c.-à-d. moins toxique et/ou davantage biodégradable que les collecteurs déjà connus dans l'état de la technique.

[0023] Un autre objectif de la présente invention consiste à fournir un réactif (ou collecteur) efficace pour la flottation de mousse de minerais minéraux, qui soit respectueux de l'environnement, c.-à-d. moins toxique et/ou davantage biodégradable que les collecteurs déjà connus dans l'état de la technique, et qui permette d'obtenir des rendements d'enrichissement satisfaisants. D'autres objectifs seront mis en évidence par la description suivante de la présente invention.

[0024] Il a maintenant été découvert que les objectifs précédents sont atteints en totalité ou au moins en partie lorsqu'une flottation de mousse est réalisée avec le réactif de flottation décrit ci-dessous, également nommé « collecteur », l'utilisation duquel étant également un objet de la présente invention.

[0025] Il a en effet été découvert que des résultats particulièrement bons sont obtenus lorsque le collecteur comprend au moins un des composés de formule (1) suivants qui ne comprend aucun atome d'ammonium quaternaire.

[0026] Selon un premier aspect, un collecteur pour l'enrichissement par flottation d'une suspension aqueuse de minerais comprend au moins un composé de formule (1) :



dans laquelle

- R_1 représente un groupe hydrocarboné contenant de 6 à 30 atomes de carbone,
- A_1 représente un groupe alkylène contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- E_1 , E_2 et E_3 , identiques ou différents les uns des autres, sont choisis indépendamment parmi les groupes oxyde d'alkylène contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- n_1 , n_2 et n_3 , identiques ou différents les uns des autres, et indépendamment les uns des autres, représentent chacun

un entier dont la valeur est de 1 à 20, et

- p vaut 1, 2, 3 ou 4.

[0027] Les composés de formule (1) peuvent également être utilisés sous la forme de leurs sels d'addition avec un ou plusieurs acides, ledit ou lesdits acides étant choisis parmi les acides minéraux et organiques, y compris, sans y être limités, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide alcane (p. ex. méthane) sulfonique, l'acide toluène sulfonique et analogues.

[0028] Selon un aspect préféré, le collecteur comprend au moins un composé de formule (1) tel que défini précédemment, et est essentiellement exempt, de manière davantage préférée est exempt, de tout composé contenant un ammonium quaternaire.

[0029] Les mélanges de composés de formule (1) contenant divers radicaux R_1 sont compris dans la présente invention, par exemple les mélanges de composés de formule (1) dans lesquels les divers radicaux R_1 contiennent de 16 à 18 atomes de carbone.

[0030] Dans la formule (1) précédente, et selon un premier mode de réalisation, R_1 est un groupe hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, contenant de 6 à 30, de préférence de 8 à 26, de manière davantage préférée de 12 à 22 atomes de carbone, ledit groupe contenant éventuellement un ou plusieurs cycles.

[0031] Selon un autre mode de réalisation, des composés de formule (1) préférés sont ceux dans lesquels A_1 représente un groupe alkylène contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, de manière davantage préférée 2, 3 ou 4 atomes de carbone. Des composés de formule (1) préférés sont ceux dans lesquels A_1 représente propylène.

[0032] Selon un autre mode de réalisation préféré, E_1 , E_2 et E_3 sont choisis parmi l'oxyde de méthylène $-(CH_2-O)-$, l'oxyde d'éthylène $-(CH_2-CH_2-O)-$, l'oxyde de propylène $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ et/ou $-(CH(CH_3)-CH_2-O)-$, et l'oxyde de butylène $-(CH(CH_2-CH_3)-CH_2-O)-$ et/ou $-(CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O)-$, E_1 , E_2 et E_3 étant reliés à l'atome d'azote respectif par leur atome de carbone sp^2 . De préférence, E_1 , E_2 et E_3 sont choisis parmi l'oxyde d'éthylène $-(CH_2-CH_2-O)-$, et l'oxyde de propylène $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ et/ou $-(CH(CH_3)-CH_2-O)-$. De manière davantage préférée, de 70 % en moles à 100 % en moles de tous les groupes oxyde d'alkylène présents dans le composé de formule (1) sont des groupes oxyde d'éthylène, et de 0 % en moles à 30 % en moles sont des groupes oxyde de propylène. De manière encore davantage préférée, E_1 , E_2 et E_3 sont des radicaux identiques et sont choisis parmi l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène. De manière encore davantage préférée, E_1 , E_2 et E_3 sont tous des radicaux identiques et sont des groupes oxyde d'éthylène. Il doit également être compris qu' E_1 , E_2 et E_3 peuvent chacun comprendre deux groupes oxyde d'alkylène différents ou plus, qui peuvent être agencés selon une distribution séquencée ou aléatoire.

[0033] Selon un autre mode de réalisation, les composés de formule (1) sont ceux dans lesquels n_1 , n_2 et n_3 , qui sont identiques ou différents, représentent indépendamment un entier dont la valeur est de 1 à 10, de manière davantage préférée de 1 à 5, de manière encore davantage préférée de 1 à 3. La préférence est également donnée aux composés de formule (1) dans lesquels la somme $n_1 + n_2 + n_3$ est strictement inférieure à 10.

[0034] Dans les composés de formule (1) décrits précédemment, p vaut de préférence 1 ou 2. De manière davantage préférée, p vaut 1.

[0035] Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (1) précédent possède une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- R_1 représente un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié contenant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 26, de manière davantage préférée de 12 à 22 atomes de carbone, contenant éventuellement une ou plusieurs insaturations, sous la forme d'une ou de plusieurs doubles et/ou triples liaisons,
- A_1 représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée 2, 3 ou 4 atomes de carbone,
- E_1 , E_2 et E_3 , identiques ou différents les uns des autres, sont choisis indépendamment parmi le groupe oxyde d'éthylène (OE), le groupe oxyde de propylène (OP) et le groupe oxyde de butylène (OB), de préférence parmi le groupe OE et le groupe OP, de manière davantage préférée, E_1 , E_2 et E_3 représentent chacun un groupe OE,
- n_1 , n_2 et n_3 , qui sont identiques ou différents, représentent indépendamment un entier dont la valeur est de 1 à 20, de préférence de 1 à 10, et la somme $n_1 + n_2 + n_3$ va de 3 à 9,
- p vaut 1, 2, 3 ou 4, de préférence 1 ou 2, p valant de manière davantage préférée 1.

[0036] Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé de formule (1) précédent possède une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- R_1 représente un groupe alkylène linéaire contenant de 8 à 26, de manière davantage préférée de 12 à 22 atomes de carbone,
- A_1 représente un groupe alkylène linéaire contenant de 2 à 4 atomes de carbone, par exemple un groupe $-(CH_2)_3$

(propylène),

- E_1 , E_2 et E_3 , identiques ou différents les uns des autres, sont choisis indépendamment parmi le groupe OE et le groupe OP, de manière davantage préférée, E_1 , E_2 et E_3 représentent chacun un groupe OE,
- n_1 , n_2 et n_3 , qui sont identiques ou différents, représentent indépendamment un entier dont la valeur est de 1 à 5, de préférence de 1 à 3, et la somme $n_1 + n_2 + n_3$ va de 3 à 9, par exemple la somme $n_1 + n_2 + n_3$ vaut 3,
- p vaut 1 ou 2, et de préférence 1.

[0037] Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé de formule (1) précédent possède toutes les caractéristiques suivantes :

- R_1 représente un groupe alkyle linéaire contenant de 8 à 26, de manière davantage préférée de 12 à 22 atomes de carbone,
- A_1 représente un groupe alkylène linéaire contenant de 2 à 4 atomes de carbone, par exemple un groupe $-(CH_2)_3$ (propylène),
- E_1 , E_2 et E_3 , identiques ou différents les uns des autres, sont choisis indépendamment parmi le groupe OE et le groupe OP, de manière davantage préférée, E_1 , E_2 et E_3 représentent chacun un groupe OE,
- n_1 , n_2 et n_3 , qui sont identiques ou différents, représentent indépendamment un entier dont la valeur est de 1 à 5, de préférence de 1 à 3, et la somme $n_1 + n_2 + n_3$ va de 3 à 9, par exemple la somme $n_1 + n_2 + n_3$ vaut 3,
- p vaut 1 ou 2, et de préférence 1.

[0038] Plus avantageusement, les composés de formule (1) sont choisis parmi les alkyle en C_6 - C_{30} -polyamines grasses alcoylées, encore plus avantageusement parmi les alkyle en C_6 - C_{30} -diamines grasses éthoxylées ou propoxylées. Dans la description de la présente invention, « polyamine » désigne un composé comprenant deux groupes amine ou plus, les groupes amines étant éventuellement substitués, c.-à-d. que les deux groupes amine ou plus peuvent être identiques ou différents et peuvent être des groupes amine primaires, secondaires ou tertiaires.

[0039] Les composés de formule (1) sont disponibles dans le commerce ou peuvent être préparés par des techniques de préparation connues.

