



306 P 178

PATENTE DE INVENCION

Your Case Nº 17.427

306178

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la flotación de minerales con
espumantes"

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY,
entidad norteamericana, residente en
Berdan Avenue, Township of Wayne,
Estado de New Jersey, EEE. UU. de A.

Esta invención concierne un proceso para
la flotación de minerales con espumantes que compren-
de el uso de compuestos organofosfóricos como promo-
tores o colectores. Más específicamente, el presente
descubrimiento concierne el uso de ácidos ditiiofosfi-

5.



tes valiosos.

306178

- Quando se utilizan sales alcalinas, sales alcalino-térreas, o sales amónicas de los ácidos di-tiofosfínicos secundarios considerados aquí, o los mismos ácidos, como colectores, es preferible que la Flotación se lleve a cabo en una pulpa alcalina con un valor pH mayor que alrededor de 10, hasta alrededor de 12,5. Sin embargo, se ha encontrado que estos colectores son mucho más efectivos a valores pH de 7-10 que los colectores convencionales y que se pueden utilizar convenientemente bajo tales condiciones, aunque con alguna pérdida de eficacia en comparación con su comportamiento a valores más altos de pH. Por esto se quiere decir que para producir la misma recuperación de metal del mineral, se requiere un poco más de colector a los valores más bajos de pH que lo que se necesita a un pH de 10-12, Sin embargo, este aumento en la cantidad de colector es substancialmente menor que el aumento que se requiere con los colectores convencionales.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- En lo que se refiere a los ésteres, se puede emplear una gama de pHs entre 2 a alrededor de 12 con resultados satisfactorios. En muchos casos cuando se utilizan las sales descritas más arriba como colectores, es preferible añadir el colector a la pulpa del mineral después de triturar el mineral.
- 25.

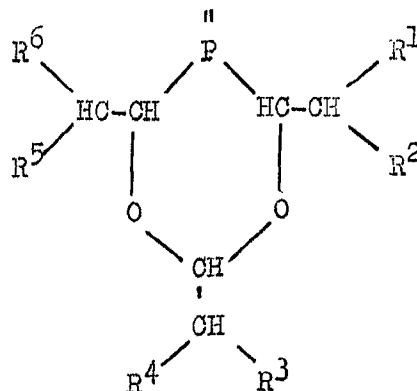
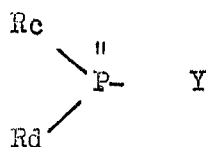
- Los promotores o colectores de la presente invención se preparan haciendo reaccionar una fosfina secundaria con azufre, agua y una base, tal como el hidrato amónico, para producir la sal del co-
- 30.

306178

-5-



donde X se elige de



5. donde Y representa H; NH₄; amonio substituído; litio, potasio y sodio; un metal de alcalino-térreo, como el calcio; un radical alquílico (C₁-C₈); un radical alicíclico; un radical arílico; y un radical alcarílico, incluyendo el bencilo, R_c y R_d, respectivamente, del grupo arriba indicado, representan aquí un alquilo que contiene de 2 a 12 átomos de carbón; un radical alicíclico; un radical arílico; y
10. un radical alcarílico, como el bencilo y el fenil-etilo; y R_c y R_d, respectivamente, están ligados directamente al átomo de fósforo a través de un átomo de carbón. R_c y R_d pueden ser los mismos o diferentes radicales.
15. R¹ y R⁶ en la fórmula arriba indicada cada uno representa un alquilo de 1 a 4 átomos de carbón y, como se observará de aquí en adelante, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, y R⁶ pueden ser los mismos o diferentes radicales.
20. Generalmente la sal del ácido ditioniofosfínico correspondiente al reactante fosfínico



306178 -6-

secundario se forma primero y luego se convierte en su correspondiente ácido o éster. Típicamente, la diisobutilofosfina se hace reaccionar con hidrato amónico acuoso y azufre para producir la correspondiente sal amónica de ácido diisobutiloditiofosfínico, que, a su vez, se disuelve en agua y se acidifica con HCl para producir ácido diisobutiloditiofosfínico.

