

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 856**

51 Int. Cl.:

C07C 219/06 (2006.01)

C11D 1/62 (2006.01)

C07D 219/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2014 PCT/EP2014/077669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2014 E 14811922 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3083553**

54 Título: **Colectores de compuestos de poliésteres de amonio policuaternario para la flotación inversa por espuma de silicatos de menas no sulfídicas**

30 Prioridad:

18.12.2013 EP 13198074

18.12.2013 EP 13198086

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

30.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SMOLKO-SCHVARZMAYR, NATALIJA y
KLINGBERG, ANDERS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 651 856 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).

DESCRIPCIÓN

Colectores de compuestos de poliésteres de amonio policuaternario para la flotación inversa por espuma de silicatos de menas no sulfídicas

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos de poliésteres de amonio policuaternario que se pueden usar en diversas aplicaciones, p.ej., como inhibidores de corrosión, acondicionadores textiles, ingredientes en productos del cuidado personal, y como colectores en el procesamiento de minerales. El nuevo compuesto se puede obtener haciendo reaccionar alcanolaminas con una mezcla de polialcoholes, ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos seguido de la cuaternización de los ésteres resultantes de una manera conocida.

10 Antecedentes técnicos de la invención

Durante la última década, los compuestos de poliésteres de amonio policuaternario se volvieron muy atractivos para diversas aplicaciones debido a su buen comportamiento y excelentes características ambientales.

15 El documento EP 0 980 352 B1 se refiere a compuestos obtenidos por la reacción de trietanolamina con ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos, y/o los correspondientes compuestos cuaternizados de los mismos, y también a composiciones suavizantes de textiles que contienen estos compuestos.

En los documentos WO 2012/028542, WO 2012/089649 y WO 2011/000895 se han descrito una serie de compuestos de poliésteres de amonio policuaternario diferentes para usar dentro del campo de los inhibidores de corrosión.

20 El documento EP 1 136 471 A1 se refiere a productos basados en la esterificación de alcanolaminas, opcionalmente alcoxiladas, ácidos dicarboxílicos y alcoholes grasos, opcionalmente alcoxilados, y esterquats obtenibles a partir de los mismos. Los productos se pueden utilizar en tratamientos para suavizar y acondicionar textiles, papel y cabello.

25 El documento EP 0 770 595 A1 se refiere a esterquats obtenidos haciendo reaccionar trietanolamina con una mezcla de ácidos grasos, ácidos dicarboxílicos y sorbitol, opcionalmente etoxilando el éster, y cuaternizando el producto. Estos esterquats se usan en la preparación de agentes tensioactivos, especialmente para el cabello y el cuidado personal.

30 El documento WO 2011/147855 describe el procedimiento de flotación de carbonato de calcio que contiene silicatos como impureza, utilizando como colectores compuestos de éster cuaternario, que pueden obtenerse 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 un derivado del mismo y una alcanolamina, donde el producto de condensación ha sido cuaternizado por un agente alquilante adecuado.

El documento EP 1 949 963 B1 se refiere a la flotación de minerales y menas no sulfídicas donde se usan como colectores los esterquats poliméricos, obtenidos por reacción de alcanolaminas, ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos y cuaternizando los ésteres resultantes..

35 Sin embargo, aún existe la necesidad de una variedad más amplia de nuevos compuestos, respetuosos con el medio ambiente, de poliéster de amonio policuaternario, basados en materias primas renovables y fáciles de fabricar.

Sumario de la invención

40 Un objeto de la presente invención es proporcionar compuestos, respetuosos con el medio ambiente, de poliéster de amonio policuaternario, que se basan en materias primas renovables y que se fabrican fácilmente, y donde dichos compuestos tienen propiedades mejoradas en una serie de aplicaciones.

Sorprendentemente se descubrió que un compuesto de poliéster de amonio policuaternario puede obtenerse por un procedimiento que incluye las siguientes etapas:

45 1) reacción de una mezcla que comprende al menos una alcanolamina, al menos un ácido monocarboxílico, al menos un ácido dicarboxílico y al menos un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, para formar un poliéster, y
2) cuaternización del poliéster resultante mediante un agente alquilante adecuado;
al menos cumple en parte con las necesidades anteriores.