[0040] Par exemple, les composés de formule (1) peuvent facilement être obtenus par condensation d'une polyamine grasse avec un ou plusieurs oxydes d'alkylène. Un exemple type d'un composé de formule (1) est une diamine de suif éthoxylée, par exemple une diamine de suif mise en réaction avec 3 molécules d'oxyde d'éthylène, typiquement la N,N',N' -tri-hydroxyéthyl-N-suif (ou arachidyl ou béhényl) propylènediamine (diamine de suif ou arachidyl- ou béhényl-diamine avec 3 moles d'oxyde d'éthylène), ayant un n° CAS 61790-85-0.

[0041] Ce composé est particulièrement intéressant car il est liquide à température ambiante, facile à manipuler, facilement dispersible dans l'eau, c.-à-d. ne nécessite pas d'être totalement ou partiellement salifié, au niveau de dosage utilisé dans le procédé de flottation (typiquement de 10 ppm à 1 000 ppm). Par ailleurs, ce composé est biodégradable.

[0042] En tant qu'autres composés de formule (1), on peut mentionner divers composés de propylènediamine alcoylée, parmi lesquels on peut mentionner par exemple la N,N',N' -tri-hydroxyéthyl-N-oléylpropylènediamine (n° CAS 103625-43-0), la N,N',N' -tri-hydroxyéthyl-N-laurylpropylènediamine (n° CAS 25725-44-4), les N-suif-alkyltriméthylène-diamines propoxylées (n° CAS 68603-75-8), et analogues.

[0043] Le collecteur, pour l'enrichissement par flottation de suspensions aqueuses de minerais, peut consister en un ou plusieurs composés de formule (1) tels que définis précédemment, seuls. En variante, un ou plusieurs des composés de formule (1) peuvent avantageusement être formulés avec un ou plusieurs additifs classiques quelconques connus dans le domaine de la flottation.

[0044] Des exemples non limitatifs de tels additifs sont les agents d'ajustement du pH, tels que le carbonate de sodium ou de potassium et l'hydroxyde de sodium ou de potassium ; les solvants (eau, solvants organiques et leurs mélanges) ; les déprimants, tels que l'amidon, le québracho, le tanin, la dextrine et la gomme de guar, et les polyélectrolytes, tels que les polyphosphates et le verre soluble, qui ont un effet dispersant, souvent combiné avec un effet déprimant. D'autres additifs classiques sont les moussants (agents moussants), tels que le méthylisobutylcarbinol, le triéthoxybutane, l'huile de pin, le terpinéol et l'oxyde de polypropylène et ses éthers alkyliques, parmi lesquels le méthylisobutylcarbinol, le triéthoxybutane, l'huile de pin, le terpinéol sont des moussants préférés. À titre d'exemples non limitatifs, des additifs classiques préférés sont généralement les moussants, parmi lesquels le terpinéol est le plus couramment utilisé.

[0045] Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé de formule (1) peut également avantageusement être formulé avec tout autre composé collecteur classique connu dans le domaine de la flottation, à condition que :

- les mélanges collecteurs de composés d'ammonium quaternaire avec le composé (1) dans lesquels la somme $n_1 + n_2 + n_3$ est de 10 ou plus et de 40 ou moins, et
- les mélanges collecteurs de monoamines primaires, d'étheramines ou d'étherdiamines avec le composé (1),

soient exclus de la présente invention.

[0046] Dans la définition ci-dessus, « étheramines » et « étherdiamines » signifient des composés comprenant au moins un groupe éther et respectivement un groupe terminal NH_2 et un groupe terminal NH_2 , ainsi qu'un autre groupe amine primaire, secondaire ou tertiaire.

[0047] Des exemples de collecteurs classiques qui peuvent être utilisés avec le composé de formule (1) comprennent, sans y être limités :

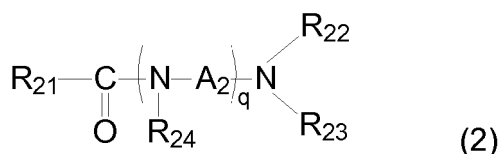
- les amines grasses alcoylées et leurs sels,
- les poly(alkylèneamines) grasses et leurs sels, p. ex. les poly(éthylèneamines), les poly(propylèneamines) et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alcoylés,
- les amidopolyamines grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alcoylés,
- les amidopoly(alkylèneamines) grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alcoylés,
- les imidazolines grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alcoylés,
- les acides alkylaminocarboxyliques N-gras et leurs sels, p. ex. les acides alkylaminopropioniques N-gras et leurs sels, et analogues.

[0048] Des exemples spécifiques de composés cationiques qui peuvent être utilisés avec le composé de formule (1) en tant que collecteur selon la présente invention comprennent, sans limitation, la monoamine de suif éthoxylée, le diacétate de 1,3-propanediamine-N-suif (n° CAS 68911-78-4), les composés ayant un n° CAS 91001-82-0, tels que la N,N',N'-trihydroxyéthyl-N-bébényl-propylènediamine, l'alkylimidazoline grasse obtenue par condensation de diéthylènetriamine et d'un acide gras oléique, l'isodécyloxypropyl-1,3-diaminopropane (n° CAS 72162-46-0), le méthylsulfate de N,N-di(suif carboxyéthyl)-N-hydroxyéthyl-N-méthylammonium (n° CAS 91 995-81-2), l'acide N-coco- β -aminopropionique (n° CAS 84812-94-2), l'acide N-lauryl- β -aminopropionique (n° CAS 1462-54-0), l'acide N-myristyl- β -aminopropionique (n° CAS 14960-08-8), leurs sels d'addition avec un ou plusieurs acides, le sel de sodium de l'acide N-lauryl- β -aminopropionique (n° CAS 3546-96-1), le sel de triéthanolamine de l'acide N-lauryl- β -aminopropionique (n° CAS 14171-00-7), le sel de triéthanolamine de l'acide N-myristyl- β -aminopropionique (n° CAS 61791-98-8), et analogues, ainsi que les mélanges de deux ou plus des composés précédents, en toutes proportions.

[0049] Des exemples spécifiques de composés cationiques qui peuvent être utilisés avec le composé de formule (1) en tant que collecteur selon la présente invention comprennent également, sans y être limités, le chlorure de dicocodiméthylammonium (n° CAS 61789-77-3), le chlorure de cocodiméthylbenzylammonium (n° CAS 61789-71-7), le chlorure de suif-diméthylbenzylammonium (n° CAS 61789-75-1), et analogues, à condition que la somme $n_1 + n_2 + n_3$ dans le composé de formule (1) soit inférieure à 10.

[0050] Selon un autre mode de réalisation préféré, le collecteur comprend de 1 % en poids à 100 % en poids d'au moins un composé de formule (1), de manière davantage préférée de 10 % en poids à 100 % en poids, typiquement de 20 % en poids à 100 % en poids, d'au moins un composé de formule (1), avantageusement de 1 % en poids à 99 % en poids d'au moins un composé de formule (1), de manière davantage préférée de 10 % en poids à 99 % en poids, typiquement de 20 % en poids à 99 % en poids d'au moins un composé de formule (1), par rapport à la quantité totale du ou des composés de formule (1) et des autres composés cationiques.

[0051] Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le collecteur comprend au moins un composé de formule (1) tel que décrit précédemment, et au moins un composé de formule (2) :



dans laquelle

- R_{21} représente un groupe hydrocarboné contenant de 6 à 30 atomes de carbone,
- R_{22} et R_{23} , qui sont identiques ou différents, représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- R_{24} représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- A_2 représente un groupe alkylène contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et
- q vaut 1, 2, 3 ou 4.

[0052] Les mélanges de composés de formule (2) contenant divers radicaux R_{21} sont compris dans la présente invention, par exemple les mélanges de composés de formule (2) dans lesquels les divers radicaux R_{21} contiennent de

16 à 18 atomes de carbone.

[0053] Dans la formule (2) précédente, R_{21} est un groupe hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, de préférence un groupe hydrocarboné insaturé linéaire ou ramifié, contenant de 6 à 30, de préférence de 8 à 26, de manière davantage préférée de 12 à 22 atomes de carbone, ledit groupe contenant éventuellement un ou plusieurs cycles.

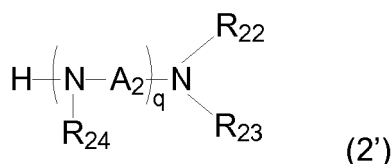
[0054] Les composés de formule (2) peuvent également être utilisés sous la forme de leurs sels d'addition avec un ou plusieurs acides, ledit ou lesdits acides étant choisis parmi les acides minéraux et organiques, y compris, sans y être limités, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide alcane (p. ex. méthane) sulfonique, l'acide toluène sulfonique et analogues.

[0055] Des composés de formule (2) préférés sont ceux présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- R_{22} et R_{23} , qui sont identiques ou différents, représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et sont de préférence choisis parmi méthyle, éthyle, propyle et butyle,
- R_{22} et R_{23} sont identiques,
- R_{24} représente l'hydrogène,
- A_2 représente un groupe alkylène contenant 1, 2, 3 ou 4 atomes de carbone, A_2 est de préférence éthylène ou propylène, A_2 est de manière davantage préférée propylène, et
- q vaut 1 ou 2, q valant de préférence 1.