5.

10.

15.

20.

25.

La sal metálica de este ácido puede prepararse haciendo reaccionar el ácido con, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino, como el hidróxido de sodio. A su vez, esta sal metálica, como la sal sódica, se hace reaccionar con un compuesto alquílico, alicíclico, arílico o alcarílico sustituido por halógeno, para producir el correspondiente éster, como se observará más adelante. Estos ésteres son producidos a temperaturas de reacción entre 50°C y 75°C, o a temperaturas hasta alrededor de la temperatura de reflujo de cualquier solvente empleado.

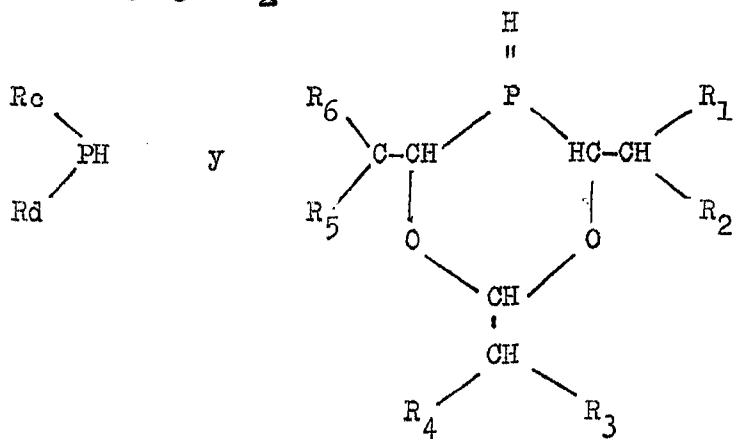
Los compuestos típicos sustituidos por el halógeno que son adecuados para preparar estos ésteres son el 1-cloropropano, el 3-clorohexano, y otros por el estilo.

Otra vía hacia los ésteres comprende reaccionar los ácidos libres con alcoholes u olefinos para producir los ésteres correspondientes.

Las típicas fosfinas secundarias que corresponden a las fórmulas

306170

-7-



- y que son útiles para preparar los colectores de la presente invención son las siguientes: diisobutilofosfina; diisopropilofosfina; difenilofosfina; di-n-butilofosfina; didodecilofosfina; bis(2-feniletilo)fosfina;
5. díciclohexilofosfina; bis(3-etilhexilo)fosfina; bis(2,4,4-trimetilopentilo)fosfina; etilhexilofosfina; dioctilofosfina; diisooctilofosfina; 2,4,6-tris(3-heptilo)-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano; 2-(3-hexilo)-4,6-diisopropilo-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano; y otros
10. por el estilo; y mezclas de los mismos, tales como una mezcla reactante de dioctilofosfina y diisooctilofosfina, y mezclas similares.

Los 2,4,6-trialquilosecundario-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexanos contemplados aquí se preparan como se describe en la Patente U.S. 2.984.683, que se incorpora a la presente por referencia. Los ejemplos A hasta C, de más adelante, son típicos.

15.

Entre los reactivos básicos orgánicos e



306178 -8-

inorgánicos apropiados para el proceso descrito arriba, se mencionan los hidróxidos alcalinos, incluyendo

los hidróxidos de sodio, potasio y litio; los carbonatos alcalinos, como los carbonatos de sodio y potasio;

5. los hidróxidos de alcalino-térreos, como los hidróxidos de bario, magnesio, estroncio, y calcio; las bases débiles, como el hidrato amónico; las aminas orgánicas básicas, como la amina alquímica (C_1-C_4) primaria, la amina alquímica (C_1-C_3) secundaria, la amina alquímica (C_1-C_2) terciaria.
- 10.

Si se desea, la reacción de una fosfina secundaria con azufre, agua y un reactivo básico puede llevarse a cabo en presencia de un solvente orgánico, inerte, soluble en agua, en el cual el reactivo básico es soluble. Incluidos entre estos solventes pueden mencionarse los alcoholes alifáticos menores; los éteres cíclicos como el tetrahidrofuran y el dioxano; la quetona etílica de metilo; y otros por el estilo.