50 Sorprendentemente, hemos encontrado que en la flotación de menas no sulfídicas que contienen silicatos como impureza, se puede lograr un rendimiento muy alto y una gran selectividad (bajo contenido de materia insoluble en ácido) si el procedimiento de flotación inversa por espuma comprende el uso de los compuestos de poliéster de amonio policuaternario mencionados anteriormente, que pueden obtenerse por condensación de un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, preferiblemente glicerol, un ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un ácido graso y una alcanolamina, y donde el producto de condensación ha sido cuaternizado por un adecuado agente alquilante.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es el cromatograma de la SEC (cromatografía de exclusión por tamaño) del Ejemplo 1.

Descripción detallada de la invención

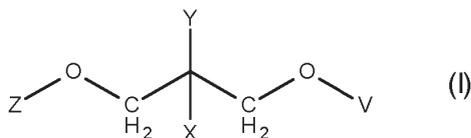
5 Un primer aspecto de la invención se refiere a polímeros específicos que pueden obtenerse a partir de la condensación de al menos un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, preferiblemente glicerol, opcionalmente alcoxilado, y al menos una alcanolamina, opcionalmente alcoxilada, con al menos un ácido dicarboxílico y al menos un ácido graso, seguido de la cuaternización del producto obtenido por la condensación, y en un segundo aspecto la presente invención se refiere a un procedimiento para obtener estos polímeros.

10 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a la utilización de los productos antes mencionados como colectores de flotación, especialmente para la flotación inversa por espuma de menas no sulfídicas que contienen silicatos como impurezas, tal como las menas que contienen calcita, fosfato o minerales ferruginosos, y en particular para la flotación inversa por espuma de apatita.

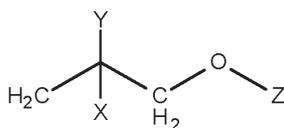
Un cuarto aspecto se refiere a un procedimiento para la flotación inversa por espuma de apatita en presencia de estos productos.

15 El compuesto de poliéster de amonio policuaternario que contiene un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo como un bloque de construcción según la presente invención es un nuevo compuesto.

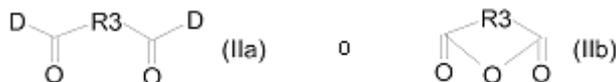
La presente invención se refiere así al procedimiento de fabricación del nuevo compuesto de poliéster de amonio policuaternario y al uso del producto, así como del propio producto, donde el producto se puede obtener por condensación de al menos un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo o el producto alcoxilado del mismo que tiene la fórmula



20 donde Z= -(CH₂CH(CH₃)O)_{m1}(CH₂CH₂O)_o(CH₂CH(CH₃)O)_{m2}T, donde T es H, m₁ y m₂ son, de forma independiente, un número de 0-4, preferiblemente m₁ y/o m₂ son 0, y o es 0 o un número desde 1, preferiblemente desde 2, hasta 10, preferiblemente hasta 5; preferiblemente la suma de todas las o es 0; Y= -CH₂OZ, -CH₂CH₃ u -OZ; X= H o CH₂OZ; y V= Z o

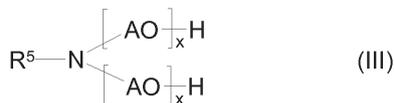


al menos un ácido dicarboxílico o un derivado del mismo que tiene la fórmula (IIa) o (IIb)



30 donde D es -OH, -Cl o -OR⁴, donde R⁴ es un grupo alquilo C1-C4; R3 es un enlace, un radical alquilenos de fórmula -(CH₂)_z, en el que z es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 4, y lo más preferiblemente 2, y en el que el radical alquilenos puede estar sustituido con 1 o 2 grupos -OH; el grupo -CH=CH-, un cicloalquilenos, un cicloalquilenos o un grupo arilenos;

al menos una alcanolamina que tiene la fórmula (III)



35

en donde cada x es, de forma independiente, un número entre 1 y 5, y la suma de todas las x, de media, es un número entre 2 y 10, AO es un grupo alquilenoxi que tiene 2-4 átomos de carbono, R⁵ es un grupo alquilo C1-C4, preferiblemente C1-C3, y lo más preferiblemente un grupo metilo, o el grupo [AO]_xH; y

