

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 239**

51 Int. Cl.:

B03D 1/01

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2011 E 11721313 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2576072**

54 Título: **Uso de compuestos de amonio cuaternario como colectores en procedimientos de flotación por espuma**

30 Prioridad:

28.05.2010 US 349404 P
28.05.2010 EP 10164206

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2015

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

GOROCHOVCEVA, NATALIJA y
KLINGBERG, ANDERS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

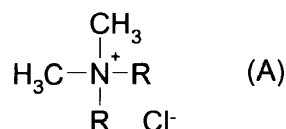
ES 2 551 239 T3

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

Campo técnico de la invención

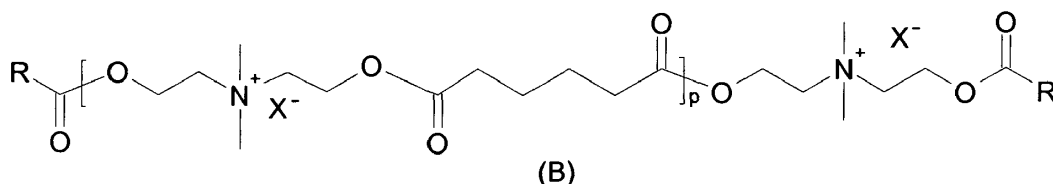
Antecedentes técnicos de la invención

Desde hace tiempo se conoce el uso de compuestos de amonio cuaternario como colectores en procedimientos de flotación inversa por espuma para menas de calcita. El significado de la expresión "flotación inversa por espuma" es tal que la espuma se usa para transportar el mineral de ganga en vez de transportar el concentrado valioso, es decir la ganga se recupera en el producto de espuma. Véase, por ejemplo, el documento US 4.995.965, en el que el carbonato de calcio y las impurezas, tales como silicato, se separan produciendo la flotación del silicato y concentrando el carbonato de calcio en el residuo, en presencia de colectores tales como compuestos de dialquildimetilamonio cuaternario. Sin embargo, los productos de dialquilo cuaternarios, tales como los productos de fórmula (A) siguiente, que se usan corrientemente para la flotación inversa de la calcita, tienen el inconveniente de que son tóxicos para los organismos acuáticos y además se considera que no son fácilmente biodegradables en el medio ambiente.



El documento DE 19602856 propone el uso de *esterquats* biodegradables como colectores en un procedimiento de flotación inversa por espuma. Estos productos son sales de ésteres cuaternarios de alcanolamina con ácidos grasos. Sin embargo, se encontró que dichos *esterquats* se degradaban, por hidrólisis y/o biológicamente durante la etapa de flotación, liberando el ácido graso, particularmente en el procedimiento típico en el que se recicla la fase acuosa. En el procedimiento de flotación inversa por espuma de la calcita, hay riesgo de que el ácido graso liberado pueda unirse a la calcita y haga flotar el mineral, produciendo rendimientos bajos.

Recientemente se ha propuesto un nuevo tipo de *esterquats* oligoméricos, tales como los productos que tienen la fórmula (B) siguiente, en la solicitud de patente EP 1949963 A1.



Estos productos satisfacen los requisitos de ser productos no tóxicos y fácilmente biodegradables que parecen ser suficientemente eficientes para la flotación. Sin embargo, presentan la misma desventaja que los *esterquats* mencionados anteriormente, con rápida liberación del ácido graso durante la hidrólisis, especialmente cuando se usan en un medio del procedimiento de flotación de elevado pH (aproximadamente 10) y una alta temperatura (por encima de 30°C). La liberación del jabón de ácido graso puede presentar un riesgo, ya que esta sustancia tiene propiedades de captación opuestas a las de los *esterquats*, sustentando por lo tanto la flotación de la valiosa calcita que a continuación va como residuo (véase p. ej. el experimento comparativo en el ejemplo 5 de la presente invención).

Por lo tanto, existe la necesidad continua de optimizar y/o encontrar alternativas para el procedimiento de flotación inversa por espuma de las menas de carbonato de calcio. A este respecto, es particularmente importante que la cantidad de material insoluble en medio ácido en el producto sea tan pequeña como sea posible, que el rendimiento del producto sea tan grande como sea posible y que se obtenga un producto de elevada calidad (especialmente brillo). Se debe tener en cuenta que disminuir la cantidad de material insoluble en medio ácido y aumentar el rendimiento son dos objetivos mutuamente en conflicto. Más específicamente, la reducción de la cantidad de material insoluble en medio ácido se obtiene generalmente por la flotación de una gran cantidad de material, pero esto disminuye el rendimiento y viceversa.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Un objetivo de esta invención es superar, al menos parcialmente, los inconvenientes de la técnica anterior y proporcionar un colector de flotación que tenga átomos de nitrógeno cuaternario teniendo al mismo tiempo propiedades medioambientales ventajosas.

- 5 Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un colector de flotación eficiente para la flotación inversa por espuma de menas que contienen silicatos como impurezas, especialmente para la flotación inversa por espuma de menas que contienen carbonato de calcio o minerales ferruginosos, y en particular para la flotación inversa por espuma de calcita, que dé un alto rendimiento de calcita con una cantidad pequeña de impurezas.

- 10 Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando se produce la flotación de carbonato de calcio que contiene silicatos como impurezas, se puede obtener un rendimiento muy alto y/o una selectividad elevada (bajo contenido de materia insoluble en medio ácido) si el procedimiento de flotación inversa por espuma comprende el uso de compuestos específicos de éster cuaternario que se pueden obtener mediante la condensación de un alcohol graso, opcionalmente alcoxilado, una alcanolamida de ácido graso, opcionalmente alcoxilada, o una amina secundaria alcoxilada, un ácido dicarboxílico o uno de sus derivados y una alcanolamina, donde el producto de condensación ha sido cuaternizado mediante un agente alquilante adecuado.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de los productos mencionados anteriormente como colectores de flotación, especialmente para la flotación inversa por espuma de menas que contienen silicatos como impurezas, tales como menas que contienen carbonato de calcio o minerales ferruginosos y, en particular, para la flotación inversa por espuma de calcita.

- 20 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para la flotación inversa por espuma de calcita en presencia de estos productos.

- 25 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a polímeros específicos que se pueden obtener mediante la condensación de un alcohol graso, opcionalmente alcoxilado, una alcanolamida de ácido graso, opcionalmente alcoxilada, o una amina secundaria alcoxilada, con una alcanolamina, opcionalmente alcoxilada, y un ácido aromático dicarboxílico, en particular ácido o-ftálico, seguido de la cuaternización del producto obtenido por condensación, y en un cuarto aspecto la presente invención se refiere a un método para obtener estos polímeros.

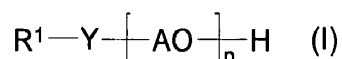
Estos y otros aspectos de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 30 Las figuras 1 y 2 son gráficos que representan los resultados experimentales del ejemplo 6.

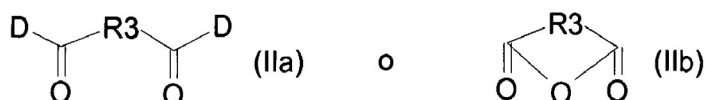
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere al uso de un producto que se puede obtener por la condensación de un compuesto que tiene la fórmula (I):



- 35 en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 7-24 átomos de carbono, que puede ser ramificado o lineal, saturado o insaturado, AO es un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4 átomos de carbono, n es un número entre 0 y 20, e Y es O, C(=O)NH o NZ, donde Z es un grupo R^2 en el que R^2 es un grupo alquilo C1-C4, preferiblemente CH_3 , o el grupo bencilo; con la condición de que cuando Y es NZ o C(=O)NH, entonces n es ≥ 1 ;

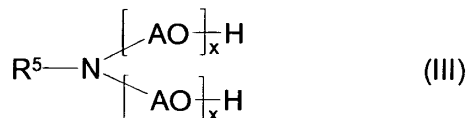
un ácido dicarboxílico o uno de sus derivados que tiene la fórmula (IIa) o (IIb):



- 40 en la que D es -OH, -Cl u -OR⁴, donde R⁴ es un grupo alquilo C1-C4; R3 es un radical alquilenoxi de fórmula -(CH₂)_z-, en la que z es un número entero de 0 a 10, preferiblemente de 2-4, y lo más preferiblemente 4, y en la que el radical alquilenoxi puede estar sustituido con 1 ó 2 grupos -OH; el grupo -CH=CH-, un cicloalquilenoxi, un cicloalquilenileno o un grupo arileno; y

45

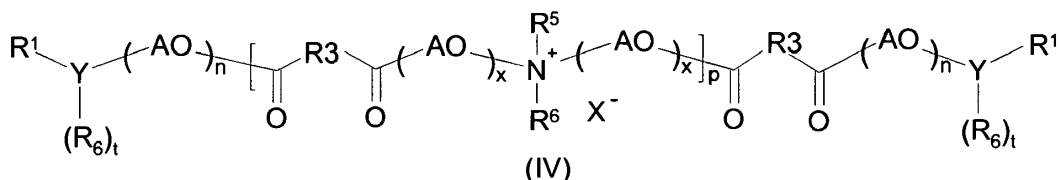
una alcanolamina que tiene la fórmula (III):



en la que cada x es independientemente un número entre 1 y 5, y $\sum x$ de media es un número entre 2 y 10, AO es un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4, preferiblemente 2, átomos de carbono, R^5 es un grupo alquilo C1-C3 o un grupo $[\text{AO}]_x$ en el que AO y x tienen el mismo significado que anteriormente; seguido de la reacción con un agente alquilante R^6X , donde R^6 es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo C1-C4 o el grupo bencilo, y X⁻ es un anión procedente del agente alquilante R^6X ; como colector en un procedimiento de flotación por espuma.