15.

20.

La reacción en la cual una fosfina secundaria se pone en contacto íntimo con azufre, agua y un reactivo base se lleva a cabo mejor a una temperatura entre $0^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$, preferiblemente de $15^{\circ}C$ a $75^{\circ}C$. Como se verá de aquí en adelante, la sal amónica preparada de esta manera se puede reaccionar con un ácido, como el HCl, el ácido sulfúrico diluido, o el ácido sulfónico de metano para producir el correspondiente ácido ditiofosfínico secundario.

25.

30.

Estas reacciones generalmente se llevan a cabo a temperaturas desde $-30^{\circ}C$ a $75^{\circ}C$, preferiblemente de $10^{\circ}C$

a 50°C. 306178⁻⁹⁻



Mientras que se desean presiones atmosféricas para este tipo de reacción, son adecuadas las presiones super- y sub-atmosféricas.

5. Los reactantes en las diferentes reacciones contempladas aquí generalmente están presentes en cantidades estequiométricas, aunque son adecuadas las cantidades substancialmente mayores o menores que las estequiométricas sin trastornar la naturaleza de la reacción.

10. Los siguientes Ejemplos A hasta C ilustran los métodos para preparar típicos reactantes fosfínicos secundarios de 2,4,6-trialquilo-secundario-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano del tipo contemplado aquí para utilizar en la preparación de correspondientes promotores deseables substituidos por ditio:

EJEMPLO A

2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano

20. Se provee un frasco reactor de un litro de capacidad y tres cuellos con un tubo de entrada de gas, un embudo adicional, un agitador mecánico y un dispositivo para producir burbujas de gas, dispuestos de tal manera que todos los gases que salen del frasco pasan hacia arriba a través de ellos, el dispositivo para las burbujas comprendiendo una columna que contiene 50,8 mm de agua.
25. El frasco reactor se carga a temperatura de ambiente (21°C-23°C) con una mezcla de 200 mililitros de una solución acuosa concentrada de ácido hidroclo-
- 30.



306178 -10-

rico que contiene 37,7 por ciento de HCl por peso y 200 mililitros de tetrahidrofurano.

5. Subsiguientemente, el sistema de frascos y la carga se purgan substancialmente mediante gas nitrógeno, del gas que contiene oxígeno, y luego durante un período de 30 minutos se introduce lenta y continuamente dentro de la carga, a temperatura de ambiente (21°C-23°C), un total de 108 gramos (1,5 mol) de isobutiloraldehído y 17 gramos (0,5 mol) de fosfina gaseosa.
- 10.

15. El resultado es una mezcla de reacción que, al cabo de asentarse durante 30 minutos, deja una capa o fase orgánica superior que se separa del resto de la mezcla de reacción y se destila bajo presión reducida. De esta manera se recolecta un total de 91 gramos (78 por ciento por teoría) del producto 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano, como un líquido incoloro con un punto de ebullición de 100°C-101°C a una presión de 8 milímetros.
20. El material tiene un olor acre y un índice de refracción de $n_D^{25}=1.4602$. Análisis. Calculado por $C_{12}H_{25}O_2$ P:C, 62,04; H, 10,85; P, 13,34.
Encontrado: C, 61,82; H, 10,78; P, 13,26.

EJEMPLO B

25. 2,4,6-tris(3-heptilo)-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano
- El frasco reactor del Ejemplo A se carga esta vez con una mezcla de 125 mililitros de una solución acuosa concentrada de ácido hidroclicórico que contiene 37,7 por ciento de HCl por peso y 125 mililitros de tetrahidrofurano, a la cual se añade un
- 30.