al menos un ácido graso que tiene la formula

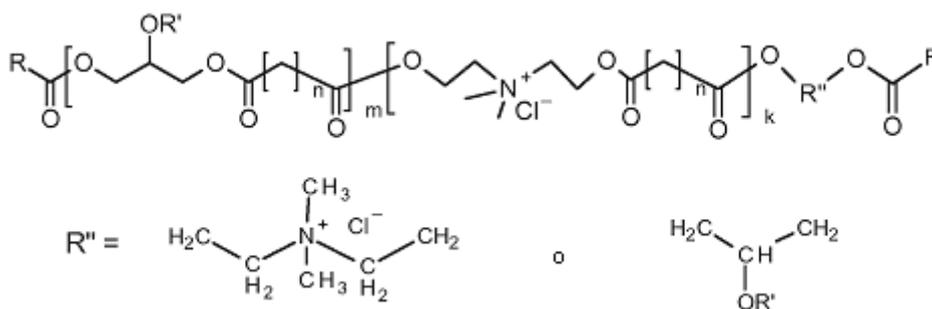
5 R(C=O)OH (IV)

donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 7 a 23, preferiblemente de 11 a 21, átomos de carbono, opcionalmente sustituidos; seguido por reacción con un agente alquilante, de forma adecuada un haluro de alquilo C1-C4, preferiblemente cloruro de metilo o sulfato de dimetilo; como un colector en un procedimiento de flotación inversa por espuma en menas no sulfídicas que contienen silicato como impureza.

10 Durante la reacción de condensación, en la mezcla de reacción no está presente ningún alcohol que tenga la fórmula general R¹OH, donde R¹ es un grupo alquilo o alqueno C₂-C₂₂, ni ningún alcoxilato del mismo. .

En una realización, el poliol es un compuesto de fórmula (I), donde Y es -O(CH₂CH(CH₃)O)_{m1}(CH₂CH₂O)_o(CH₂CH(CH₃)O)_{m2}T, X es H, T es H, y V y Z son ambos -(CH₂CH(CH₃)O)_{m1}(CH₂CH₂O)_o(CH₂CH(CH₃)O)_{m2}T. Este poliol es glicerol o glicerol alcoxilado. Los valores de m1, m2 y o son los mismos que los de antes, y preferiblemente todos son 0.

Para la realización anterior donde m1, m2 y o son todos 0, y donde la alcanolamina de fórmula (III) es metil-dietanolamina y la cuaternización se ha realizado con cloruro de metilo, el polímero puede tener, por ejemplo, la fórmula



20 donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 7 a 23, preferiblemente de 11 a 21, átomos de carbono, opcionalmente sustituidos; y R' es H o R(C=O); y n es un número entero de 0-10. El valor medio de k y m dependerá de las relaciones molares de los compuestos apropiados (I), (IIa) o (IIb), (III) y (IV) en la mezcla de reacción, así como en las condiciones de reacción, oscilando los valores de m de forma adecuada entre 1 y 3, y oscilando los valores de k de forma adecuada entre 2 y 7.

25 La fórmula anterior muestra un bloque que contiene glicerol esterificado y diácido, y un bloque que contiene alcanolamina esterificada y diácido. Las "unidades de bloque" que consisten en un glicerol esterificado con un diácido pueden, por supuesto, distribuirse aleatoriamente con las "unidades de bloque" que consisten en una alcanolamina esterificada con un diácido. Los ácidos grasos se han esterificado con un grupo OH primario de una unidad de glicerol o de una unidad de alcanolamina, y así aparecen al final de las cadenas, o se han esterificado con un grupo hidroxilo secundario de una o varias de las unidades de glicerol. Así, habrá grupos hidrófobos distribuidos a lo largo de la cadena así como en los extremos de la cadena.

30 Dado que hay al menos 4 diferentes tipos de unidades monoméricas que se originan a partir de los compuestos I, II, III y IV, cualquier intento de describir el producto de la invención con una fórmula molecular escrita debe, por necesidad, dar como resultado solo un tipo de molécula media, basada en las cantidades de los materiales de partida. El producto real consistirá en un gran número de moléculas diferentes. Incluso las moléculas con los mismos tipos de unidades podrían tener las unidades conectadas en diferente orden, y contener diferentes cantidades de ellas. Así, la fórmula anterior solo debería considerarse como un ejemplo de cómo se pueden conectar las unidades, y el producto se describe mejor mediante el procedimiento para hacerlo, como se describe en el procedimiento de fabricación anterior.