[0056] Les composés de formule (2) sont disponibles dans le commerce ou peuvent être préparés par des techniques de préparation connues.

[0057] Par exemple, les composés de formule (2) peuvent facilement être obtenus par condensation d'un acide gras insaturé (p. ex. d'huile de colza, de tallöl) avec un composé d'amine de formule (2') :



dans laquelle R_{22} , R_{23} , R_{24} , A_2 et q sont tels que définis précédemment.

[0058] Les produits de condensation de diméthylaminopropylamine avec un acide gras insaturé en C_{16} - C_{18} , tel que d'huile de colza (n° CAS 85408-42-0), ou de tallöl (n° CAS 68650-79-3) sont particulièrement intéressants car ils sont liquides à température ambiante (faciles à manipuler), facilement dispersibles dans l'eau, c.-à-d. ne nécessitent pas d'être totalement ou partiellement salifiés, au niveau de dosage utilisé dans le procédé de flottation (typiquement de 10 ppm à 1 000 ppm), et présentent l'avantage supplémentaire d'être biodégradables.

[0059] D'autres exemples de composés de formule (2) sont les produits de condensation de diméthylaminopropylamine avec un acide gras de coco, de palme, de suif et/ou oléique, et/ou avec un acide gras en C_{12} (p. ex. laurique), et/ou avec un acide gras en C_{11} (p. ex. ricinoléique), et/ou avec un acide gras en C_{20} - C_{22} , et/ou analogues. D'autres exemples de composés de formule (2) sont ceux ayant les numéros CAS suivants: 68188-30-7, 69278-64-4, 691400-76-7, 165586-99-2, 226994-25-8, 97552-95-9, qui sont respectivement les produits de condensation de diméthylaminopropylamine avec de l'huile de soja, de l'huile de ricin, de l'huile d'arachide, de l'huile d'amande, de l'huile d'avocat, de l'huile de poisson.

[0060] Le collecteur comprend ainsi de préférence, et de manière davantage préférée est constitué par :

- au moins un composé de formule (1) tel que défini précédemment ;
- éventuellement au moins un composé de formule (2) tel que défini précédemment ;
- éventuellement un ou plusieurs additifs classiquement utilisés dans l'état de la technique, et par exemple choisis parmi les agents d'ajustement du pH, les déprimants, les polyélectrolytes, les moussants et analogues.

[0061] Plus spécifiquement, le collecteur comprend de préférence, et de manière davantage préférée est constitué par :

- au moins un composé de formule (1) tel que défini précédemment ;
- au moins un composé de formule (2) tel que défini précédemment ;
- éventuellement un ou plusieurs additifs classiquement utilisés dans l'état de la technique, et par exemple choisis parmi les agents d'ajustement du pH, les déprimants, les polyélectrolytes, les moussants et analogues.

[0062] Encore plus spécifiquement, le collecteur comprend de préférence, et de manière davantage préférée est constitué par :

- un composé de formule (1) tel que défini précédemment ;
- au moins un composé de formule (2) tel que défini précédemment ;
- éventuellement un ou plusieurs additifs classiquement utilisés dans l'état de la technique, et par exemple choisis parmi les agents d'ajustement du pH, les solvants, les déprimants, les polyélectrolytes, les moussants et analogues.

[0063] Encore plus spécifiquement, le collecteur comprend de préférence, et de manière davantage préférée est constitué par :

- un composé de formule (1) tel que défini précédemment ;
- un composé de formule (2) tel que défini précédemment ;
- éventuellement un ou plusieurs additifs classiquement utilisés dans l'état de la technique, et par exemple choisis parmi les agents d'ajustement du pH, les déprimants, les polyélectrolytes, les moussants et analogues.

[0064] Par exemple, le collecteur comprend, et de préférence est constitué par :

- un composé de formule (1) tel que défini précédemment ;
- un composé de formule (2) tel que défini précédemment.

[0065] Le rapport en poids entre le ou les composés de formule (1) et le ou les composés de formule (2) dans le collecteur de la présente invention peut varier dans de grandes proportions, sans aucune limitation spécifique. Selon un mode de réalisation préféré, ce rapport en poids est de 1:99 à 99:1, de manière davantage préférée de 20:80 à 80:20, de manière encore davantage préférée de 40:60 à 60:40. Des résultats particulièrement satisfaisants sont obtenus avec un mélange d'un rapport en poids de 50:50 d'au moins un composé de formule (1) et d'au moins un composé de formule (2), et typiquement avec un mélange d'un rapport en poids de 50:50 d'un ou de plusieurs composés de formule (1) et d'un ou de plusieurs composés de formule (2).

[0066] La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un collecteur, et de préférence d'un collecteur, tel que défini précédemment, pour l'enrichissement par flottation directe ou inverse, de préférence inverse, d'une suspension aqueuse de minerais contenant des minéraux.

[0067] Le collecteur est efficace soit dans des procédés de flottation directe, soit dans des procédés de flottation inverse. Le collecteur est particulièrement adapté pour l'enrichissement de suspensions aqueuses de minerais utilisant le procédé de flottation inverse.

[0068] L'utilisation d'un collecteur, tel que défini précédemment, est particulièrement efficace pour l'enrichissement de tous types de minerais contenant des impuretés, et plus précisément pour l'enrichissement de carbonates (carbonates de calcium et/ou de magnésium), de phosphates et de minerais de fer, l'enrichissement de carbonates de calcium étant particulièrement préféré.

[0069] L'utilisation d'un collecteur, tel que défini précédemment, est particulièrement appropriée pour l'enrichissement de tous types de carbonates de calcium (naturels ou broyés), tels que le calcaire, la craie, le marbre, la calcite, les matériaux contenant du carbonate de calcium (teneur minimale en CaCO_3 de 70 %), les carbonates de calcium contenant des métaux alcalino-terreux (p. ex. le carbonate de sodium calcium ou la gaylussite), les carbonates de magnésium (p. ex. carbonates de calcium contenant du carbonate de magnésium, tels que la dolomite), les carbonates de béryllium, les carbonates de strontium, les carbonates de baryum, les carbonates de radium, ainsi que leurs mélanges.

[0070] « Carbonate de calcium naturel » au sens de la présente invention est un carbonate de calcium (calcite) obtenu à partir de sources naturelles, telles que le marbre, le calcaire ou la craie. « Carbonate de calcium broyé » (GCC) au sens de la présente invention est un carbonate de calcium naturel qui est usiné par un traitement humide et/ou sec tel qu'un broyage, un tamisage et/ou un fractionnement, par exemple par un cyclone ou un classificateur.

[0071] D'autres minerais qui peuvent efficacement être enrichis en utilisant les collecteurs, tels que définis précédemment, comprennent la wollastonite, la barite, les oxydes de titane (p. ex. rutile, anatase, brookite), le kaolin, les argiles kaoliniques (argiles blanches molles composées principalement de kaolinite), les argiles kaoliniques calcinées, la montmorillonite, la sépiolite, le talc, les terres de diatomées, les oxydes d'aluminium (p. ex. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), les oxydes d'aluminium contenant d'autres éléments, tels que le sodium (p. ex. diaoyudaoite), ainsi que d'autres oxydes, sulfates et sulfures, tels que les oxydes de zinc, les dioxydes de zirconium, le dioxyde d'étain, le carbonate de plomb, le sulfate de baryum et le sulfure de zinc, y compris les mélanges de deux ou plus des éléments précédents en toutes proportions.

[0072] Les minerais susmentionnés sont souvent définis comme des « pigments blancs ». Au sens de la présente invention, un pigment blanc est un pigment qui a une couleur blanche. La couleur blanche des pigments blancs est principalement fondée sur l'absorption relativement faible de lumière en combinaison avec une diffusion de lumière non

sélective de la lumière visible sur les pigments. Les pigments blancs dans la présente invention sont des pigments blancs inorganiques qui peuvent être obtenus naturellement ou par synthèse.

[0073] Les collecteurs, tels que définis précédemment, sont également efficaces pour la flottation de mousse directe ou inverse de « pigments non blancs » (en opposition aux pigments blancs listés précédemment). Les pigments non blancs comprennent, sans toutefois y être limités, les minerais choisis parmi les phosphates, le chlorure de potassium, les minerais contenant un métal, « métal » signifiant p. ex. fer, platine, aluminium, nickel, cuivre et analogues.