306170 -11-



- total de 66,5 gramos (0,52 mol) de 2-etilohexaldehído y 6,2 gramos (0,18 mol) de fosfina a temperatura de ambiente (21°C-23°C), en forma uniforme y con agitación, en el transcurso de 30 minutos. El resultado es una mezcla de reacción con una fase orgánica superior que se separa del resto de la mezcla y se destila bajo presión reducida. Se recupera un total de 61,1 gramos (90 por ciento por teoría) de 2,4,6-tris(3-heptilo)-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano como un producto líquido incoloro, con un punto de ebullición de 148°C a 153°C a una presión de 0,025 milímetros y con un índice de refracción de $n_D^{24} = 1,4709$. Análisis. Calculado por $C_{24}H_{29}O_2P$: C, 71,95; H, 12,33; P, 7,73. Encontrado: C, 71,87; H, 12,62; P, 7,57.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO C

- En vez del etilohexaldehído del Ejemplo B, arriba, se substituye, por ejemplo, 2-etilobutilaldehído, 2-metiloctadeciloaldehído, 2-propilopentaldehído, 2-metilheptaldehído, o 2-etilundecaldehído, y se recupera el correspondiente 2,4,6-trialquilo-secundario-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano. Los reactivos (A) de la Tabla I, infra, son típicos.
- 20.

- Los siguientes ejemplos demuestran la preparación de típicos promotores dentro del alcance del presente descubrimiento, cuyos promotores se preparan de acuerdo a la copendiente Solicitud U.S. Nº de Serie 235,824, presentada el 6 de Noviembre de 1962, que en parte es una continuación de la Solicitud con Nº de Serie 780,669, presentada el 16 de
- 25.
- 30.

306178

-12-



Diciembre de 1958:

EJEMPLO I

Sal amónica de ácido di-n-butiloditiofosfínico

5. Se añade dibutilofosfina (14,6 gramos, 0,1 mol) a gotas y con agitación a una mezcla de 7,0 gramos (0,22 mol) de azufre, 50 mililitros de hidrato amónico, y 50 mililitros de agua en una atmósfera de nitrógeno. Durante la adición, que dura 10 minutos, ocurre una reacción exotérmica y la temperatura se mantiene en 25°C-27°C por enfriamiento intermitente. Esta mezcla reactiva se agita durante 1,5 horas a alrededor de la temperatura de ambiente (21°C-23°C). Se filtra el exceso de azufre presente al termino de este período y el filtrado se evapora hasta la sequedad, recobrando de esta manera la sal amónica del ácido dibutiloditiofosfínico.
- 10.
15. Dos recristalizaciones de esta sal de benceno proporcionan un producto analíticamente puro.

EJEMPLO II

Sal amónica de ácido diisobutiloditiofosfínico

20. Se añade diisobutilofosfina (14,6 gramos 0,1 mol) a gotas con agitación a una mezcla de 7,0 gramos (0,22 mol) de azufre, 50 mililitros de hidrato amónico y 50 mililitros de agua en una atmósfera de nitrógeno. Durante la adición que dura 10 minutos, ocurre una reacción exotérmica y la temperatura se mantiene a 25°C-27°C mediante enfriamiento intermitente. Esta mezcla se agita durante 1,5 horas a alrededor de la temperatura de ambiente (21°C-24°C).
- 25.
30. El exceso de azufre presente al término de este pe-

306178 -13-



5. ríodo se filtra, y el filtrado se evapora hasta la sequedad, recuperando de esta manera la sal amónica del ácido diisobutiloditiofosfínico. Dos recristalizaciones de esta sal del benceno proporcionan un producto analíticamente puro.

EJEMPLO III

Acido 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano-5-ditioico

10. Se calienta durante una hora una mezcla de 235 gramos (1,0 mol) de 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano, 64 gramos (2,0 mols) de azufre, 350 mililitros de solución concentrada de hidrato amónico, y 350 mililitros de agua, a 85°C en una atmósfera de nitrógeno. La resultante solución
15. incolora se filtra mientras está caliente para eliminar el pequeño exceso de azufre, y luego se enfría a 0°C en un baño helado. El producto recuperado es 265 gramos (85 por ciento por peso de teoría) de la sal amónica de ácido 2,4,6-triisopropilo-
20. 1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano-5-ditioico que se cristaliza al permanecer inmóvil. Dos recristalizaciones de este producto de una mezcla de benceno-acetona dan un ejemplo analítico que se derrite a alrededor de 185°C con descomposición. El punto de fusión depende de la velocidad de calentamiento.
- 25.