40 Un procedimiento adecuado para la preparación de los compuestos de poliéster de amonio policuaternario objeto de la presente invención comprende las etapas de mezclar un compuesto de fórmula (I), como el definido anteriormente, con un compuesto de fórmula (IIa) o (IIb), como los definidos anteriormente, un compuesto de fórmula (III), como el definido anteriormente, y una parte de un compuesto de fórmula (IV), efectuar una reacción de condensación por esterificación entre los compuestos en la mezcla, añadir el resto del compuesto de fórmula (IV) y seguir esterificando el producto en la mezcla de reacción, añadir un agente alquilante al producto de la reacción de condensación y efectuar una reacción de cuaternización del producto de condensación.

Las reacciones de condensación por esterificación que tienen lugar entre los compuestos (I), (IIa) o (IIb), (III) y (IV) son bien conocidas *per se* en la técnica. Las reacciones pueden ser realizadas con un catalizador de esterificación, como un ácido de Brönstedt o de Lewis, por ejemplo ácido metansulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido cítrico o BF_3 , o sin ningún catalizador. Cuando se usa un derivado de ácido dicarboxílico de fórmula (IIa), en donde D es $\text{O}-\text{R}^4$, la reacción es una transesterificación, que alternativamente podría realizarse en presencia de un catalizador alcalino. También podrían usarse otras técnicas convencionales conocidas por los expertos en la técnica a partir de otros derivados de los ácidos dicarboxílicos, tales como sus anhídridos o sus cloruros de ácido.

Como también sería evidente para una persona experta en la técnica, la esterificación, como alternativa, podría realizarse en más de una etapa, p.ej., condensando primero el derivado de ácido dicarboxílico (IIa) o (IIb) con la alcanolamina (III), y añadiendo después el compuesto (I) en una etapa siguiente, seguido de la adición de (IV). Las reacciones podrían tener lugar con o sin la adición de disolventes. Si hay disolventes presentes durante la reacción, los disolventes deberían ser inertes frente a la esterificación, p.ej., tolueno o xileno.

La reacción de condensación por esterificación entre los componentes (I), (IIa) o (IIb), (III) y (IV) se efectúa, de forma adecuada calentando la mezcla a una temperatura, de forma adecuada entre 120 y 220 °C durante un período de entre 2 y 20 horas, opcionalmente a una presión reducida de entre 0,5 y 20 kPa.

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

Poliolos adecuados que tienen 3-4 grupos hidroxilo incluyen pentaeritrol, glicerol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, eritrol y treitol.

El compuesto (I) y (III) pueden estar independientemente alcoxilados. Las reacciones de alcoxilación son bien conocidas *per se* en la técnica. En general, 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 poliol y/o la alcanolamina, los diferentes óxidos de alquileo pueden añadirse en bloques en cualquier orden, o pueden añadirse aleatoriamente. La alcoxilación se puede realizar mediante cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica usando, p.ej., un catalizador alcalino, tal como KOH, o un catalizador ácido.

El derivado de ácido dicarboxílico de fórmula general (IIa) o (IIb) podría 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. Ejemplos ilustrativos de derivados del ácido dicarboxílico incluyen 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 ésteres de metilo o etilo, y sus correspondientes anhídridos cíclicos.

El grupo hidrocarbilo del ácido graso que tiene la fórmula (IV) puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado. Cuando están sustituidos, los sustituyentes son normalmente uno o más grupos hidroxilo. El ácido graso puede ser, de forma adecuada, ácido graso de aceite de resina, ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido graso de soja, ácido graso de colza, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido α -linolénico, ácido araquidónico, ácido erúxico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico y mezclas de los mismos. Un ejemplo de un ácido graso que está sustituido es el ácido ricinoleico, que está sustituido con un grupo hidroxilo en la posición 12. Los ácidos grasos más preferidos son los insaturados.

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

También, la cuaternización es un tipo de reacción que es bien conocida en la técnica. En la etapa de cuaternización, los agentes alquilantes se seleccionan, de forma adecuada, del 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 preferidos cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, carbonato de dimetilo o cloruro de bencilo, y el cloruro de metilo el más preferido. Principalmente, siguiendo una ruta de síntesis alternativa, la cuaternización de la alcanolamina podría realizarse como una primera etapa, que sería seguida después por una reacción de esterificación entre (I), (IIa) o (IIb), (IV) y el cuaternizado (III). La reacción de cuaternización se realiza normalmente en agua o en un disolvente, tal como isopropanol (IPA) o etanol, o en mezclas de los mismos, siendo el IPA el disolvente más preferido.