[0074] Les minéraux qui sont efficacement éliminés, ou au moins dont la teneur dans les minerais est significativement réduite par flottation, peuvent être de tout type connu de l'homme du métier, de préférence à condition qu'ils soient chargés négativement au pH auquel la flottation est réalisée. De manière générale, lesdits minéraux comprennent, sans y être limités, le graphite insoluble, les sulfures de fer (p. ex. pyrite, marcasite, magnétopyrite, pyrrhotite, mackinawite), les oxydes de fer (p. ex. wüstite, magnétite), les hydroxydes de fer et les oxyhydroxydes de fer (p. ex. bernalite, goéthite, lépidocrocite, feroxyhyte, ferrihydrite, schwertmannite, akaganéite), la silice, les silicates (les néosilicates, les sorosilicates, les cyclosilicates, les inosilicates, les phyllosilicates, les tectosilicates et/ou les silicates amorphes, tels que la zircone, la willémite, l'olivine, la mullite, la forstérite, les aluminosilicates, la fayalite, l'ilavite, la gehlénite, l'épidote, la kornéropine, la bémtonite, le béryle, la tourmaline, l'enstatite, la wollastonite, la rhodénite, le diopside, l'amphibolite, la grunérite, la cummingtonite, l'actinolithe, la hornblende, le talc, le kaolin, l'argile kaolinitique, l'argile kaolinitique calcinée, l'halloysite, la dickite, la vermiculite, la nontronite, la sépiolite ou la montmorillonite, les minéraux de mica, la biotite, la muscovite, la phlogopite, la lépidolite ou la glauconite, le clinochlore, le quartz, la tridymite, la cristobalite, les minéraux de feldspath, la terre de diatomées ou l'opale), le mica, les argiles, la potasse (chlorure de potassium), et analogues, ainsi que leurs mélanges. De préférence, les minéraux qui sont efficacement éliminés, ou au moins dont la teneur dans les minerais est significativement réduite, par flottation de mousse directe ou inverse, de préférence inverse, des minerais, comprennent les silicates, de préférence les minéraux de quartz, tels que le quartz, la tridymite et/ou la cristobalite, de manière davantage préférée le quartz, ainsi que les mélanges de quartz et d'un ou de plusieurs silicates supplémentaires, de manière encore davantage préférée le quartz seul.

[0075] L'utilisation d'un collecteur, tel que défini précédemment, est particulièrement bien adaptée pour l'enrichissement du carbonate de calcium, et les minéraux (impuretés) qui sont efficacement éliminés comprennent typiquement les silicates, de préférence le quartz.

[0076] Lorsqu'un ou plusieurs composés de formule (1) sont utilisés avec un ou plusieurs autres composés tels que définis précédemment, par exemple ceux de formule (2), ils peuvent être ajoutés séparément, mais sont de préférence ajoutés ensemble sous la forme d'un réactif de flottation (collecteur) individuel.

[0077] La teneur totale de chacun du ou des composés de formule (1) et du ou des composés de formule (2), qui peut représenter la quantité totale, en poids, du collecteur selon l'invention, pour l'utilisation dans le procédé d'enrichissement par flottation d'une suspension aqueuse de minerais selon la présente invention, peut varier dans des limites larges en fonction de la nature des minerais à purifier et de la nature et de la quantité des impuretés contenues dans ceux-ci. Généralement, la quantité totale de collecteur est de 10 ppm à 5 000 ppm en poids, de préférence de 50 ppm à 1 000 ppm, par exemple de 200 ppm à 500 ppm, par rapport à la quantité du ou des minerais à enrichir.

[0078] L'utilisation d'un collecteur, tel que défini précédemment, comprenant un ou plusieurs composés de formule (1) pour la flottation inverse dans l'enrichissement de minerais conduit à des impuretés (résidus) flottées au moins partiellement biodégradables, non toxiques ou au moins seulement faiblement toxiques. Ceci représente une réelle amélioration en comparaison des collecteurs connus de l'art antérieur. De tels résidus comprenant des impuretés flottées, de préférence des silicates, et au moins un composé de formule (1), forment un autre objet de la présente invention.

[0079] L'invention sera illustrée plus en détail par les exemples suivants, qui présentent les performances de collecteurs dans le procédé de flottation de silicates dans des minerais de carbonates de calcium.

Exemples

[0080] Les expériences de flottation en laboratoire sont réalisées dans une cellule de flottation Outotec, remplie avec 2 L d'eau. Du carbonate de calcium (800 g) est ajouté pour obtenir une suspension à 30 % en poids. L'échantillon de carbonate de calcium utilisé pour l'expérience contient entre 2,5 % en poids et 3 % en poids d'impuretés. L'expérience de flottation a lieu à pH neutre.

[0081] Le réactif de flottation (collecteur) est pesé et ajouté directement dans la cellule de flottation. La quantité introduite est exprimée en ppm en poids par rapport à la quantité initiale de CaCO_3 introduite dans la suspension. La suspension est agitée pendant 5 min (temps de conditionnement) à 1 200 tours/min sans bulles d'air, suivies par 20 à 30 min maximum de flottation. De l'air est enfin barboté dans la suspension, le débit d'air étant fixé à 3 L·min⁻¹.

[0082] L'échantillon de carbonate purifié est filtré, pesé après séchage et analysé. Une attaque d'acide chlorhydrique est suivie par un second séchage et une pesée afin de mesurer la quantité de composés insolubles dans l'acide (silicates restants). L'attaque d'HCl vise à obtenir une dissolution complète du carbonate de calcium par une dissolution appropriée avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique (typiquement 10 %). Les minéraux restants qui ne sont pas digérés

correspondent aux silicates (impuretés).

[0083] La mousse est également rincée et filtrée. Elle est ensuite séchée, pesée, soumise à une attaque d'HCl, séchée et pesée de nouveau afin de déduire la quantité d'impuretés et les pertes de carbonate de calcium.

[0084] Les collecteurs suivants sont utilisés :

- Collecteur A (comparatif) = chlorure de dicoco, diméthylammonium, n° CAS 61789-77-3, 75 % en poids dans de l'isopropanol (15 % en poids) et de l'eau (10 % en poids) ;
- Collecteur B (comparatif) = chlorure de coco, diméthylbenzylammonium n° CAS 61789-71-7, 50 % en poids dans de l'eau ;
- Collecteur C (comparatif) = mélange de
 - 82 % en poids du collecteur A,
 - 6 % en poids de monoamine de suif éthoxylée (n° CAS 61791-26-2 obtenue par éthoxylation d'une amine grasse de suif avec 20 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'amine) ;
 - 12 % en poids de diacétate de 1,3-propanediamine-N-suif, n° CAS 6891-78-4, dilué à 36 % en poids dans un mélange 50/50 % en poids d'eau et de 2-butoxy-éthanol (n° CAS 111-76-2) ;
- Collecteur D (selon l'invention, formule générale (1)) = N,N',N'-tri-hydroxyéthyl-N-suif-propylènediamine, n° CAS 61790-85-0 ;
- Collecteur E (formule générale (2)) = huile de colza, N-(3-(diméthylamino)propyl)amide, n° CAS 85-408-42-0 ;
- Collecteur F (selon l'invention, formule générale (1)) = N,N',N'-tri-hydroxyéthyl-N-oléyl-propylènediamine, n° CAS 103625-43-0 ;
- Collecteur G (selon l'invention, formule générale (1)) = N,N',N'-tri-hydroxyéthyl-N-coco-propylènediamine, n° CAS 25725-44-4 ;
- Collecteur H (selon l'invention, formule générale (1)) = N-suif-alkyl, triméthylènediamine éthoxylée, obtenue par éthoxylation de N-suif-1,3-propylènediamine avec 7 moles d'oxyde d'éthylène par mole de diamine ;
- Collecteur I (selon l'invention, formule générale (1)) = N-arachidylbénénylpropylènediamine éthoxylée, obtenue par éthoxylation de N-arachidylbénényl-1,3-propanediamine avec 7 moles d'oxyde d'éthylène par mole de diamine ;
- Collecteur J (comparatif) = N-suif-alkyl, propylènediamine éthoxylée, (n° CAS 61790-85-0), obtenue par éthoxylation de N-suif-1,3-propylènediamine avec 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de diamine ;
- Collecteur K (formule générale (2)) = tallöl, N-(3-(diméthylamino)propyl)amide, (n° CAS 68650-79-3) ;
- Collecteur L (formule générale (2)) = huile de poisson, N-(3-(diméthylamino)propyl)amide, (n° CAS 97552-95-9) ;
- Collecteur M (selon l'invention, formule générale (2)) = coco, N-(3-(diméthylamino)propyl)amide, (n° CAS 1335203-24-1) ;
- Collecteur N (comparatif) = isodécyloxypropyl-1,3-diaminopropane (n° CAS 72162-46-0) ;
- Collecteur O (comparatif) = mélange de 10 % en poids de propane-2-ol et 90 % en poids de méthylsulfate de N,N-di(suif carboxyéthyl)-N-hydroxyéthyl-N-méthylammonium ;
- Collecteur P (comparatif) = mélange de :
 - 38 % en poids du collecteur A ;
 - 56 % en poids d'un collecteur qui est un mélange de 75 % en poids de chlorure de suif-diméthylbenzylammonium hydrogéné (n° CAS 61789-75-1) dans 15 % en poids de propane-2-ol et 10 % en poids d'eau ;
 - 6 % en poids d'un mélange 50/50 % en poids d'Hydrosol® A200 et de 2-éthylhexanol (n° CAS 104-76-7) ;
- Collecteur Q (comparatif) = mélange de 65 % en poids d'acide N-coco-β-aminopropionique (n° CAS 84812-94-2), 10 % en poids de N-coco-amine (n° CAS 61788-46-3) et 25 % en poids de propane-2-ol.