La presente invención también se refiere a los productos mencionados anteriormente como tales, en los que si Y es O, entonces el compuesto IIa anterior se elige entre el grupo que consiste en ácido ftálico, ácido tetrahidrofáltico y el cloruro de ácido, el metil éster o etil éster del ácido ftálico o del ácido tetrahidrofáltico, y el compuesto IIb anterior es el anhídrido cíclico del ácido ftálico o el ácido tetrahidrofáltico.

Los productos de condensación descritos anteriormente pueden representarse mediante la fórmula general:



en la que R^1 , Y, AO, n, R^3 , x y R^5 tienen los mismos significados que anteriormente; t es 0 cuando Y es O o $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$, y t es 1 cuando Y es NZ ; R^6 es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo C1-C4 o el grupo bencilo, y X⁻ es un anión procedente del agente alquilante R^6X ; y p es típicamente un número en el intervalo de 1-15, y es al menos 1 de media, preferiblemente al menos 2 y lo más preferiblemente al menos 3. El valor medio de p dependerá de las relaciones molares de los compuestos (I), (IIa) o (IIb) y (III) en la mezcla de reacción, así como de las condiciones de reacción.

Los productos descritos en los ejemplos en la sección experimental, según los análisis por GPC/SEC descritos a continuación, presentan una naturaleza polimérica según el Reglamento REACH (EC 1907/2006, que trata del registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias químicas; para la definición de polímero en el REACH véase más adelante) con una distribución de especies con números diferentes de compuestos conectados de fórmula (I), (IIa) o (IIb), y (III).

Según el REACH, un polímero se define como una sustancia que satisface los siguientes criterios:

a) Por encima del 50 por ciento en peso de la sustancia consiste en moléculas que comprenden al menos tres unidades monoméricas enlazadas covalentemente al menos a otra unidad monomérica u otro reactivo.

b) La cantidad de moléculas que tienen el mismo peso molecular debe ser menos del 50 por ciento de la sustancia.

En esta definición, unidad monomérica significa la forma que tiene un monómero cuando está presente en un polímero después de la reacción.

Por lo tanto, los productos de la presente invención deben consistir preferiblemente en > 50% p/p de moléculas con al menos 3 unidades monoméricas (es decir, moléculas en las que $p \geq 3$ en la fórmula IV), más preferiblemente los productos deben consistir en > 55% p/p de moléculas con al menos 3 unidades monoméricas y lo más preferiblemente los productos deben consistir en > 60% p/p de moléculas con al menos 3 unidades monoméricas.

Adicionalmente, el análisis por GPC/SEC en combinación con el análisis de fracciones usando espectroscopía de masas revela que casi todas las moléculas (> 90% p/p) tienen un peso molecular de > 700. En diferentes regulaciones internacionales, productos con PM > 700 se consideran demasiado grandes para penetrar las membranas biológicas y por lo tanto para bioacumularse en la cadena alimentaria. Por lo tanto, esto es una ventaja de los productos de la presente invención desde un punto de vista medioambiental.

En la parte siguiente de la presente memoria, un producto que se puede obtener mediante la condensación y cuaternización mencionadas anteriormente se denomina "producto de éster cuaternario polimérico".

Un ejemplo de este tipo de productos ha sido descrito en el documento EP 1136471 A1, que se refiere a productos que son ésteres de alcanolamina basados en reacciones de esterificación de alcanolaminas opcionalmente alcoxiladas, ácidos dicarboxílicos y opcionalmente alcoholes grasos opcionalmente alcoxilados, así como tensioactivos catiónicos y *esterquats* que se pueden obtener a partir de ellos. Se reivindica que los productos son

útiles en un campo técnico totalmente diferente que el de la presente invención, principalmente como agentes de acondicionamiento y emolientes para fibras naturales y sintéticas.

Un método adecuado para la preparación de los productos de éster cuaternario polimérico objetivos de la presente invención comprende las etapas de mezclar un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente con un compuesto de fórmula (IIa) o (IIb) como se ha definido anteriormente y un compuesto de fórmula (III) como se ha definido anteriormente, realizar una reacción de esterificación condensación entre los compuestos en la mezcla, añadir un agente alquilante al producto de la reacción de condensación y realizar una reacción de cuaternización del producto de condensación.

Las reacciones de esterificación condensación que tienen lugar entre los compuestos (I), (IIa) o (IIb), y (III) son bien conocidas por sí mismas en la técnica. Las reacciones se realizan preferiblemente en presencia de un catalizador de esterificación, tal como un ácido de Brönstedt o de Lewis, por ejemplo ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido cítrico o BF_3 . Cuando se usa un derivado de ácido dicarboxílico de fórmula (IIa) en la que D es O-R^4 , la reacción es una trans-esterificación que alternativamente se podría realizar en presencia de un catalizador alcalino. También podrían usarse otras técnicas convencionales conocidas por los expertos en la técnica, empezando con otros derivados de los ácidos dicarboxílicos, tales como sus anhídridos o sus cloruros de ácido.

Como debería ser evidente también para un experto en la técnica, la esterificación podría realizarse alternativamente en más de una etapa, p. ej. condensando primero el derivado de ácido dicarboxílico (IIa) o (IIb) con la alcanolamina (III), y a continuación añadiendo el compuesto (I) en una etapa siguiente. Las reacciones podrían tener lugar con o sin disolventes añadidos. Si hay disolventes presentes durante la reacción, los disolventes deberían ser inertes para la esterificación, p. ej. tolueno o xileno.

La reacción de esterificación condensación entre los componentes (I), (IIa) o (IIb), y (III) se realiza adecuadamente calentando la mezcla a una temperatura adecuada entre 120 y 220°C durante un periodo de 2 a 20 horas, opcionalmente a una presión reducida de 5 a 200 mbares.

La relación molar entre el compuesto de estructura (I) y el ácido dicarboxílico o el derivado (IIa) o (IIb) en la mezcla de reacción es adecuadamente 1:1,2 a 1:10, más preferiblemente 1:1,5 a 1:5, todavía más preferiblemente 1:2 a 1:4 y lo más preferiblemente 1:2 a 1:3, y la relación entre el compuesto de estructura (I) y la alcanolamina (III) es adecuadamente 1:1 a 1:8, más preferiblemente 1:1,2 a 1:6, todavía más preferiblemente 1:1,5 a 1:5, todavía más preferiblemente 1:1,5 a 1:4, todavía más preferiblemente 1:1,5 a 1:3 y lo más preferiblemente 1:1,5 a 1:2,5.

Cuando $\text{Y} = \text{O}$, los compuestos de fórmula (I) son alcoholes, u opcionalmente alcoholes alcoxilados obtenidos por reacción con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas. Ejemplos adecuados de alcoholes incluyen, pero sin estar limitados a ellos, los denominados alcoholes grasos naturales que se obtienen a partir de ácidos grasos tales como ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido graso de colza y ácido graso de soja, así como alcoholes sintéticos o alcoholes purificados, tales como octanol, 2-etilhexanol, n-decanol, 2-propilheptanol, isodecanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, oleilalcohol, y mezclas de alcoholes sintéticos lineales, tales como alcohol $\text{C}_{12}\text{C}_{14}$, alcohol $\text{C}_{16}\text{C}_{18}$ y alcohol $\text{C}_{20}\text{C}_{22}$. Ejemplos de alcoholes ramificados disponibles comercialmente son los alcoholes que tienen la marca registrada Exxal, tales como Exxal 10, Exxal 11, Exxal 12 y Exxal 13.

Cuando $\text{Y} = \text{C(=O)NH}$, los compuestos de fórmula (I) son alcanolamidas de ácido graso que se pueden obtener a partir de un ácido graso o un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferiblemente metilo, uno de sus ésteres, y una alcanolamina que tiene un grupo hidroxilo, preferiblemente monoetanolamina. Los ejemplos adecuados de ácidos grasos incluyen, pero sin estar limitados a ellos, los denominados ácidos grasos naturales, tales como ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido graso de colza y ácido graso de soja. La alcanolamida puede estar alcoxilada, pero preferiblemente no lo está.

Cuando $\text{Y} = \text{NZ}$, los compuestos de fórmula (I) son aminas que se pueden obtener por alcoxilación de aminas secundarias con al menos un mol de un óxido de alquileo por mol de amina. Las aminas secundarias alcoxiladas adecuadas son las N-alquil-N-metil-etanolaminas.