La temperatura de reacción de la reacción de cuaternización está, de forma adecuada, en el intervalo de 20 a

100 °C, preferiblemente al menos 40, lo más preferiblemente al menos 50 y lo más preferiblemente al menos 55 °C, y preferiblemente como máximo 90 °C. El calentamiento se detiene, preferiblemente, cuando la cantidad de nitrógeno básico es $\leq 0,1$ mmol/g, medida por titulación con ácido perclórico 0,1 M en ácido acético glacial.

- 5 En una reacción típica, se usan las siguientes cantidades de los diferentes compuestos. Por 3 moles de alcanolamina que tiene la fórmula (III), se añaden, de forma adecuada, 2-3,5 moles de ácido graso que tiene la fórmula (IV), 1-2 moles de poliol que tiene la fórmula (I) y 3-4 moles de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo que tiene fórmula (IIa) o (IIb).

- 10 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la flotación inversa por espuma de menas no sulfídicas que contienen silicato como impureza, especialmente menas de fosfato en la recuperación de minerales de apatita, en cuyo procedimiento el compuesto o composición descrito anteriormente se usa como colector. En el contexto de la presente invención, el término "mena no sulfídica" significa menas donde el mineral valioso no está en forma de sulfuro, e incluye cualquier mena que se clasifique convencionalmente como no sulfídica, entre otras barita, calamina, calcita, magnesita, casiterita, carbón, feldespato, fluorita, arena de vidrio, grafito, óxidos de metales pesados, menas de hierro, arcilla de caolín, fosfato, potasa, pirocloro, scheelita y talco.

- 15 Por ejemplo, al usar el colector definido en el presente documento en la flotación inversa por espuma de una mena de fosfato, es posible lograr una excelente recuperación de apatita mientras se mantienen en un nivel muy bajo los minerales de silicato insoluble en ácido.

- 20 La cantidad eficaz del colector de la presente invención dependerá de la cantidad de impurezas presentes en la mena de fosfato reducido a pulpa y del efecto de separación deseado, pero en general estará en el intervalo de 100 a 2.000 g/t de mena seca, preferiblemente en el intervalo de 200 a 1.500.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere a una pasta que comprende mena de fosfato triturada y molida, un reactivo colector de mineral como el definido en el presente documento, y opcionalmente un depresor y auxiliares de flotación adicionales.

Depresores adecuados pueden ser, p. ej., ácido fosfórico, un polisacárido, almidón alcalinizado, o dextrina.

- 25 Otros auxiliares de flotación que pueden estar presentes en el procedimiento de flotación por espuma son aceites diluyentes y espumadores/reguladores de espuma, tales como el aceite de pino, MIBC (metilisobutilcarbinol) y alcoholes tales como hexanol y etoxilados/propoxilados de alcoholes.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

- 30 Ejemplo 1

Síntesis del colector

- 35 Esterificación: 42,5 g (0,15 mol) de ácido graso de aceite de resina, 107,2 g (0,9 mol) de metildietanolamina, 55,2 g (0,6 mol) de glicerol y 175,3 g (1,2 mol) de ácido adípico se cargaron en un matraz de fondo redondo equipado con un condensador, una manta calefactora, un agitador y una entrada de nitrógeno. La temperatura de la mezcla de reacción se incrementó gradualmente durante 1 h hasta 165 °C, luego se aplicó vacío (9,9 kPa) y el agua de la reacción se retiró por destilación. Luego, la presión en el matraz se disminuyó gradualmente hasta 50 mbar, y la reacción continuó a 166 °C y 50 mbar durante aproximadamente 4 h. Después de eso, se añadieron 194,8 g adicionales (0,69 mol) de ácido graso de aceite de resina, y la reacción continuó a 166 °C y 4,5-5 kPa durante 6 h más. En ese momento, el valor de ácido del producto fue de 0,35 meq/g. Se recogieron 516,4 g de poliéster poliamina.

40 Cuaternización: al autoclave se añadieron 225 g de poliéster poliamina y 106 g de isopropanol y la mezcla de reacción se calentó hasta 60 °C. Luego se añadieron 19,6 g de cloruro de metilo a la mezcla de reacción. La reacción posterior se llevó a cabo a 75 °C durante 17 h. La cantidad total de nitrógeno básico en el producto final fue de 0,060 meq/g.