Tests d'enrichissement de carbonate de calcium

[0085] Une flottation de carbonate de calcium est réalisée tel que décrit précédemment, en utilisant les collecteurs A, C, D et E susmentionnés, à diverses concentrations. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 ci-dessous.

-- Tableau 1 --

Collecteur	Dosage mg de collecteur / kg of CaCO ₃	Calcite Perte dans la mousse (% en poids)	Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)
A	800	3,75	0,08

EP 2 885 080 B1

(suite)

<i>Collecteur</i>	<i>Dosage mg de collecteur / kg of CaCO₃</i>	<i>Calcite Perte dans la mousse (% en poids)</i>	<i>Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)</i>
A	500	Pas assez de mousse	-
C	500	2,67	0,11
D	500	3,22	0,11
E	500	1,84	0,49

[0086] Ces résultats montrent clairement que les collecteurs D et E, bien qu'ils ne contiennent aucun groupe ammonium quaternaire, présentent de très bons résultats en comparaison du collecteur standard A, un sel d'ammonium quaternaire (chlorure de dicoco, diméthylammonium), qui est couramment utilisé pour ce type de flottation. Il est possible de réaliser la flottation à 500 ppm avec un mélange des collecteurs D et E, tandis qu'à ce dosage, les propriétés de moussage du collecteur A ne sont pas suffisamment satisfaisantes pour obtenir un recueillage industriel approprié des impuretés.

[0087] Les collecteurs D et E ne nécessitent aucune salification partielle avant l'utilisation, contrairement aux collecteurs étheramine et étherdiamine commerciaux.

[0088] Les résultats obtenus avec le collecteur D à 500 ppm sont comparables à une formulation améliorée du collecteur standard C qui est un mélange d'un sel d'ammonium quaternaire, de diacétate de diamine et d'une monoamine grasse hautement éthoxylée. Le collecteur D est biodégradable, tandis que la formulation C contient un produit qui présente une biodégradabilité médiocre. Les résultats donnés dans le Tableau 2 ci-dessous montrent l'effet de la quantité de collecteur utilisée :

-- Tableau 2 --

<i>Collecteur</i>	<i>Dosage mg de collecteur / kg of CaCO₃</i>	<i>Calcite : perte dans la mousse (% en poids)</i>	<i>Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)</i>
A	800	3,75	0,08
C	500	2,67	0,11
C	300	Pas assez de mousse	-
D	500	3,22	0,11
D	300	2,71	0,7

[0089] Cet exemple montre que le collecteur D est encore actif à 300 ppm tandis qu'à ce même dosage la flottation ne peut pas avoir lieu avec le collecteur C : pas assez de mousse.

[0090] Les résultats présentés dans le Tableau 3 ci-dessous permettent de comparer l'efficacité de divers collecteurs contenant un composant ou des mélanges de composants, et fournissent des données comparatives pour les mélanges de collecteurs D et E, en fonction de leur rapport en poids.

-- Tableau 3 --

<i>Collecteur</i>	<i>Dosage mg de collecteur / kg of CaCO₃</i>	<i>Calcite : perte dans la mousse (% en poids)</i>	<i>Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)</i>
A	800	3,75	0,08
C	500	2,67	0,11
D	500	3,22	0,11
E	500	1,84	0,49
50 % en poids D + 50 % en poids E	500	2,97	0,08

(suite)

<i>Collecteur</i>	<i>Dosage mg de collecteur / kg of CaCO₃</i>	<i>Calcite : perte dans la mousse (% en poids)</i>	<i>Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)</i>
D	300	2,71	0,70
E	300	1,51	1,32
25 % en poids D + 75 % en poids E	300	1,91	0,82
50 % en poids D + 50 % en poids E	300	1,89	0,56
75 % en poids D + 25 % en poids E	300	2,23	0,7

[0091] À un dosage de 500 ppm, en comparaison du collecteur E, le collecteur D conduit à une très faible quantité d'impuretés restantes (fraction insoluble dans l'acide de 0,11 % en poids). Le collecteur D semble toutefois moins sélectif (pertes de CaCO₃ plus élevées). L'utilisation d'un mélange des collecteurs D et E conduit à une quantité d'impuretés plus faible (0,08 % au lieu de 0,11 %), tout en maintenant les pertes de carbonate de calcium à un niveau raisonnable (< 3 %). L'utilisation de collecteurs contenant un composé de formule (1) selon l'invention fournit des résultats encore meilleurs lorsqu'ils sont combinés/associés avec un composé de formule (2). Les collecteurs D et E sont biodégradables.

[0092] Il est encore possible de réaliser une flottation à un dosage de 300 ppm avec le collecteur D ou des mélanges des collecteurs D et E, tandis que le collecteur E seul peut être considéré comme moussant insuffisamment à ce niveau de dosage. De nouveau, de meilleurs résultats sont obtenus pour les mélanges, notamment les mélanges 50/50 et 75/25 % en poids de D et E, en comparaison des collecteurs utilisés seuls : les pertes de CaCO₃ sont plus faibles lorsque des mélanges sont utilisés, en comparaison de D seul, le niveau d'impuretés est plus faible pour les mélanges, en comparaison d'E seul.

[0093] Les résultats présentés dans le Tableau 4 ci-dessous illustrent l'utilisation d'additifs classiques (typiquement un moussant) avec un collecteur selon l'invention.

-- Tableau 4 --

<i>Collecteur</i>	<i>Dosage : mg de collecteur / kg of CaCO₃</i>	<i>Calcite : perte dans la mousse (% en poids)</i>	<i>Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)</i>
D	500	3,22	0,11
D	300	2,71	0,7
90 % en poids D + 10 % en poids terpinéol	300	2,88	0,23

[0094] Cet exemple montre clairement que le collecteur peut avantageusement être formulé avec des additifs classiques bien connus, tels qu'un moussant bien connu, le terpinéol dans cet exemple.

[0095] Au même niveau de dosage, la formulation de 90 % en poids de D + 10 % en poids de terpinéol recueille davantage d'impuretés que le collecteur D seul, tandis que les pertes de calcite ne sont que légèrement augmentées.

[0096] D'autres résultats sont présentés dans le Tableau 5 ci-dessous, indiquant le rôle du nombre de chaînes alkylèneoxy dans le collecteur de formule générale (1).

-- Tableau 5 --

<i>Collecteur</i>	<i>Dosage : mg de collecteur / kg of CaCO₃</i>	<i>Calcite : Perte dans la mousse (% en poids)</i>	<i>Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)</i>
D	300	2,71	0,70
F	300	2,52	0,37
H	200	1,22	1,68

(suite)

Collecteur	Dosage : mg de collecteur / kg of CaCO_3	Calcite : Perte dans la mousse (% en poids)	Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)
I	300	2,21	0,72
J	200	Trop de mousse	Trop de mousse

[0097] Cet exemple montre que des résultats particulièrement bons sont obtenus avec le collecteur F. Sans se lier à la théorie, il semble que l'efficacité du collecteur dépende de la longueur des chaînes et du niveau d'éthoxylation du collecteur. Les diamines hautement éthoxylées (voir collecteur J contenant 12 oxydes d'éthylène par mole de diamine) ne peuvent pas fournir d'effet de recouvrement satisfaisant lorsqu'elles sont utilisées seules en raison de leur comportement de moussage trop important. Par ailleurs, le collecteur J n'est pas biodégradable.

[0098] Les résultats du Tableau 6 ci-dessous montrent que le collecteur utilisé est bien plus efficace qu'un collecteur classique déjà connu pour la flottation de silicates (collecteur N), tel qu'une étherdiamine : pas de nécessité de salification, meilleur niveau de pureté, tout en maintenant des pertes de CaCO_3 à un niveau raisonnable. Par ailleurs, la mousse obtenue avec le collecteur N est très liquide, ce qui rend le recouvrement des impuretés difficile.

-- Tableau 6 --

Collecteur	Dosage : mg de collecteur / kg of CaCO_3	Calcite : perte dans la mousse (% en poids)	Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)
50 % en poids D + 50 % en poids E	500	2,97	0,08
N + acide acétique	500	31	0,35

[0099] Des résultats comparatifs supplémentaires sont présentés dans le Tableau 7 ci-dessous, montrant qu'un collecteur (collecteur D + collecteur E) permet d'obtenir de meilleurs résultats qu'un autre type de collecteur biodégradable. Le collecteur O n'est par ailleurs pas très moussant, conduisant à une croûte au-dessus de la mousse, qui pourrait conduire à des problèmes à l'échelle industrielle lors de l'écumage.

-- Tableau 7 --

Collecteur	Dosage : mg de collecteur / kg of CaCO_3	Calcite : perte dans la mousse (% en poids)	Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)
50 % en poids D + 50 % en poids E	500	2,97	0,08
O	500	2,12	0,28

[0100] Les résultats comparatifs fournis dans le Tableau 8 ci-dessous montrent clairement que le mélange biodégradable de D et E permet d'obtenir de meilleurs résultats (pertes bien plus faibles, avec une meilleure pureté) qu'un composé d'ammonium quaternaire selon WO 2007/122148.