Los ejemplos específicos de N-alquil-N-metil-etanolaminas útiles en el contexto de la presente invención incluyen, pero sin estar limitados a ellos, N-(alquilo de sebo)-N-metilamina + 1 OE, N-(alquilo de colza)-N-metilamina + 1 OE, N-oleil-N-metilamina + 1 OE, N-(alquilo de coco)-N-metilamina + 1 OE, N-alquil C_{12} -N-metilamina + 1 OE, N-(2-propilheptil)-N-metilamina + 1 OE y compuestos de fórmula (I) en los que $\text{Y} = \text{NCH}_3$, $n = 1$ y R^1 es el grupo alquilo de Exxal 13 o alquilo C_{11} .

Las reacciones de alcoxilación son bien conocidas por sí mismas en la técnica. Generalmente, para los productos de la presente invención se aplica lo siguiente. Si se hace reaccionar más de un tipo de óxido de alquileo con el alcohol, la alcanolamida o la amina secundaria, los óxidos de alquileo diferentes se pueden añadir en bloques en cualquier orden, o se pueden añadir aleatoriamente. La alcoxilación se puede realizar por cualquier método adecuado conocido en la técnica usando, p. ej., un catalizador alcalino tal como KOH, o un catalizador ácido. En el párrafo en el que se trata del co-colector (IX) se da más información sobre la alcoxilación de aminas.

El derivado de ácido dicarboxílico de fórmula general (IIa) o (IIb) puede ser un ácido dicarboxílico como tal, un cloruro de ácido dicarboxílico, un diéster de un ácido dicarboxílico o un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico. Los derivados más adecuados son los ácidos dicarboxílicos y sus correspondientes anhídridos cíclicos. Los ejemplos ilustrativos de derivados de ácido dicarboxílico incluyen el ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, ácido málico, ácido tartárico, sus correspondientes cloruros de ácido, sus correspondientes metil o etil ésteres y sus correspondientes anhídridos cíclicos. Nótese que el ácido tetrahidroftálico, y consecuentemente también sus derivados, existen en al menos dos formas isoméricas, ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico y ácido 3,4,5,6-tetrahidroftálico. Se pretende que ambos isómeros estén incluidos en el término general "ácido tetrahidroftálico". Actualmente el ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico es el isómero preferido del ácido tetrahidroftálico, tanto como tal y como sus derivados.

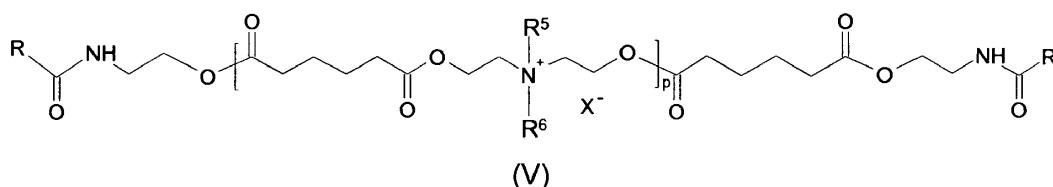
En modos de realización preferidos, el derivado de ácido dicarboxílico de fórmula general (IIa) o (IIb) es el ácido tetrahidroftálico, el cloruro de ácido del ácido tetrahidroftálico, el metil o etil éster del ácido tetrahidroftálico o el anhídrido cíclico del ácido tetrahidroftálico.

Las alcanolaminas adecuadas son las N-metil-dietanolamina y la N-metil-diisopropanolamina, opcionalmente alcoxilada con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas. Si se hace reaccionar más de un óxido de alquileo con la alcanolamina, los diferentes óxidos de alquileo se pueden añadir en bloques en cualquier orden o se pueden añadir aleatoriamente.

También la reacción de cuaternización es un tipo de reacción que es bien conocido por sí mismo en la técnica. Para la etapa de cuaternización, los agentes alquilantes se eligen adecuadamente entre el grupo que consiste en cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo y cloruro de bencilo, siendo los agentes alquilantes más preferidos el cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, carbonato de dimetilo o cloruro de bencilo. Principalmente, siguiendo una vía de síntesis alternativa, la cuaternización de la alcanolamina y/o el compuesto (I) en el que Y es NZ se puede realizar como una primera etapa, que puede ser seguida a continuación por una reacción de esterificación entre (I) o (I) cuaternizado, (IIa) o (IIb) y (III) cuaternizado. La reacción de cuaternización se realiza normalmente en agua o en un disolvente, tal como isopropanol (IPA) o etanol, o en sus mezclas, siendo el disolvente más preferido el IPA.

La temperatura de reacción de la reacción de cuaternización está adecuadamente en el intervalo de 20 a 100°C, preferiblemente al menos 40, más preferiblemente al menos 50 y lo más preferiblemente al menos 55°C, y preferiblemente como máximo 90°C. El calentamiento se interrumpe preferiblemente cuando la cantidad de nitrógeno básico es $\leq 0,1$ mmol/g, medido por titulación con ácido perclórico 0,1M en ácido acético glacial.

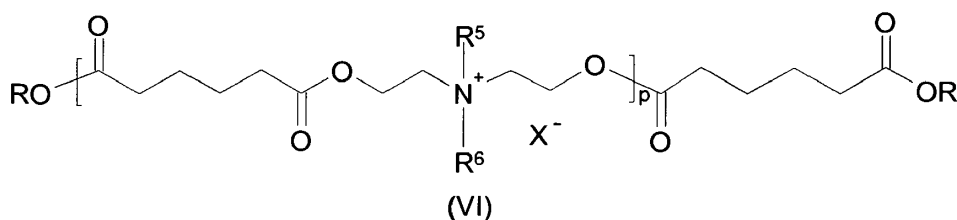
En un modo de realización, los productos de éster cuaternario polimérico que se pueden obtener por el procedimiento descrito anteriormente pueden tener la fórmula:



en la que $RC=O$ es un grupo acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y $p = 1-15$, preferiblemente p es de media ≥ 3 ; R^5 es un grupo alquilo C1-C3, preferiblemente metilo, R^6 es un grupo hidrocarbilo C1-C4, preferiblemente metilo, y $X = Cl, Br, CH_3OSO_3$ o CH_3OCO_2 .

En este modo de realización, los compuestos se pueden obtener haciendo reaccionar, en una primera etapa, una etanolamida de ácido graso con ácido adípico y, p. ej., N-metil-dietanolamina, después de lo cual el producto resultante se cuaterniza con, p. ej., cloruro de metilo.

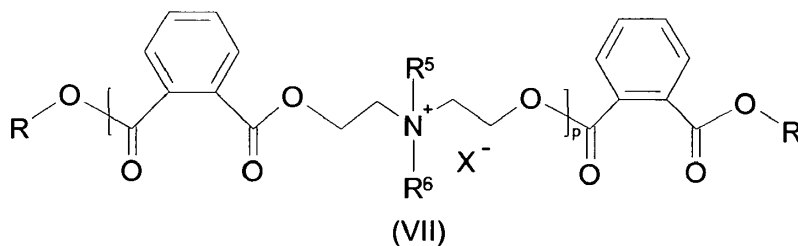
En un modo de realización adicional, los productos de éster cuaternario polimérico que se pueden obtener por el procedimiento descrito anteriormente pueden tener la fórmula (VI) siguiente:



en la que R es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y $p = 1-15$, preferiblemente p es de media ≥ 3 ; R^5 es un grupo alquilo C1-C3, preferiblemente metilo, R^6 es un grupo hidrocarbilo C1-C4, preferiblemente metilo, y $X = Cl, Br, CH_3OSO_3$ o CH_3OCO_2 .

- 5 En este modo de realización, los compuestos se pueden obtener haciendo reaccionar, en una primera etapa, un alcohol graso R-OH con ácido adípico y, p. ej., N-metil-dietanolamina, después de lo cual el producto resultante se cuaterniza con, p. ej., cloruro de metilo.

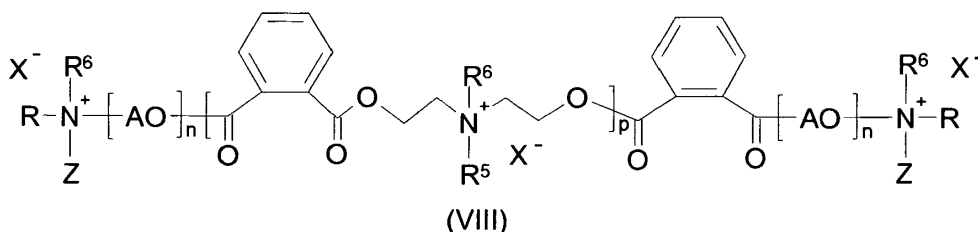
En otro modo de realización, los productos de condensación cuaternizados que se pueden obtener por el procedimiento mencionado anteriormente pueden tener la fórmula (VII):



- 10 en la que R es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y $p = 1-15$, preferiblemente p es de media ≥ 3 ; R^5 es un grupo alquilo C1-C3, preferiblemente metilo, R^6 es un grupo hidrocarbilo C1-C4, preferiblemente metilo, y $X = Cl, Br, CH_3OSO_3$ o CH_3OCO_2 .

- 15 En este modo de realización, los productos se pueden obtener haciendo reaccionar, en una primera etapa, un alcohol graso con ácido o-ftálico o su anhídrido cíclico y, p. ej., N-metil-dietanolamina, después de lo cual el producto resultante se cuaterniza con un agente alquilante, p. ej., cloruro de metilo.