- 45 El producto final se analizó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H . RMN- ^1H (CD_3OD): δ 0,95(- CH_2 - CH_3); δ 1,3 (- CH_2 - $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$); δ 1,6(- $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 2,1(- $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$); δ 2,3-2,5 (- $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); δ 2,8(- $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$); δ 3,3 (- $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$); δ 3,85 (- $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$); δ 4,1-4,3 (- $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}(\text{O}))-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})$); 4,6 (- $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$); δ 5,3 (- $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}(\text{O}))-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})$); δ 5,4 (- $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$). Mediante el uso de técnicas de RMN de ^1H , ^{13}C y 2D, se estimaron las cantidades de los componentes de la composición obtenida del producto final.

Determinación del peso molecular

Una muestra del producto se disolvió en tetrahidrofurano y se inyectó en un sistema de SEC para separar los diferentes homólogos entre sí. En un sistema de SEC, las moléculas más grandes eluyen las primeras y las moléculas más pequeñas eluyen las últimas. Las fracciones se recogieron y se evaporaron. Se disolvieron en acetronitrilo/agua 95/5 con ácido acético al 0,5 % y se inyectaron por infusión directa en un detector de MS Q-ToF (espectrometría de masas con cuadrupolo de tiempo de vuelo). Se recogieron diferentes fracciones en los siguientes momentos.

| | | |
|----|-------------|---------------|
| | Fracción 1 | 20,5-25,9 min |
| | Fracción 2 | 26,0-26,3 min |
| 10 | Fracción 3 | 26,4-26,7 min |
| | Fracción 4 | 26,8-27,2 min |
| | Fracción 5 | 27,3-27,8 min |
| | Fracción 6 | 27,9-28,6 min |
| | Fracción 7 | 28,7-29,7 min |
| 15 | Fracción 8 | 29,8-30,9 min |
| | Fracción 9 | 31,0-32,5 min |
| | Fracción 10 | 32,6-34,0 min |
| | Fracción 11 | 34,1-35,6 min |
| | Fracción 12 | 35,6-36,5 min |

20 El pico a 39,5 minutos es el pico del disolvente y, por lo tanto, no se recogió para su análisis. Las fracciones 5-9 se analizaron luego en el detector de MS de Q-ToF.

Condiciones analíticas de la SEC

Precolumna: Phenogel 5 μ lineales 50x7,8mm (Phenomenex)

25 Columnas: Phenogel 5 μ 300x7,8 mm, tres columnas en serie con tamaños de poro 500Å, 100Å y 50Å (Phenomenex)

Fase móvil: Tetrahidrofurano

Flujo: 0,8 ml/min

Volumen de inyección: 100 μ l

Detector: índice de refracción

30 Condiciones analíticas del Espectrómetro de Masas

Infusión directa en Waters Xevo G2 Q-ToF con modo positivo ESI

Intervalo de masas en el barrido completo: 50-4.000 m/z

Resultados

35 Basándose en los resultados del análisis de MS se identificaron una serie de moléculas. En las fracciones 1-6, moléculas que contienen los cuatro monómeros se encontraron en cantidades significativas. Más del 69 % del área, basado en el cromatograma de la Fig. 1 del producto, tiene componentes con un peso molecular superior a 1.100. Esto corresponde a las fracciones 1-6. Para las moléculas de estructura muy similar analizadas mediante el índice de refracción, el % del área del detector se puede aproximar al % en peso.

Ejemplo 2

40 Experimentos de flotación

Procedimiento general de flotación

Muestra de mena:

45 Se utilizó una mena de fosfato de origen sedimentario que contenía 69 % de apatita, 9 % de silicatos (cuarzo y feldespato), 21 % de calcita y 1 % de dolomita. De la muestra de mena se eliminó la cal para eliminar partículas con un tamaño inferior a 40 μ m y el resto tenía un tamaño de partícula con $k_{80} = 160 \mu$ m.

Ensayos de flotación:

5 Los ensayos de flotación se realizaron en una máquina de laboratorio con celda de 1,5 l de flotación por lotes. A la celda se añadieron 0,266 kg de muestra de mena, se añadió agua del grifo (agua municipal de Stenungsund con dureza 4 °dH) hasta un volumen de 1,4 l, y se usó agitación con 1.000 rpm a lo largo de los ensayos. Los ensayos se realizaron a un pH de 7,8-8,0 (natural) y a temperatura ambiente, que era de 21 °C.