-- Tableau 8 --

Collecteur	Dosage : mg de collecteur / kg of CaCO_3	Calcite : perte dans la mousse (% en poids)	Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)
P	500	6,38	0,36
50 % en poids D + 50 % en poids E	500	2,97	0,08

[0101] Les résultats comparatifs fournis dans le Tableau 9 ci-dessous montrent qu'un collecteur contenant 3 groupes

éthylène-oxy mélangé avec un composé d'ammonium quaternaire, ou un acide N-alkylaminopropionique conduit à des résultats satisfaisants en termes d'enrichissement.

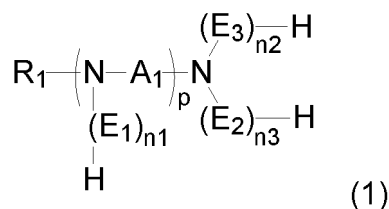
-- Tableau 9 --

Collecteur	Dosage : mg de collecteur / kg of CaCO ₃	Calcite : perte dans la mousse (% en poids)	Fraction insoluble dans l'acide = quantité restante d'impuretés (% en poids)
D	300	2,71	0,7
90 % en poids D + 10 % en poids B	300	3,07	0,40
90 % en poids D + 10 % en poids Q	300	4,1	0,47
J	300	Trop de mousse	Trop de mousse
90 % en poids J + 10 % en poids B	300	Trop de mousse	Trop de mousse

[0102] Une pureté améliorée est obtenue en mélangeant les collecteurs D et B (90/10 % en poids) ou D et Q (90/10 % en poids), en comparaison de D seul, toutefois avec une quantité de perte du minerai d'intérêt légèrement plus élevée. En comparaison, l'utilisation d'un collecteur comprenant une molécule hautement éthoxylée (collecteur J) mélangé avec le même composé d'ammonium quaternaire (collecteur B) n'améliore pas les résultats de flottation.

Revendications

- Utilisation pour l'enrichissement par flottation d'une suspension aqueuse de minerais, d'un collecteur comprenant au moins un composé de formule (1) :



dans laquelle

- R₁ représente un groupe hydrocarboné contenant de 6 à 30 atomes de carbone,
 - A₁ représente un groupe alkylène contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
 - E₁, E₂ et E₃, identiques ou différents les uns des autres, sont choisis indépendamment parmi les groupes oxyde d'alkylène contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
 - n₁, n₂ et n₃, identiques ou différents les uns des autres, et indépendamment les uns des autres, représentent chacun un entier dont la valeur est de 1 à 20, et
 - p vaut 1, 2, 3 ou 4.
- Utilisation selon la revendication 1, ledit composé de formule (1) présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- R₁ représente un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié contenant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 26, de manière davantage préférée de 12 à 22 atomes de carbone, contenant éventuellement une ou plusieurs insaturations, sous la forme d'une ou de plusieurs doubles et/ou triples liaisons,
 - A₁ représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, de manière particulièrement préférée 2, 3 ou 4 atomes de carbone,
 - E₁, E₂ et E₃, identiques ou différents les uns des autres, sont choisis indépendamment parmi le groupe oxyde

d'éthylène (OE), le groupe oxyde de propylène (OP) et le groupe oxyde de butylène (OB), de préférence parmi le groupe OE et le groupe OP, de manière davantage préférée, E_1 , E_2 et E_3 représentent chacun un groupe OE, n_1 , n_2 et n_3 , qui sont identiques ou différents, représentent indépendamment un entier dont la valeur est de 1 à 20, de préférence de 1 à 10, et la somme $n_1 + n_2 + n_3$ va de 3 à 9,

p vaut 1, 2, 3 ou 4, de préférence 1 ou 2, p valant de manière davantage préférée 1.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, ledit composé de formule (1) présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- R_1 représente un groupe alkyle linéaire contenant de 8 à 26, de manière davantage préférée de 12 à 22 atomes de carbone,
- A_1 représente un groupe alkylène linéaire contenant de 2 à 4 atomes de carbone, par exemple un groupe $-(CH_2)_3$ (propylène),
- E_1 , E_2 et E_3 , identiques ou différents les uns des autres, sont choisis indépendamment parmi le groupe OE et le groupe OP, de manière davantage préférée, E_1 , E_2 et E_3 représentent chacun un groupe OE,
- n_1 , n_2 et n_3 , qui sont identiques ou différents, représentent indépendamment un entier dont la valeur est de 1 à 5, de préférence de 1 à 3, et la somme $n_1 + n_2 + n_3$ va de 3 à 9, par exemple la somme $n_1 + n_2 + n_3$ vaut 3,
- p vaut 1 ou 2, et de préférence 1.

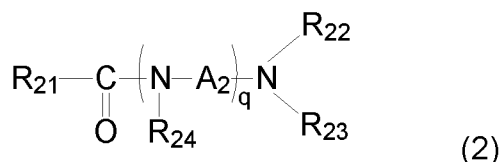
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, ledit composé de formule (1) présentant toutes les caractéristiques suivantes :

- R_1 représente un groupe alkyle linéaire contenant de 8 à 26, de manière davantage préférée de 12 à 22 atomes de carbone,
- A_1 représente un groupe alkylène linéaire contenant de 2 à 4 atomes de carbone, par exemple un groupe $-(CH_2)_3$ (propylène),
- E_1 , E_2 et E_3 , identiques ou différents les uns des autres, sont choisis indépendamment parmi le groupe OE et le groupe OP, de manière davantage préférée, E_1 , E_2 et E_3 représentent chacun un groupe OE,
- n_1 , n_2 et n_3 , qui sont identiques ou différents, représentent indépendamment un entier dont la valeur est de 1 à 5, de préférence de 1 à 3, et la somme $n_1 + n_2 + n_3$ va de 3 à 9, par exemple la somme $n_1 + n_2 + n_3$ vaut 3,
- p vaut 1 ou 2, et de préférence 1.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ledit collecteur comprenant au moins un composé de formule (1) et un ou plusieurs collecteurs choisis parmi :

- les amines grasses alcoxylées et leurs sels,
- les poly(alkylèneamines) grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alcoxylés,
- les amidopolyamines grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alcoxylés,
- les amidopoly(alkylèneamines) grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alcoxylés,
- les imidazolines grasses et leurs sels, ainsi que leurs dérivés alcoxylés,
- les acides alkylaminocarboxyliques N-gras et leurs sels.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ledit collecteur comprenant également au moins un composé de formule (2) :



dans laquelle

- R_{21} représente un groupe hydrocarboné contenant de 6 à 30 atomes de carbone,
- R_{22} et R_{23} , qui sont identiques ou différents, représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- R_{24} représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 6 atomes de carbone,

- A₂ représente un groupe alkylène contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et
- q vaut 1, 2, 3 ou 4.

7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle le composé de formule (2) présente une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- R₂₂ et R₂₃, qui sont identiques ou différents, représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et sont de préférence choisis parmi méthyle, éthyle, propyle et butyle,
- R₂₂ et R₂₃ sont identiques,
- R₂₄ représente l'hydrogène,
- A₂ représente un groupe alkylène contenant 1, 2, 3 ou 4 atomes de carbone, A₂ est de préférence éthylène ou propylène, A₂ est de manière davantage préférée propylène, et
- q vaut 1 ou 2, q valant de préférence 1.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, ledit collecteur comprenant et de préférence étant constitué par :

- au moins un composé de formule (1) ;
- éventuellement au moins un composé de formule (2) ;
- éventuellement un ou plusieurs additifs classiquement utilisés dans l'état de la technique, et par exemple choisis parmi les agents d'ajustement du pH, les déprimants, les polyélectrolytes, et les moussants.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, ledit collecteur comprenant et de préférence étant constitué par :

- au moins un composé de formule (1) ;
- au moins un composé de formule (2) ;
- éventuellement un ou plusieurs additifs classiquement utilisés dans l'état de la technique, et par exemple choisis parmi les agents d'ajustement du pH, les déprimants, les polyélectrolytes, et les moussants.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour l'enrichissement par flottation d'une suspension aqueuse de minerais contenant des minéraux.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle les minerais sont choisis parmi les carbonates de calcium, les carbonates de magnésium, les phosphates et les minerais de fer.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle les minerais sont choisis parmi le calcaire, la craie, le marbre, la calcite, les matériaux contenant du carbonate de calcium, les carbonates de calcium contenant des métaux alcalino-terreux, les carbonates de magnésium, les carbonates de béryllium, les carbonates de strontium, les carbonates de baryum, les carbonates de radium, et leurs mélanges.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle les minerais sont choisis parmi la wolastonite, la barite, les oxydes de titane, le kaolin, les argiles kaoliniques, les argiles kaoliniques calcinées, la montmorillonite, la sépiolite, le talc, les terres de diatomées, les oxydes d'aluminium, les oxydes d'aluminium contenant d'autres éléments, ainsi que d'autres oxydes, sulfates et sulfures, tels que les oxydes de zinc, les dioxydes de zirconium, le dioxyde d'étain, le carbonate de plomb, le sulfate de baryum et le sulfure de zinc, y compris les mélanges de deux ou plus des éléments précédents en toutes proportions.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle les minerais sont choisis parmi les phosphates, le chlorure de potassium, les minerais contenant un métal, « métal » signifiant fer, platine, aluminium, nickel, et cuivre.