En todavía otro modo de realización, los productos que se pueden obtener por el procedimiento mencionado anteriormente pueden tener la fórmula:



- 20 en la que R es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, AO en un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4, preferiblemente 2, átomos de carbono, n es un número entre 1 y 20, preferiblemente 1; Z es un grupo R^2 en el que R^2 es un grupo alquilo C1-C4, preferiblemente metilo, o el grupo bencilo, $p = 1-15$, preferiblemente p es de media ≥ 3 , R^5 es un grupo alquilo C1-C3, preferiblemente metilo, R^6 es un grupo hidrocarbilo C1-C4, preferiblemente metilo, y $X = Cl, Br, CH_3OSO_3$ o CH_3OCO_2 .

- 25 Un ejemplo de un producto según este modo de realización, se pueden obtener haciendo reaccionar, en una primera etapa, una N-(alquilo graso)-N-metilamina alcoxilada con ácido o-ftálico o su anhídrido cíclico y, p. ej., N-metil-dietanolamina, después de lo cual el producto resultante se cuaterniza con, p. ej., cloruro de metilo.

En un aspecto, la presente invención se refiere a los productos mismos que se pueden obtener por el método descrito anteriormente, con la condición de que cuando Y en la fórmula (I) anterior es O, entonces R^3 en la fórmula (IIa) y (IIb) es un cicloalquileo, un cicloalquilenilo o un grupo arileno.

- 30 Por hidrólisis ninguno de los productos (VI)-(VIII) que se pueden obtener por el método descrito anteriormente liberará jabón de ácido graso, ya que el ácido graso no es un bloque estructural para estos productos y, con respecto al producto (V) este será más estable frente a la hidrólisis que los compuestos de la técnica anterior del tipo (B). Esto es debido al hecho de que para los productos V el ácido graso está conectado mediante un enlace amida, que es mucho más resistente frente a la hidrólisis que un enlace éster en el medio descrito, y por lo tanto la liberación de jabón de ácido graso no se producirá en un grado significativo durante el procedimiento de flotación.

- 35 Adicionalmente, con respecto a los modos de realización que contienen ácido o-ftálico o uno de sus derivados como componente (IIa) o (IIb), los enlaces éster que conectan el ácido o-ftálico con el resto de la molécula parecen ser más resistentes que los enlaces éster normales frente a la hidrólisis. Esto ofrece una ventaja especial ya que la selectividad por los silicatos de los productos que contienen dichos enlaces no se pierde tan rápidamente como para los productos, p. ej., del tipo (B) (véase por ejemplo 6).

El producto que se puede obtener cuando el compuesto (I) es una N-(alquilo graso)-N-metilamina alcoxilada, representado p. ej. como un producto que tiene la fórmula (VIII), tiene, en comparación con los otros modos de realización con un peso molecular comparable, átomos de nitrógeno cargados positivamente adicionales presentes en los grupos terminales del polímero. Adicionalmente, en general, cuando los compuestos (I), (IIa) o (IIb) y (III) se hacen reaccionar juntos, se puede obtener un subproducto en el que 2 moles de (I) reaccionan con solo un mol de (IIa) o (IIb) y (III) no está implicado en la reacción. Con respecto a los productos de éster cuaternario polimérico de la invención que se obtienen a partir de un compuesto (I) en el que Y es O o C(=O)NH, estos subproductos no llevarán ningún átomo de nitrógeno cuaternario en absoluto y, por lo tanto, probablemente serán más o menos inactivos en el procedimiento de flotación, mientras que los subproductos obtenidos a partir del compuesto (I) en el que Y es NZ contendrán dichos átomos de nitrógeno. Por lo tanto, se espera que estos últimos subproductos sean capaces de actuar como colectores para silicato y no constituyan únicamente un "lastre" para el producto de éster cuaternario polimérico.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los productos de éster cuaternario polimérico de la presente invención son útiles como colectores en los procedimientos de flotación por espuma.

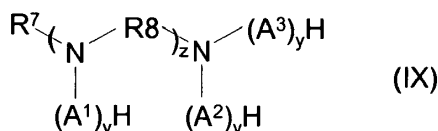
Especialmente son útiles como colectores en la flotación inversa por espuma de silicato de menas, es decir procedimientos en los que el silicato se recoge en el producto espumado. Ejemplos de menas que contienen sílice, para las que los productos de la presente invención son útiles, incluyen menas que contienen carbonato de calcio o minerales ferruginosos, especialmente menas de calcita, magnesita, dolomita, hematita y magnetita.

Los productos presentan buena estabilidad a un pH de aproximadamente 7 y deben almacenarse preferiblemente a un pH de 3,5-7.

Durante el procedimiento de flotación, el pH puede variar entre 5 y 10 y el intervalo real dependerá de la mena específica usada en el procedimiento. Por ejemplo, con las menas que contienen hierro se puede producir la flotación generalmente a un pH en el intervalo de 6-8, mientras que para menas que contienen carbonato de calcio, el intervalo sería normalmente de 8,5-10.

Los productos de éster cuaternario polimérico de la presente invención se pueden aplicar en el procedimiento de flotación por espuma en cantidades convencionales. Se usan adecuadamente en una cantidad total de 50-2.000 gramos por tonelada métrica (Tm) de mena.

La eficiencia y selectividad del producto de éster cuaternario polimérico de la presente invención puede ser mejorada adicionalmente mediante la adición de un co-colector. Un co-colector especialmente bueno es una amina alcoxilada que tiene la fórmula:



en la que R⁷ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 8-22, preferiblemente de 10-20, átomos de carbono, cuyo grupo puede ser ramificado o lineal, saturado o insaturado, R⁸ es un grupo alquileo que tiene de 2-3 átomos de carbono, z es un número de 0-3, preferiblemente 0 ó 1, A¹, A² y A³ son un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4 átomos de carbono, y es un número de 3-20, y la suma de todos los y es de 10-60, preferiblemente de 10-40 y lo más preferiblemente de 12-30. De todos los grupos alcoxilenoxi en la amina alcoxilada (IX), preferiblemente 70-100% de los grupos son grupos etilenoxi y 0-30% grupos propilenoxi. Los productos más preferidos son aquellos en los que los grupos alquilenoxi son grupos etilenoxi. Si se hace reaccionar más de un tipo de óxido de alquileo con la amina, los diferentes óxidos de alquileo se pueden añadir en bloques en cualquier orden o se pueden añadir aleatoriamente. Dichos productos han sido descritos en el documento WO 94/26419 para usarlos en combinación con compuestos de amonio cuaternario en un procedimiento de flotación para purificar el carbonato de calcio para silicatos.

Las alquilaminas que podrían ser usadas como materiales iniciales para las alquilaminas alcoxiladas (IX) son alquilmonoaminas grasas según la fórmula R⁹NH₂, alquildiaminas grasas según la fórmula R⁹NHCH₂CH₂CH₂NH₂, alquiltriaminas grasas lineales según la fórmula R⁹(NHCH₂CH₂CH₂)₂NH₂, y alquiltetraaminas grasas lineales según la fórmula R⁹(NHCH₂CH₂CH₂)₃NH₂, en las que R⁹ es un grupo alifático que tiene de 8-22, preferiblemente de 12-22 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo grasos son alquilo de coco, alquilo de sebo, oleilo, alquilo de colza, alquilo de soja y erucilo.

Las reacciones de etoxilación, propoxilación y butoxilación son bien conocidas en la técnica. Normalmente, todos los grupos amino primarios y secundarios se alcoxilan en la primera etapa en ausencia de cualquier catalizador para obtener grupos amino totalmente sustituidos con grupos hidroxialquilo, es decir que normalmente no queda ningún átomo de hidrógeno unido a los átomos de nitrógeno. Si se debe añadir óxido de alquileo adicional, generalmente se usa un hidróxido de metal alcalino como catalizador, preferiblemente KOH. Sin embargo, la elección del catalizador no es crítica y existen muchos catalizadores conocidos por los expertos en la técnica que podrían usarse

igualmente. Cualquiera que sea el grado de alcoxilación que se analice, los números indicados son números molares promedio. es decir, el número de moles de óxido de alquileo que ha reaccionado con un mol de la amina. Por lo tanto, en lo que respecta a los compuestos amino específicos citados como ejemplo a continuación, el número indicado de unidades de óxido de etileno (OE) y de unidades de óxido de propileno (OP) añadidas a un compuesto amino es la media del número de grupos etilenoxi y propilenoxi introducidos en la molécula.

Ejemplos adecuados de aminas alcoxiladas de fórmula (IX) son (alquilo de sebo)-amina + 15OE, (alquilo de sebo)-amina + 20OE, (alquilo de colza)-amina 15OE, (alquilo de colza)-amina + 20OE, (alquilo de coco).amina + 12OE, (alquilo de sebo)-amina + 15OE + 3 OP, oleilamina +15OE + 5OP, N-oleil-trimetilendiamina + 25OE, N-(alquilo de sebo)-trimetilendiamina + 30OE, N-(alquilo de colza)-trimetilendiamina + 40OE, N-(alquilo de soja)trimetilendiamina + 40OE, N-oleil-N'-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina + 30OE, N-(alquilo de sebo)-N'-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina + 35OE, N-(alquilo de colza)-N'-(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina + 45OE, N-(3-aminopropil)-N'-[3-(9-octadecenilamino)propil]-1,3-propanodiamina + 35OE y N-(3-aminopropil)-N'-[3-(alquilo de colza)-propil]-1,3-propanodiamina + 50OE.