10 Después de la adición de 700 gramos de colector por tonelada métrica (g/t) de muestra de mena (el colector se añadió en forma de solución acuosa al 1 % (p/p)) y de acondicionar durante 0,5 minutos, se inició el flujo de aire y la espuma se retiró durante tres minutos y se recogió en un cuenco inoxidable. Entonces se añadió otra porción de 200 g/t y después de acondicionar durante 0,5 minutos, se recogió durante tres minutos un segundo producto de espuma. Después de acondicionar con otro colector de 200 g/t, se recogió una tercera espuma de la misma manera.

Los productos de espuma y el producto restante de la celda se secaron, pesaron y analizaron para determinar el contenido de minerales de silicato, definidos como insolubles en ácido hidrocórico al 25 %.

El contenido de resto insoluble en ácido en el producto de la celda se calculó después de la primera, segunda y tercera etapas de flotación.

15 El factor de selectividad se define como la relación entre la distribución de "insoluble en ácido" y la distribución de fosfato en la espuma (residuo). Éste debería ser lo más elevado posible.

El colector sintetizado en el Ejemplo 1 se usó en el procedimiento de flotación descrito anteriormente, y los resultados de flotación se muestran en la Tabla 1. Se puede ver a partir de los resultados, que el nuevo colector proporciona una elevada selectividad en la flotación inversa de menas que contienen fosfato.

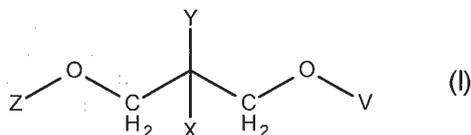
20 Tabla 1

| Dosificación total del colector (g/t) | Resto insoluble en ácido en la celda (%) | Insoluble en ácido en la espuma (%) | Recuperación de fosfato (%) | Factor de selectividad |
|---------------------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 700 | 6,02 | 83,93 | 99,32 | 52,81 |
| 900 | 2,54 | 83,63 | 98,58 | 52,22 |
| 1.100 | 1,52 | 47,79 | 97,43 | 32,94 |

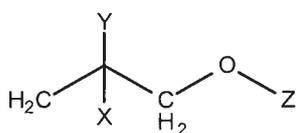
Los valores en la Tabla 1 son porcentajes en peso.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que puede obtenerse por condensación de al menos un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo o un producto alcoxilado del mismo, preferiblemente glicerol o glicerol alcoxilado, que tiene la fórmula



5 donde Z= $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{m1}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_o(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{m2}\text{T}$, donde T es H, m1 y m2 son, de forma independiente, un número de 0-4, preferiblemente m1 y/o m2 son 0, y o es 0 o un número desde 1, preferiblemente desde 2, hasta 10, preferiblemente hasta 5; preferiblemente, la suma de todas las o es 0; Y= $-\text{CH}_2\text{OZ}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ u $-\text{OZ}$; X= H o CH_2OZ ; y V= Z o



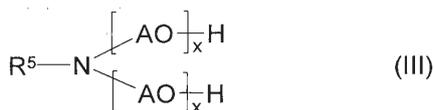
10

al menos un ácido dicarboxílico o un derivado del mismo que tiene la fórmula (IIa) o (IIb)



15

donde D es $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, o $-\text{OR}^4$, donde R^4 es un grupo alquilo C1-C4; R3 es un enlace, un radical alquileo de fórmula $-(\text{CH}_2)_z-$, en la que z es un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 4, y lo más preferiblemente 2, y en la que el radical alquileo puede estar sustituido por 1 o 2 grupos $-\text{OH}$; el grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$, un cicloalquileo, un cicloalquilenilo o un grupo arileno; al menos una alcanolamina que tiene la fórmula (III)



20

en donde cada x es, de forma independiente, un número entre 1 y 5, y la suma de todas las x, de media, es un número entre 2 y 10, AO es un grupo alquilenoxi que tiene 2-4 átomos de carbono, R^5 es un grupo alquilo C1-C4, preferiblemente un grupo metilo, o $[\text{AO}]_x\text{H}$; y al menos un ácido graso que tiene la fórmula



25

donde R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 7 a 23, preferiblemente de 11 a 21, átomos de carbono, opcionalmente sustituidos; seguido por reacción con un agente alquilante, de forma adecuada un haluro de alquilo C1-C4, preferiblemente cloruro de metilo o sulfato de dimetilo en donde el procedimiento incluye las siguientes etapas

30

1) reacción de una mezcla que consiste en al menos una alcanolamina, al menos un ácido graso monocarboxílico, al menos un ácido dicarboxílico y al menos un poliol que tiene 3-4 grupos hidroxilo, para formar un poliéster, y 2) cuaternización del poliéster resultante por el agente alquilante.