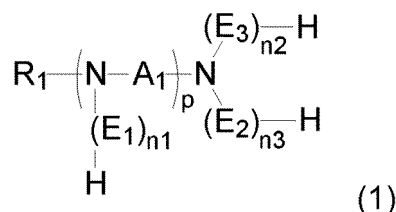
15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle la teneur totale du collecteur est dans la plage allant de 10 ppm à 5000 ppm en poids, de préférence de 50 ppm à 1000 ppm, par exemple de 200 ppm à 500 ppm du ou des minerais à enrichir.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle les minéraux comprennent le graphite

insoluble, les sulfures de fer, les oxydes de fer, les hydroxydes de fer et les oxyhydroxydes de fer, la silice, les silicates, le mica, les argiles, la potasse et analogues, ainsi que leurs mélanges, de préférence le quartz.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Sammlers, der mindestens eine Verbindung der Formel (1) umfasst:



in der

- R₁ für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,
- A₁ für eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- E₁, E₂ und E₃ gleich oder voneinander verschieden sind und unabhängig aus Alkylenoxidgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind,
- n₁, n₂ und n₃ gleich oder voneinander verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 20 stehen und
- p für 1, 2, 3 oder 4 steht,

zur Anreicherung einer wässrigen Suspension von Erzen durch Flotation.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (1) eines oder mehrere der folgenden Merkmale aufweist:

- R₁ steht für eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30, bevorzugt 8 bis 26 und weiter bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Ungesättigkeiten in Form einer oder mehrerer Doppel- und/oder Dreifachbindungen enthält,
- A₁ steht für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen,
- E₁, E₂ und E₃ sind gleich oder voneinander verschieden und sind unabhängig aus der Ethylenoxidgruppe (EO-Gruppe), der Propylenoxidgruppe (PO-Gruppe) und der Butylenoxidgruppe (BO-Gruppe), bevorzugt aus der EO-Gruppe und der PO-Gruppe, ausgewählt, weiter bevorzugt stehen E₁, E₂ und E₃ jeweils für eine EO-Gruppe,
- n₁, n₂ und n₃ sind gleich oder voneinander verschieden und stehen unabhängig voneinander jeweils für eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10, und die Summe von n₁ + n₂ + n₃ beträgt 3 bis 9,
- p steht für 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 1 oder 2, wobei p weiter bevorzugt für 1 steht.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Verbindung der Formel (1) eines oder mehrere der folgenden Merkmale aufweist:

- R₁ steht für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 8 bis 26 und weiter bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- A₁ steht für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine -(CH₂)₃-Gruppe (Propylengruppe),
- E₁, E₂ und E₃ sind gleich oder voneinander verschieden und sind unabhängig aus der EO-Gruppe und der PO-Gruppe ausgewählt, weiter bevorzugt stehen E₁, E₂ und E₃ jeweils für eine EO-Gruppe,
- n₁, n₂ und n₃ sind gleich oder voneinander verschieden und stehen unabhängig voneinander jeweils für eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3, und die Summe von n₁ + n₂ + n₃ beträgt 3 bis 9, beispielsweise beträgt die Summe von n₁ + n₂ + n₃ 3,
- p steht für 1 oder 2 und bevorzugt für 1.

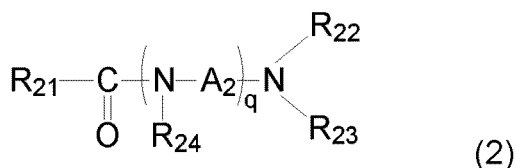
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindung der Formel (1) alle der folgenden Merkmale aufweist:

- R_1 steht für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 8 bis 26 und weiter bevorzugt 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- A_1 steht für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine $-(CH_2)_3$ -Gruppe (Propylengruppe),
- E_1 , E_2 und E_3 sind gleich oder voneinander verschieden und sind unabhängig aus der EO-Gruppe und der PO-Gruppe ausgewählt, weiter bevorzugt stehen E_1 , E_2 und E_3 jeweils für eine EO-Gruppe,
- n_1 , n_2 und n_3 sind gleich oder voneinander verschieden und stehen unabhängig voneinander jeweils für eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3, und die Summe von $n_1 + n_2 + n_3$ beträgt 3 bis 9, beispielsweise beträgt die Summe von $n_1 + n_2 + n_3$ 3,
- p steht für 1 oder 2 und bevorzugt für 1.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Sammler mindestens eine Verbindung der Formel (1) und einen oder mehrere Sammler, die aus

- alkoxylierten Fettaminen und ihren Salzen,
- Fettpoly(alkylenaminen) und ihren Salzen sowie ihren alkoxylierten Derivaten,
- Fettamidopolyaminen und ihren Salzen sowie ihren alkoxylierten Derivaten,
- Fettamidopoly(alkylenaminen) und ihren Salzen sowie ihren alkoxylierten Derivaten,
- Fettimidazolinen und ihren Salzen sowie ihren alkoxylierten Derivaten,
- N-Fettalkylaminocarbonsäuren und ihren Salzen ausgewählt sind, umfasst.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Sammler außerdem mindestens eine Verbindung der Formel (2) umfasst:



in der

- R₂₁ für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen steht,
- R₂₂ und R₂₃ gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,
- R₂₄ für Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- A₂ für eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und
- q für 1, 2, 3 oder 4 steht.

7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei die Verbindung der Formel (2) eines oder mehrere der folgenden Merkmale aufweist:

- R_{22} und R_{23} sind gleich oder verschieden und stehen jeweils unabhängig für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und sind bevorzugt aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt,
- R_{22} und R_{23} sind gleich,
- R_{24} steht für Wasserstoff,
- A_2 steht für eine Alkylengruppe mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, A_2 steht bevorzugt für Ethylen oder Propylen, A_2 steht weiter bevorzugt für Propylen, und
- q steht für 1 oder 2, wobei q bevorzugt für 1 steht.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 und 7, wobei der Sammler Folgendes umfasst und bevorzugt daraus besteht:

- mindestens eine Verbindung der Formel (1);
- gegebenenfalls mindestens eine Verbindung der Formel (2);
- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, die im Stand der Technik herkömmlicherweise verwendet werden und beispielsweise aus Mitteln zur Einstellung des pH-Werts, Drückern, Polyelektrolyten und Schäumern ausgewählt sind.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei der Sammler Folgendes umfasst und bevorzugt daraus besteht:

- mindestens eine Verbindung der Formel (1);
- mindestens eine Verbindung der Formel (2);
- gegebenenfalls ein oder mehrere Additive, die im Stand der Technik herkömmlicherweise verwendet werden und beispielsweise aus Mitteln zur Einstellung des pH-Werts, Drückern, Polyelektrolyten und Schäumern ausgewählt sind.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Anreicherung einer wässrigen Suspension von Erzen, die Mineralien enthalten, durch Flotation.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Erze aus Calciumcarbonaten, Magnesiumcarbonaten, Phosphaten und Eisenerzen ausgewählt sind.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Erze aus Kalkstein, Kreide, Marmor, Calcit, calciumcarbonathaltigen Materialien, erdalkalimetallhaltigen Calciumcarbonaten, Magnesiumcarbonaten, Berylliumcarbonaten, Strontiumcarbonaten, Bariumcarbonaten, Radiumcarbonaten und Mischungen davon ausgewählt sind.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Erze aus Wollastonit, Baryt, Titandioxiden, Kaolin, kaolinitischen Tonen, calcinierten kaolinitischen Tonen, Montmorillonit, Sepiolith, Talk, Diatomeenerden, Aluminiumoxiden, Aluminiumoxiden, die andere Elemente enthalten, sowie anderen Oxiden, Sulfaten und Sulfiden, wie Zinkoxiden, Zirkoniumdioxiden, Zinndioxid, Bleicarbonat, Bariumsulfat und Zinksulfid, einschließlich Mischungen von zwei oder mehr der obigen Elemente in allen Anteilen ausgewählt sind.

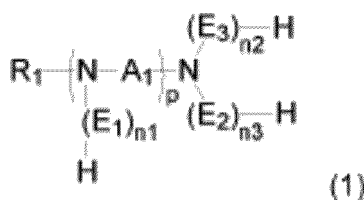
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Erze aus Phosphaten, Kaliumchlorid, ein Metall enthaltenden Erzen ausgewählt sind, wobei "Metall" für Eisen, Platin, Aluminium, Nickel und Kupfer steht.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei der Gesamtgehalt des Sammlers im Bereich von 10 ppm bis 5000 Gew.-ppm, bevorzugt 50 ppm bis 1000 ppm, beispielsweise 200 ppm bis 500 ppm, des anzureichernden Erzes bzw. der anzureichernden Erze liegt.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Mineralien unlöslichen Graphit, Eisensulfide, Eisenoxide, Eisenhydroxide und Eisenoxidhydroxide, Siliciumdioxid, Silikate, Glimmer, Tone, Pottasche und dergleichen sowie Mischungen davon, bevorzugt Quarz, umfassen.