La relación en peso entre el producto de éster cuaternario polimérico y la amina alcoxilada (IX) es adecuadamente de 3:2-11:1, preferiblemente de 7:3-9:1.

Cuando se usa un co-colector en el procedimiento de flotación, el producto de éster cuaternario polimérico y el co-colector se pueden añadir en etapas separadas, pero preferiblemente se añaden juntos como un único agente de flotación. El contenido total de los dos compuestos puede variar en amplios límites pero generalmente es de 50-2.000, preferiblemente de 200-1.000 gramos por tonelada métrica (Tm) de mena con la que se debe realizar la flotación.

Se debe tener en cuenta que en los procedimientos de flotación por espuma presentes, la mena que se trata debe estar preferiblemente triturada, de forma que se vayan a procesar partículas muy pequeñas. Se prefiere un d_{80} de menos de 1 mm, preferiblemente menos de 0,3 mm, lo que significa que al menos 80% de las partículas tienen un tamaño de menos de 1 mm, preferiblemente de menos de 0,3 mm (determinado mediante tamizado). Tecnologías más antiguas en las que se usan partículas muy bastas (con un d_{50} de aproximadamente 2 mm de tamaño) no son comparables porque dichas partículas bastas no son flotables lo que produce rendimientos y/o calidad muy bajos.

Se encontró que usando un procedimiento de flotación por espuma según la invención se podría obtener un mineral con rendimientos elevados, con niveles bajos de insolubles en medio ácido y con buen brillo.

En un procedimiento de flotación por espuma según la invención, se prevé que se pueden usar aditivos adicionales para optimizar el rendimiento y/o la calidad del procedimiento de flotación inversa por espuma. Este es el caso particularmente si la mena no está contaminada solo con silicatos, sino que también comprende contaminantes de la mena que sean más hidrofóbicos que las partículas de la mena. Los aditivos típicos que se pueden usar para ayudar en la eliminación de estos contaminantes son sustancias con una solubilidad en agua menor que la solubilidad en agua de los colectores utilizados y que se unen a los contaminantes hidrofóbicos de la mena. Los ejemplos de dichos contaminantes hidrofóbicos son varios sulfuros y el grafito (carbón). Los ejemplos de aditivos convencionales que se pueden usar para eliminar algunos de estos contaminantes hidrofóbicos incluyen pero sin limitarse a ellos, aceites, incluyendo hidrocarburos, tales como fueloil, aceite de pino, aceite de alquitrán de pino y queroseno, aceites polares, ácido cresílico, alcoholes tales como poliglicoles, p. ej. polipropilenglicoles con 3-7 unidades propoxi, 4-metil-2-pentanol y 2-etilhexanol, éteres tales como 1,1,3-trietoxibutano, ésteres y algunas aminas alcoxiladas como se describe, por ejemplo, en el documento WO 94/26419 mencionado anteriormente. Estos aditivos se pueden usar en el procedimiento en cantidades convencionales. Se usan adecuadamente en una cantidad de 10-1.000 gramos por tonelada métrica (Tm) de mena.

En un procedimiento de flotación por espuma de la presente invención, es posible añadir, además de los aditivos mencionados anteriormente, otros aditivos que son bien conocidos en la técnica de la flotación por espuma. Ejemplos de dichos aditivos son agentes de ajuste de pH, tales como carbonato de sodio e hidróxido de sodio, depresores tales como el almidón, quebracho, tanino, dextrina y goma guar, y polielectrolitos, tales como polifosfato y vidrio soluble que tienen un efecto dispersante, a menudo combinado con un efecto depresor. Otros aditivos convencionales son agentes formadores de espuma, tales como el metilisobutilcarbinol, trietoxibutano y óxido de polipropileno y sus alquil éteres. Como se ha indicado, estos agentes formadores de espuma también se pueden utilizar para eliminar los contaminantes hidrofóbicos de la mena, si están presentes.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Experimental General

Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares y/o los intervalos de peso molecular dados en los ejemplos en la sección experimental se determinaron mediante el siguiente método:

Para la separación se usó una columna de SEC (cromatografía por exclusión molecular). Esto significa que se usan partículas porosas para separar moléculas de diferentes tamaños y las moléculas con el mayor volumen de relleno (más estrictamente, radio hidrodinámico) tienen los tiempos de retención más cortos. Por lo tanto, en esencia, en un sistema SEC las moléculas mayores eluyen primero y las moléculas más pequeñas eluyen al final.

- 5 Las muestras se disolvieron en tetrahidrofurano y se inyectaron en un sistema GPC/SEC (cromatografía de permeación en gel/cromatografía por exclusión molecular) y a continuación las fracciones recogidas se analizaron por espectrometría de masas.

Descripción analítica para la determinación del peso molecular de los polímeros

- 10 La muestra se disolvió en tetrahidrofurano y se inyectó en un sistema de SEC con tres columnas para separar los diferentes homólogos. Cada pico se recogió como una fracción y se evaporó el disolvente. El residuo de cada fracción se disolvió en acetonitrilo/agua 95/5 que contenía ácido acético al 0,5% y se inyectó mediante infusión directa en el detector de EM por trampa de iones. Se determinaron los pesos moleculares para las diferentes fracciones.

Condiciones analíticas para la SEC

- 15 Precolumna: Phenogel 5 μ lineal 50 x 7,8 mm (Phenomenex)
- Columnas: Phenogel 5 μ 300 x 7,8 mm, tres columnas en serie con tamaños de poro de 500 Å, 100 Å y 50 Å (Phenomenex)
- Fase móvil: Tetrahidrofurano
- Caudal: 0,8 ml/min
- 20 Volumen de inyección: 100 μ l
- Detector: Índice de refracción

Condiciones analíticas para el espectrómetro de masas

- Infusión directa mediante una bomba de jeringa en la trampa iónica LCQDuo (ThermoFinnigan) con modo ESI positivo.
- 25 Intervalo de masas del barrido total: 150-2.000 m/z

Ejemplo 1 - Síntesis de Va

- Esterificación:* Se añadieron 153,11 g (0,42 moles) de una monoetanolamida de colza, 122,94 g (0,84 moles) de ácido adípico y 75,21 g (0,63 moles) de N-metildietanolamina a un matraz de fondo redondo provisto de un condensador, un termómetro, una camisa calefactora, una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. Se aumentó gradualmente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 170°C y se destiló el agua producida durante la reacción. La destilación se realizó a 154-171 °C; primero a presión atmosférica y a continuación se aplicó vacío y se continuó la destilación. El progreso de la reacción se evaluó mediante la determinación del valor ácido y por espectroscopía de RMN. Después de 14 horas a 175°C y 14 mbares, el valor ácido había disminuido hasta $\leq 0,2$ me/g y se detuvo la reacción.
- 30 *Cuaternización:* Se transfirieron 279,0 g (0,18 moles) de la poliesterpoliamina obtenida y 50,0 g de IPA al autoclave de cuaternización, donde se calentó a 60°C. A continuación, se añadieron 30,5 g (0,60 moles) de cloruro de metilo y se produjo una reacción exotérmica fuerte. A continuación, la mezcla de reacción se calentó adicionalmente a 86°C. Cuando la presión en el autoclave se mantuvo constante, la cantidad total de nitrógeno básico había caído a $\leq 0,09$ mmoles/g y el espectro de RMN de ^1H de la disolución del producto no presentaba ningún cambio, la reacción se detuvo. El producto final era un líquido viscoso homogéneo de color marrón oscuro.
- 40

Ejemplo 2 - Síntesis de VIa

- Esterificación:* Se añadieron 76,45 g (0,3902 moles) de Alfol 1216 (una mezcla de 1-dodecanol, 1-tetradecanol y 1-hexadecanol, disponible de Sasol Olefins and Surfactants), 115,3 g (0,7890 moles) de ácido adípico y 71,54 g (0,6003 moles) de metildietanolamina a un matraz de fondo redondo, provisto de un condensador, un termómetro, una camisa calefactora, una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. Se aumentó gradualmente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 160°C y se destiló el agua producida durante la reacción. La destilación del agua se inició a 154°C y continuó durante 1,5 horas a 164-175°C y presión atmosférica. Se aplicó vacío y se continuó la destilación durante 5 horas más. El progreso de la reacción se evaluó mediante la determinación del valor ácido y por espectroscopía de RMN de ^1H . Después de 5 horas a 172°C y 15 mbares, el valor ácido había disminuido hasta 0,22 me/g y se detuvo la reacción. Se obtuvieron 225 g del producto. El producto es viscoso cuando se enfría.
- 50

Usando el método de SEC/MS descrito anteriormente en el apartado de "Experimental general", el producto esterificado sin cuaternizar obtenido mediante el procedimiento anterior, mostró que > 67% de área consiste en moléculas con tres o más unidades monoméricas (producto precursor para el producto de fórmula (VIa) en el que $p \geq 3$). El intervalo de distribución es amplio y ninguna molécula individual suma un área > 15% del total de la mezcla de producto. Con moléculas de estructura muy similar analizadas con un detector del índice de refracción, el % de área se puede aproximar al % de peso. Esto significa que este producto es un polímero según la definición de polímero del REACH. Además, más del 90% del área de las especies producto tienen un peso molecular por encima de 700 y 67% del área tienen un peso molecular de 1.150 y superior.