2. Un compuesto según la reivindicación 1, donde Y es

$-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{m1}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_o(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{m2}\text{T}$, X es H, T es H, y V y Z son ambos $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{m1}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_o(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{m2}\text{T}$.

35

3. Un compuesto según la reivindicación 1 o 2 donde R^5 es un grupo metilo, A es $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y la suma de todas las x es 2.

4. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3, donde el agente alquilante es un haluro de alquilo C1-C4.

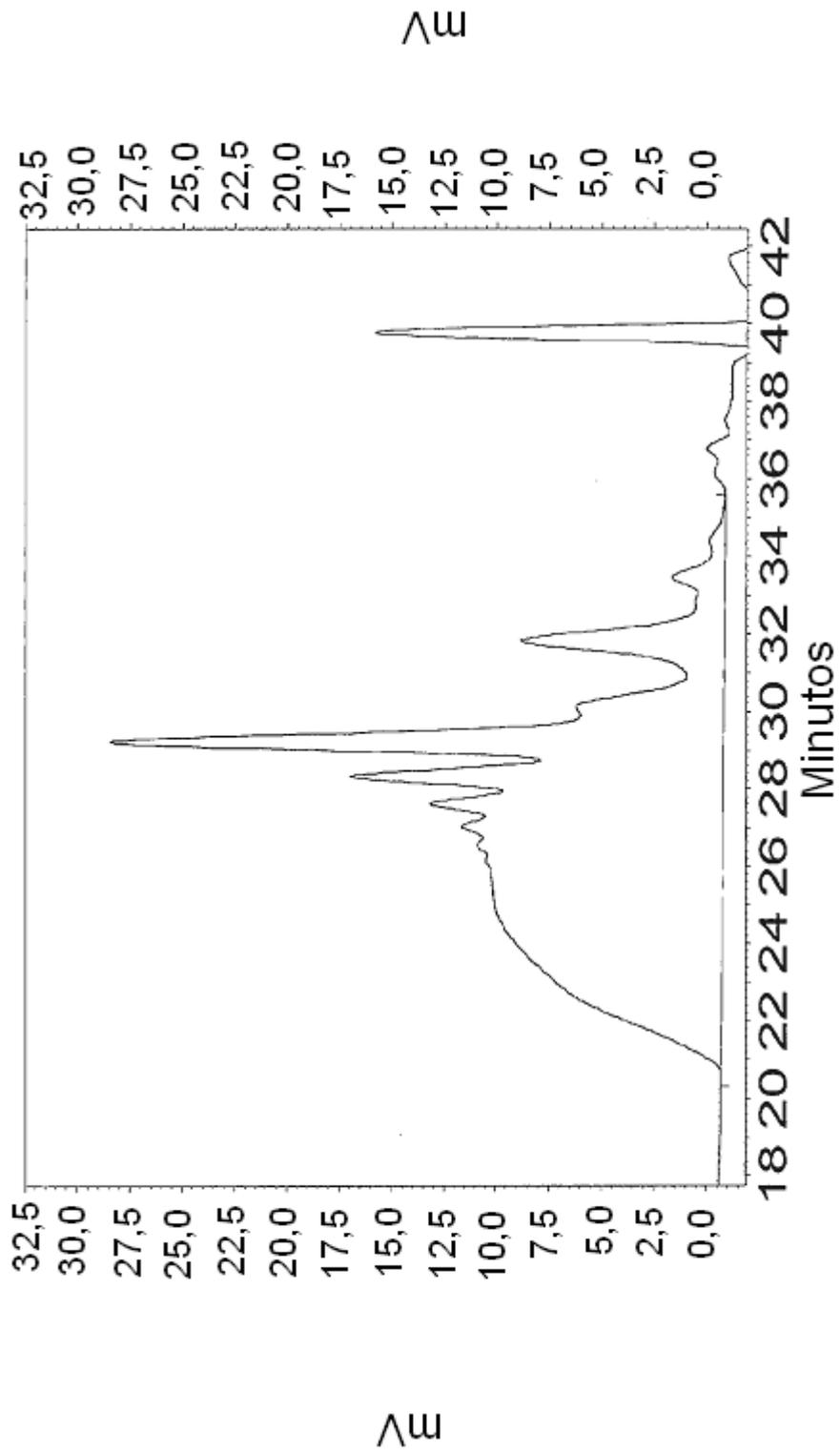


Figura 1