Claims

1. Use, for the flotation enrichment of an aqueous suspension of ores, of a collector comprising at least one compound of formula (1):



in which

- R₁ represents a hydrocarbon-based group containing from 6 to 30 carbon atoms,
- A₁ represents an alkylene group containing from 1 to 6 carbon atoms,
- E₁, E₂ and E₃, which may be identical to or different from one another, are chosen independently from alkylene oxide groups containing from 1 to 6 carbon atoms,
- n₁, n₂ and n₃, which may be identical to or different from one another, and independently of one another, each represent an integer, the value of which is from 1 to 20, and
- p is equal to 1, 2, 3 or 4.

2. Use according to Claim 1, said compound of formula (1) having one or more of the following characteristics:

- R₁ represents a linear or branched hydrocarbon-based group containing from 6 to 30 carbon atoms, preferably from 8 to 26, more preferably from 12 to 22 carbon atoms, optionally containing one or more unsaturations, in the form of one or more double and/or triple bonds,
- A₁ represents a linear or branched alkylene group containing from 1 to 6 carbon atoms, preferably from 2 to 6 carbon atoms, particularly preferably 2, 3 or 4 carbon atoms,
- E₁, E₂ and E₃, which may be identical to or different from one another, are chosen independently from an ethylene oxide (EO) group, a propylene oxide (PO) group and a butylene oxide (BO) group, preferably from an EO group and a PO group; more preferably, E₁, E₂ and E₃ each represent an EO group,
- n₁, n₂ and n₃, which are identical or different, independently represent an integer, the value of which is from 1 to 20, preferably from 1 to 10, and the sum n₁ + n₂ + n₃ ranges from 3 to 9,
- p is equal to 1, 2, 3 or 4, preferably or 1 or 2, p more preferably being equal to 1.

3. Use according to Claim 1 or 2, said compound of formula (1) having one or more of the following characteristics:

- R₁ represents a linear alkyl group containing from 8 to 26, more preferably from 12 to 22 carbon atoms,
- A₁ represents a linear alkylene group containing from 2 to 4 carbon atoms, for example a -(CH₂)₃ (propylene) group,
- E₁, E₂ and E₃, which may be identical to or different from one another, are chosen independently from an EO group and a PO group; more preferably, E₁, E₂ and E₃ each represent an EO group,
- n₁, n₂ and n₃, which are identical or different, independently represent an integer, the value of which is from 1 to 5, preferably from 1 to 3, and the sum n₁ + n₂ + n₃ ranges from 3 to 9, for example the sum n₁ + n₂ + n₃ is equal to 3,
- p is equal to 1 or 2, and preferably 1.

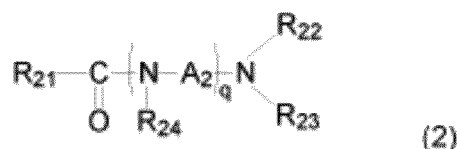
4. Use according to any one of Claims 1 to 3, said compound of formula (1) having all the following characteristics:

- R₁ represents a linear alkyl group containing from 8 to 26, more preferably from 12 to 22 carbon atoms,
- A₁ represents a linear alkylene group containing from 2 to 4 carbon atoms, for example a -(CH₂)₃ (propylene) group,
- E₁, E₂ and E₃, which may be identical to or different from one another, are chosen independently from an EO group and a PO group; more preferably, E₁, E₂ and E₃ each represent an EO group,
- n₁, n₂ and n₃, which are identical or different, independently represent an integer, the value of which is from 1 to 5, preferably from 1 to 3, and the sum n₁ + n₂ + n₃ ranges from 3 to 9, for example the sum n₁ + n₂ + n₃ is equal to 3,
- p is equal to 1 or 2, and preferably 1.

5. Use according to any one of Claims 1 to 4, said collector comprising at least one compound of formula (1) and one or more collectors chosen from:

- alkoxylated fatty amines and salts thereof,
- fatty poly(alkyleneamines) and salts thereof, and also alkoxylated derivatives thereof,
- fatty amidopolyamines and salts thereof, and also alkoxylated derivatives thereof,
- fatty amidopoly(alkyleneamines) and salts thereof, and also alkoxylated derivatives thereof,
- fatty imidazolines and salts thereof, and also alkoxylated derivatives thereof,
- N-fatty alkylaminocarboxylic acids and salts thereof.

6. Use according to any one of Claims 1 to 5, said collector also comprising at least one compound of the formula (2):



in which

- R₂₁ represents a hydrocarbon-based group containing from 6 to 30 carbon atoms,
- R₂₂ and R₂₃, which are identical or different, each independently represent a hydrocarbon-based group containing from 1 to 6 carbon atoms,
- R₂₄ represents hydrogen or a hydrocarbon-based group containing from 1 to 6 carbon atoms,
- A₂ represents an alkylene group containing from 1 to 6 carbon atoms, and
- q is equal to 1, 2, 3 or 4.

7. Use according to Claim 6, in which the compound of formula (2) has one or more of the following characteristics:

- R₂₂ and R₂₃, which are identical or different, each independently represent a hydrocarbon-based group containing from 1 to 6 carbon atoms, preferably from 1 to 4 carbon atoms, and are preferably chosen from methyl, ethyl, propyl and butyl,
- R₂₂ and R₂₃ are identical,
- R₂₄ represents hydrogen,
- A₂ represents an alkylene group containing 1, 2, 3 or 4 carbon atoms, A₂ is preferably ethylene or propylene, A₂ is more preferably propylene, and
- q is equal to 1 or 2, q preferably being equal to 1.

8. Use according to any one of Claims 6 and 7, said collector comprising and preferably consisting of:

- at least one compound of formula (1);
- optionally at least one compound of formula (2);
- optionally one or more additives conventionally used in the prior art, and for example chosen from pH adjusters, depressors, polyelectrolytes and foaming agents.

9. Use according to any one of Claims 6 to 8, said collector comprising and preferably consisting of:

- at least one compound of formula (1);
- at least one compound of formula (2);
- optionally one or more additives conventionally used in the prior art, and for example chosen from pH adjusters, depressors, polyelectrolytes and foaming agents.

10. Use according to any one of Claims 1 to 9, for the flotation enrichment of an aqueous suspension of ores containing minerals.

11. Use according to any one of Claims 1 to 10, in which the ores are chosen from calcium carbonates, magnesium carbonates, iron ores and phosphates.

12. Use according to any one of Claims 1 to 10, in which the ores are chosen from limestone, chalk, marble, calcite, materials containing calcium carbonate, calcium carbonates containing alkaline-earth metals, magnesium carbonates, beryllium carbonates, strontium carbonates, barium carbonates, radium carbonates, and mixtures thereof.

13. Use according to any one of Claims 1 to 10, in which the ores are chosen from wollastonite, barite, titanium oxides, kaolin, kaolin clays, calcined kaolin clays, montmorillonite, sepiolite, talc, diatomaceous earths, aluminium oxides, aluminium oxides containing other elements, and also other oxides, sulphates and sulfides, such as zinc oxides, zirconium dioxides, tin dioxide, lead carbonate, barium sulphate and zinc sulfide, including mixtures of two or more of the above elements in any proportions.

14. Use according to any one of Claims 1 to 10, in which the ores are chosen from phosphates, potassium chloride and ores containing a metal, the term "metal" meaning iron, platinum, aluminium, nickel and copper.

15. Use according to any one of Claims 1 to 14, in which the total content of the collector is within the range extending from 10 ppm to 5000 ppm by weight, preferably from 50 ppm to 1000 ppm, for example from 200 ppm to 500 ppm of the ore(s) to be enriched.

5 16. Use according to any one of Claims 1 to 15, in which the ores comprise insoluble graphite, iron sulfides, iron oxides, iron hydroxides and iron oxyhydroxides, silica, silicates, mica, clays, potassium hydroxide and the like, and also mixtures thereof, preferably quartz.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 3990966 A [0007]
- US 4319987 A [0008]
- US 5261539 A [0009]
- US 4995965 A [0010] [0011]
- US 5540337 A [0010]
- WO 1994026419 A [0011]
- WO 2007122148 A [0012] [0018] [0100]
- WO 2008084391 A [0013]
- US 20090152174 A [0014]
- DE 19602856 [0018]

Littérature non-brevet citée dans la description

- CHEMICAL ABSTRACTS, 61791-54-6 [0006]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 99241-69-7 [0006]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 61790-85-0 [0040] [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 103625-43-0 [0042] [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 25725-44-4 [0042] [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 68603-75-8 [0042]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 68911-78-4 [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 91001-82-0 [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 72162-46-0 [0048] [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 91 995-81-2 [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 1462-54-0 [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 14960-08-8 [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 3546-96-1 [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 14171-00-7 [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 61791-98-8 [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 61789-77-3 [0049] [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 61789-71-7 [0049] [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 61789-75-1 [0049] [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 85408-42-0 [0058]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 68650-79-3 [0058] [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 68188-30-7 [0059]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 61791-26-2 [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 6891-78-4 [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 111-76-2 [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 85-408-42-0 [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 97552-95-9 [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 1335203-24-1 [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 104-76-7 [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 84812-94-2 [0084]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 61788-46-3 [0084]