Cuaternización: Se transfirieron 212,51 g (0,1786 moles) de la poliesterpoliamina obtenida, calentados hasta aproximadamente 30°C, y 53,4 g de IPA al autoclave de cuaternización, donde se calentó a 56°C. A continuación, se añadió un total de 27,3 g (3,05 moles) de cloruro de metilo en 2 porciones. La primera porción (20 g) durante un periodo de 6 minutos, y la porción restante (7,3 g) después de 2,5 horas. La mezcla de reacción se calentó a continuación a 74±2,0°C durante 8 horas después de las cuales el espectro de RMN de ^1H de la disolución del producto no mostró más cambios. A continuación se descargó el producto final del autoclave y se añadieron 23,96 g de IPA. El producto final era un líquido viscoso de color marrón oscuro que contenía 25,5% de IPA.

Ejemplo 3 - Síntesis de VIIa

Esterificación: Se añadieron 101,9 g (0,52 moles) de Alfol 1216, 154,3 g (1,04 moles) del anhídrido del ácido ftálico y 93,48 g (0,78 moles) de N-metildietanolamina a un matraz de fondo redondo provisto de un condensador, un termómetro, una camisa calefactora, una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. Se aumentó gradualmente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 165°C y se destiló el agua producida durante la reacción. La destilación se realizó a 165-171°C; primero a presión atmosférica y a continuación se aplicó vacío y se continuó la destilación. El progreso de la reacción se evaluó mediante la determinación del valor ácido y por espectroscopía de RMN. Después de 16 horas a 171°C y 24 mbares, el valor ácido había disminuido hasta $\leq 0,2$ me/g y se detuvo la reacción. El producto es muy viscoso cuando se enfría.

Cuaternización: 245,3 g (0,19 moles) de la poliesterpoliamina obtenida, calentados hasta aproximadamente 50°C, se mezclaron con 75,0 g de IPA y la mezcla resultante se transfirió al autoclave de cuaternización, donde se calentó hasta 60°C. A continuación, se añadieron 30 g (0,594 moles) de cloruro de metilo y se produjo una reacción exotérmica fuerte. A continuación, la mezcla de reacción se calentó adicionalmente a 85°C. Cuando la presión en el autoclave se mantuvo constante, la cantidad total de nitrógeno básico había caído a $\leq 0,04$ mmoles/g y el espectro de RMN de ^1H de la disolución del producto no presentaba ningún cambio, la reacción se detuvo. El producto final era un líquido viscoso de color marrón oscuro.

Ejemplo 4 - Síntesis de VIIa

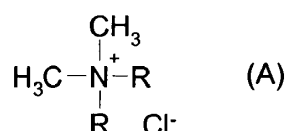
Esterificación: Se añadieron 2 moles de N-(alquilo de coco)-N-metiletanolamina, 4 moles de anhídrido del ácido ftálico, 3 moles de N-metildietanolamina y 0,24% (p/p) de catalizador (ácido metanosulfónico) a un matraz de fondo redondo provisto de un condensador, un termómetro, una camisa calefactora, una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. Se aumentó gradualmente la temperatura de la mezcla de reacción hasta 165°C y se destiló el agua producida durante la reacción. La destilación se realizó a 165-171°C; primero a presión atmosférica y a continuación se aplicó vacío y se continuó la destilación. El progreso de la reacción se evaluó por espectroscopía de RMN. Después de 16 horas a 171°C y 14 mbares, el espectro de RMN de ^1H de la disolución del producto mostró que todo el anhídrido ftálico había reaccionado y la reacción se detuvo. Como el producto es como un "caramelo" cuando se enfría, se añadió 24% (p/p) de IPA a la mezcla de reacción a 70°C.

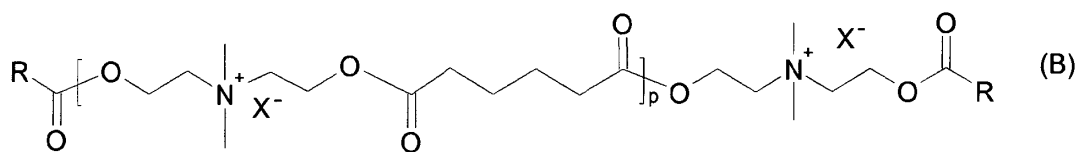
Cuaternización: A continuación la poliesterpoliamina obtenida se mezcló con 20% (p/p) de IPA y la mezcla resultante se transfirió al autoclave de cuaternización en el que se calentó a 60°C. A continuación, se añadieron 5 moles de cloruro de metilo y se produjo una reacción exotérmica fuerte. A continuación, la mezcla de reacción se calentó adicionalmente a 85°C. Cuando la presión en el autoclave se mantuvo constante, la cantidad total de nitrógeno básico había caído a 0,04 mmoles/g y el espectro de RMN de ^1H de la disolución del producto no presentaba ningún cambio, la reacción se detuvo. El producto final era un líquido de color marrón oscuro.

Ejemplo 5

Los productos de la tabla 1 se investigaron en ensayos de flotación.

Los productos de comparación A y B tenían la fórmula general siguiente:





Los productos según la invención tienen la misma notación para las estructuras generales que en la descripción.

Tabla 1

Producto	R	p (medio)	Estado
Aa	Alquilo de coco	N/D	Comparación
Ba	Oleilo	3	Comparación
Va	Alquilo de colza	3	Invencción
Vla	Alquilo C12-16 lineal	3	Invencción
Vlla	Alquilo C12-16 lineal	3	Invencción
Vllb	Alquilo C14/C15 (80% lineal)*	3	Invencción
Vllla	Alquilo de coco	3	Invencción
IXa**	N/D	N/D	Co-colector

* De Neodol 45, disponible comercialmente de Shell Chemicals

** Amina de sebo + 15OE (Berol 392, disponible comercialmente de Akzo Nobel)

- 5 Todos los grupos X^- son Cl^- para los compuestos de la tabla 1.

Descripción general de los ensayos de flotación

Muestra de mena:

En todos los ensayos de flotación se usó una muestra de mena de calcita, previamente triturada hasta 80% < 125 μm . La mena bruta contenía 3,5% de minerales de silicato (cuarzo, feldespato, anfíbol y piroxeno).

10 Ensayos de flotación

Los ensayos de flotación se realizaron en una máquina de flotación en lotes de laboratorio con una celda de 1,5 litros. Se añadieron a la celda 0,5 kg de muestra de la mena, se añadió agua corriente hasta un volumen de 1,4 litros y se usó agitación a 900 rpm. Los ensayos se realizaron a un pH de 8,5 (natural) y a temperatura ambiente que fue de aproximadamente 20°C.

- 15 Después de la adición del colector hasta una cantidad de 200 g de colector por tonelada métrica (g/Tm) de muestra de mena y acondicionar durante un minuto, se inició el flujo de aire y se retiró la espuma durante dos minutos y se recogió en un bol de acero inoxidable. A continuación se añadieron otros 100 g/Tm de colector y después de un minuto de acondicionamiento, se recogió un segundo producto espumado durante dos minutos, representando el punto de ensayo para la dosis total de 300 g/Tm. Después de acondicionamiento con 100 g/Tm adicionales de colector, se recogió una tercera espuma de la misma forma, representando el punto de ensayo para una dosis total de 400 g/Tm.

Los productos espumados y el producto restante en la celda se secaron, se pesaron y se analizó el contenido en minerales de silicato definido como insoluble en ácido clorhídrico al 25%.

- 25 Se calculó entonces el contenido de insoluble en medio ácido restante en el producto de la celda después de la primera, segunda y tercera etapas de flotación. Los resultados se recogen en la tabla 2.

El factor de selectividad se define como la relación entre el porcentaje en peso de "insoluble en medio ácido" total distribuido en la espuma y el porcentaje en peso de calcita distribuido en la espuma (100 - recuperación de calcita). Este debería ser tan alto como sea posible.

Tabla 2

Número de ensayo	Producto colector	Dosis total, g/Tm	Insoluble en medio ácido restante en la celda, %	Insoluble en medio ácido distribuido en la espuma, %	Recuperación de calcita, %	Factor de selectividad
NHM-21007 <i>Comparación</i>	Aa	200	0,69	80,91	98,50	53,9
		300	0,09	97,69	95,88	23,7
		400	0,03	99,26	91,73	12,0
NHM-21009 <i>Comparación</i>	Ba	200	0,31	92,36	92,62	12,5
		300	0,14	96,76	85,17	6,5
		400	0,09	98,11	78,59	4,6
NHM-21002*	Va	300	1,36	61,90	98,56	43,0
NHM-21005		400	0,35	89,95	97,95	43,9
NHM-21012	VIa	200	0,35	90,36	97,85	42,0
		300	0,11	97,20	92,94	13,8
		400	0,06	98,44	88,20	8,3
NHM-21008	VIIa	200	0,57	84,53	98,17	46,2
		300	0,11	97,20	95,23	20,4
		400	0,04	98,88	92,27	12,8
NHM-21022	VIIb	200	1,51	56,22	99,39	91,7
		300	0,4	88,61	98,44	56,9
		400	0,19	94,55	97,58	39,1
NHM-21023	80% VIIb 20% IXa	200	0,56	84,61	97,82	38,8
		300	0,10	97,33	95,99	24,2
		400	0,04	98,96	93,96	16,4
NHM-21018	VIIIa	200	0,35	90,99	95,06	18,4
		300	0,07	98,40	90,65	10,5
		400	0,03	99,26	87,48	7,9

* El ensayo NHM-21002 se detuvo después de recoger la espuma para una dosis total de colector de 300 g/Tm.

Ejemplo 6 - Ensayos de estabilidad hidrolítica

Para estudiar el efecto de la hidrólisis sobre la eficacia del colector, se aplicó un acondicionamiento prolongado a pH 10 y a una temperatura de 30°C antes de la flotación según el ejemplo 5. La dosis del colector fue de 600 g/Tm. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3

Tiempo de acondicionamiento a pH 10 y 30°C	Colector Ba (Comparativo)		Colector VIIa	
	Insoluble en medio ácido restante en la celda	Recuperación de calcita	Insoluble en medio ácido restante en la celda	Recuperación de calcita
minutos	%	%	%	%
2,5	0,27	93,61	0,13	93,82
5	0,70	96,52	0,43	97,14
10	1,84	97,02	0,59	97,74

Medida de las tasas de hidrólisis relativas

5 La resistencia frente a la hidrólisis de tres diferentes productos de éster cuaternario polimérico se analizó en disolución acuosa a pH 10. Durante la hidrólisis se evaluaron dos diferentes parámetros; la cantidad de NaOH consumida para neutralizar el ácido formado durante la hidrólisis y el cambio en la actividad catiónica. La cantidad de NaOH consumido es directamente proporcional a la cantidad de ácido liberado durante la hidrólisis. Como los productos son tensioactivos cargados antes de la hidrólisis y cargados pero ya no tensioactivos después de la hidrólisis, la pérdida de actividad catiónica ha sido también medida.

10 Procedimiento para la hidrólisis de los productos de éster cuaternario polimérico.

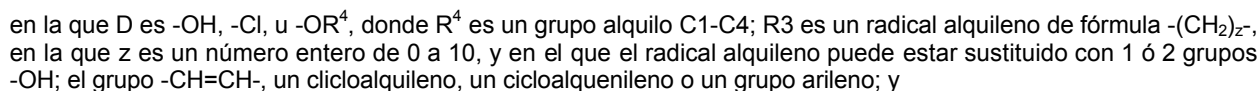
Se disolvieron 0,3-0,4 g del producto respectivo en 100 ml de agua destilada. A continuación se añadió una disolución acuosa de NaOH 0,02M para ajustar el pH de la disolución a 9,5 lo que se consideró el punto inicial del experimento de hidrólisis (tiempo = 0 min). A continuación se aumentó el pH a 10,0 y se mantuvo constante durante 1 hora mediante la adición posterior de la disolución de NaOH. El valor de pH = 9,5 se tomó como el punto inicial ya que el pH varió en el intervalo de 9,5 a 10,0 bastante lentamente debido a que ya se había iniciado la hidrólisis y la neutralización del ácido liberado. En todos los experimentos, se alcanzó el pH 10,0 1-2 min después del inicio del experimento. La cantidad de NaOH consumido se midió después de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 45 y 60 min.

20 Se tomaron muestras de cinco ml a 2, 5, 10, 30 y 60 min después del inicio de la hidrólisis para la evaluación de la actividad catiónica. Con el fin de medir la actividad catiónica, la muestra de 5 ml se mezcló con 5 ml de disolución tampón de citrato de sodio de pH = 2, 10 ml de laurilsulfato de sodio 0,004M y 5 ml de cloroformo. La titulación de la emulsión se realizó con un equipo de titulación Metrohm (potenciógrafo Metrohm E-536, fotómetro Metrohm E-616 y dosificador Metrohm E-535, con agitador E-649) con cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio 0,004M (Hellsten M, "Titration of anionic surfactants with cationic. Instrumental method for the end point determination". *Chimie physique et applications pratiques des agents de surface*. Vol. I págs. 292-298. Ediciones Unidas, S A, Barcelona). La pérdida de actividad catiónica es la diferencia entre la actividad catiónica inicial (antes de la hidrólisis) y la actividad catiónica medida en un tiempo determinado.

30 Como se muestra en la figura 1, el producto de éster cuaternario polimérico basado en ácido ftálico (VIIa) después de 10 min de hidrólisis tiene un 90% de actividad catiónica restante, sin embargo los otros dos productos de éster cuaternario polimérico basados en el ácido adípico (VIa y Ba) han perdido 40-50% de la actividad catiónica ya después de 10 min. De los dos productos de éster cuaternario polimérico basados en el ácido adípico, el producto según la invención (VIa) conserva más actividad catiónica que el producto comparativo (Ba). La misma tendencia se observa en la figura 2. El producto de éster cuaternario polimérico basado en el ácido ftálico (VIIa) presenta una tasa de consumo de NaOH menor en comparación con los productos basados en el ácido adípico, y de los productos basados en ácido adípico, el que es según la invención (VIa) tiene una tasa de consumo de NaOH menor que el producto comparativo (Ba).

$$R^1-Y-\left[AO\right]_n-H \quad (I)$$

un ácido dicarboxílico o uno de sus derivados que tiene la fórmula (IIa) o (IIb):


$$\text{R}^5-\text{N} \begin{cases} \text{AO} \end{cases}_x \text{H} \quad (\text{III})$$

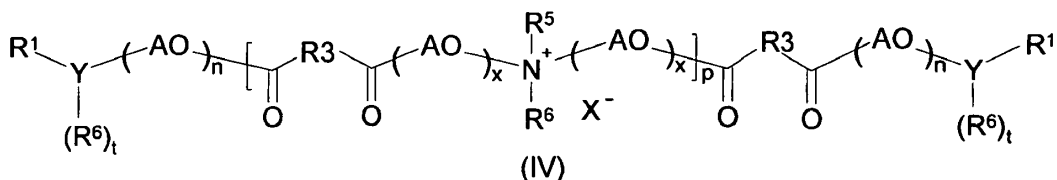
seguido de la reacción con un agente alquilante R^6X , donde R^6 es un grupo hidrocarbilo y X^- es un anión obtenido a partir del agente alquilante R^6X ; o

(IIa) o (IIb); y

un compuesto obtenido por la cuaternización parcial o total de la alcanolamina (III);

como colector en un procedimiento de flotación por espuma.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que el producto de condensación comprende un compuesto de la fórmula:



en la que R^1 , Y, AO, n, R³, x y R⁵ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1; t es 0 cuando Y es O o C(=O)NH, y t es 1 cuando Y es NZ; R⁶ es un grupo hidrocarbilo y X⁻ es un anión obtenido a partir del agente alquilante R⁶X; y p es un número en el intervalo de 1-15.

3. Uso según la reivindicación 2, en el que más de 50% en peso de las moléculas tiene un valor de $p \geq 3$.

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la flotación inversa por espuma de menas que contienen silicatos.

5. Uso según la reivindicación 4, en el que las menas contienen carbonato de calcio o minerales ferruginosos.

6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que Y es O y $n = 0$.

7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que Y es NZ y n es 1.

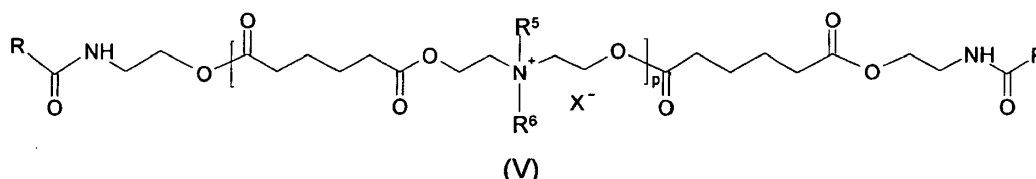
8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R3 es arileno.

5 9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho ácido dicarboxílico o uno de sus derivados que tiene la fórmula (IIa) o (IIb) se elige entre el grupo que consiste en ácido tetrahidrofáltico, el cloruro de ácido, el metil éster o etil éster del ácido tetrahidrofáltico y el anhídrido cíclico del ácido tetrahidrofáltico.

10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que R3 es un radical alquileo de fórmula $-(CH_2)_z$ en la que z es un número entero de 2 a 4.

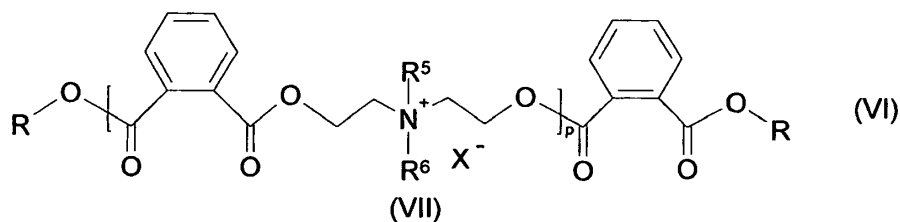
11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que R⁵ es CH₃, AO es etilenoxi y x = 1.

12. Uso según la reivindicación 1, en el que el producto de condensación tiene la estructura:



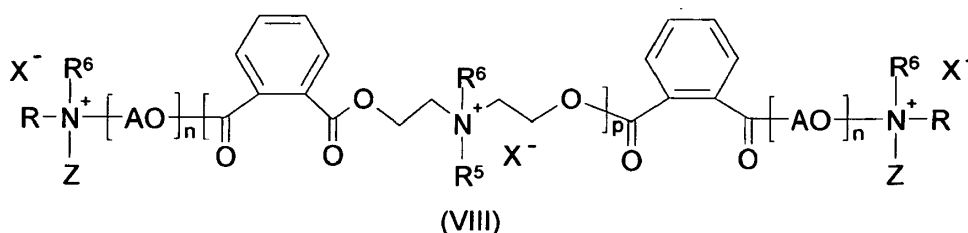
10 en la que R es un grupo acilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, p es de media ≥ 3 , R⁵ es un grupo alquilo C1-C3, R⁶ es un grupo hidrocarbilo C1-C4 y X = Cl, Br, CH₃OSO₃ o CH₃OCO₂.

13. Uso según la reivindicación 1, en el que el producto de condensación tiene la estructura:



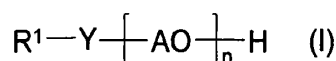
15 en la que R es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, p es de media ≥ 3 , R⁵ es un grupo alquilo C1-C3, R⁶ es un grupo hidrocarbilo C1-C4 y X = Cl, Br, CH₃OSO₃ o CH₃OCO₂.

14. Uso según la reivindicación 1, en el que el producto de condensación tiene la estructura:



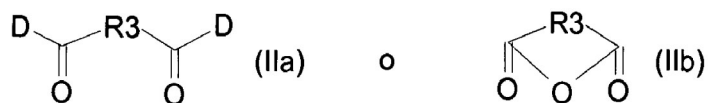
20 en la que R es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que tiene de 8 a 24 átomos de carbono, AO es un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4 átomos de carbono, n es un número entre 1 y 20, Z es un grupo R² en el que R² es un grupo alquilo C1-C4 o el grupo bencilo, p es de media ≥ 3 , R⁵ es un grupo alquilo C1-C3, R⁶ es un grupo hidrocarbilo C1-C4 y X = Cl, Br, CH₃OSO₃ o CH₃OCO₂.

25 15. Un producto que se puede obtener por la condensación, en una o en varias etapas, de un compuesto que tiene la fórmula:



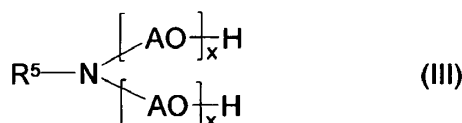
30 en la que R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 7-24 átomos de carbono, que puede ser ramificado o lineal, saturado o insaturado, AO es un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4 átomos de carbono, n es un número entre 0 y 20, e Y es O, C(=O)NH o NZ, donde Z es un grupo R² en el que R² es un grupo alquilo C1-C4 o el grupo bencilo, con la condición de que cuando Y es NZ o C(=O)NH, entonces n es ≥ 1 ;

un ácido dicarboxílico o uno de sus derivados que tiene la fórmula (IIa) o (IIb):



en la que D es -OH, -Cl, u -OR⁴, donde R⁴ es un grupo alquilo C1-C4; y R³ es un radical alquileo de fórmula -(CH₂)_z, en la que z es un número entero de 0 a 10, y en el que el radical alquileo puede estar sustituido con 1 ó 2 grupos -OH; el grupo -CH=CH-, un cicloalquileo, un cicloalquilenilo o un grupo arileno; con la condición de que cuando Y es O entonces IIa se elige entre el grupo que consiste en ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico y el cloruro de ácido, el metil éster o etil éster del ácido ftálico o del ácido tetrahidroftálico y IIb es el anhídrido cíclico del ácido ftálico o del ácido tetrahidroftálico; y

una alcanolamina que tiene la fórmula (III):



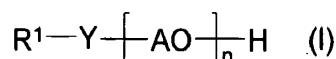
en la que cada x es independientemente un número entre 1 y 5 y $\sum x$ es de media un número entre 2 y 10, AO es un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4 átomos de carbono, y R⁵ es un grupo alquilo C1-C3; seguido de la reacción con un agente alquilante elegido entre el grupo que consiste en cloruro de metilo, bromuro de metilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo o cloruro de bencilo; o

un producto que se puede obtener por la condensación del compuesto (I) o de un compuesto obtenido por la cuaternización parcial o total de (I);

(IIa) o (IIb); y

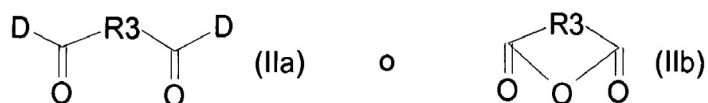
un compuesto obtenido por la cuaternización parcial o total de la alcanolamina (III).

16. Un método para obtener los productos definidos en la reivindicación 15 que comprende las etapas de hacer reaccionar, en una o varias etapas, un compuesto que tiene la estructura:



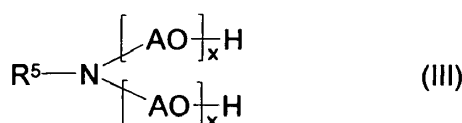
en la que R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 7-24 átomos de carbono, que puede ser ramificado o lineal, saturado o insaturado, AO es un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4 átomos de carbono, n es un número entre 0 y 20, e Y es O, C(=O)NH o NZ, donde Z es un grupo R² en el que R² es un grupo alquilo C1-C3 o el grupo bencilo, con la condición de que cuando Y es NZ o C(=O)NH, entonces n es ≥ 1 ;

un ácido dicarboxílico o uno de sus derivados que tiene la fórmula (IIa) o (IIb):



en la que D es -OH, -Cl, u -OR⁴, donde R⁴ es un grupo alquilo C1-C4; y R³ es un radical alquileo de fórmula -(CH₂)_z, en la que z es un número entero de 0 a 10, y en el que el radical alquileo puede estar sustituido con 1 ó 2 grupos -OH; el grupo -CH=CH-, un cicloalquileo, un cicloalquilenilo o un grupo arileno; con la condición de que cuando Y es O entonces IIa se elige entre el grupo que consiste en ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico y el cloruro de ácido, el metil éster o etil éster del ácido ftálico o del ácido tetrahidroftálico y IIb es el anhídrido cíclico del ácido ftálico o del ácido tetrahidroftálico; y

una alcanolamina que tiene la fórmula (III):



en la que cada x es independientemente un número entre 1 y 5 y $\sum x$ es de media un número entre 2 y 10, AO es un grupo alquilenoxi que tiene de 2-4 átomos de carbono, y R^5 es un grupo alquilo C1-C3; para obtener un producto de la reacción de condensación entre los componentes (I), (IIa) o (IIb), y (III);

5 seguido de la etapa de añadir un agente alquilante al producto obtenido a partir de la reacción de condensación en la etapa descrita anteriormente; o

hacer reaccionar el compuesto (I) o un compuesto obtenido mediante la cuaternización parcial o total de (I);

(IIa) o (IIb); y

un compuesto obtenido por la cuaternización parcial o total de la alcanolamina (III).

Fig 1

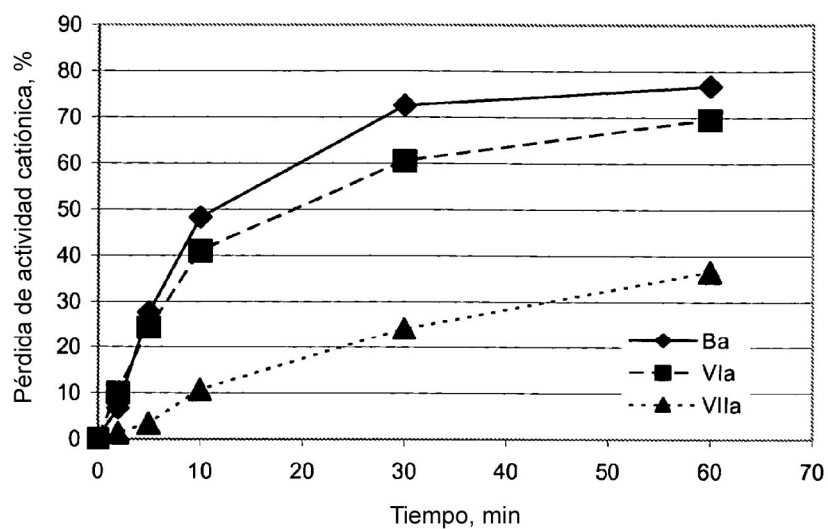


Fig 2