Análisis. Calculado por : $C_{12}H_{28}NO_2PS_2$:
C, 45,98; H, 9,00; P, 9,88.

Encontrado: C, 46,21; H, 8,99; P, 9,78,
9,99.

30. Una parte de este producto de sal amó-



5. nica se disuelve en agua, y la solución resultante se acidifica con ácido hidroclicórico. Se separa un aceite y se cristaliza al permanecer inánvil para producir el correspondiente ácido 2,4,5-triisopropilo-1,3-dioxo-5-fosfaciclohexano-5-ditióico, con un punto de fusión de 40°C-51°C.

Análisis. Calculado por: $C_{12}H_{25}O_2PS_2$:

C, 48,62; P, 10,45; S, 21,53.

Encontrado: C, 48,85; P, 10,56; S, 21,48.

10. EJEMPLO IV

Sal sódica de ácido 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxo-5-fosfaciclohexano-5-ditióico

15. Una mezcla agitada de 23,5 gramos (0,1 mol) de 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxo-5-fosfaciclohexano, 6,4 gramos (0,2 mol) de azufre, 4,0 gramos (0,1 mol) de hidróxido de sodio, y 70 mililitros de agua se calienta a 75°C durante 1 hora en una atmósfera de hidrógeno. La resultante solución clara se evapora a la sequedad y se forma un residuo cristalino que se extrae con acetona. El extracto de acetona se evapora a la sequedad y el residuo obtenido se recristaliza de una mezcla de benceno-acetona para obtener la sal sódica de ácido 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxo-5-fosfaciclohexano-5-ditióico con un punto de fusión de 283°C-285°C.
- 20.
- 25.

EJEMPLO V

Sal sódica de ácido difeniloditiofosfínico

30. Se repite el Ejemplo I arriba indicado con la excepción de que se utiliza 1 mol de difenilofosfina como el reactante secundario fosfínico. Se ob-

306178

-15-



5. tiene el correspondiente ácido difeniloditiofosfínico con un punto de fusión de 52°C - 55°C . Neutralizando este ácido libre exactamente con una solución de hidróxido de sodio diluída, se produce su correspondiente sal sódica.

EJEMPLO VI

Sal amónica de ácido bis(2-feniloetilo)ditiofosfínico)

10. Se añade bis(2-feniloetilo)fosfina (9,5 gramos, 0,04 mol) por gotas a una mezcla agitada de 2,75 gramos (0,086 mol) de azufre, 20 mililitros de hidrato amónico y 20 mililitros de agua en una atmósfera de nitrógeno. Durante la adición, que dura 10 minutos, ocurre una reacción exotérmica y la temperatura se mantiene a 25°C - 30°C por enfriamiento intermitente. Luego se agita la mezcla durante 3 horas a alrededor de la temperatura de ambiente (21°C - 23°C). Se filtra el exceso de azufre presente al término de este período y el filtrado se evapora a la sequedad, de esta manera recuperando la sal amónica del
- 15.
20. ácido bis(2-feniloetilo)ditiofosfínico con un punto de fusión de 195°C - 203°C . Dos recristalizaciones de una solución de bencenometanol elevan el punto de fusión a 201°C - 203°C .

EJEMPLO VII

25. Sal amónica de ácido dicitclohexiloditiofosfínico
30. Una mezcla agitada de 9,9 gramos (0,05 mol) de dicitclohexilofosfina, 3,5 gramos (0,11 mol) de azufre, 25 mililitros de hidrato amónico, 25 mililitros de agua, y 20 mililitros de metanol, se calienta a 60°C durante 1 hora en una atmósfera de nitrógeno.



5. La resultante solución amarilla se filtra para eliminar el exceso de azufre y se concentra bajo presión reducida. Al permanecer inmóvil, la sal amónica del ácido dicitclohexiloditiofosfínico se separa como un material cristalino y blanco con un punto de fusión de 185°C - 193°C. La recristalización del benceno conteniendo un poco de metanol eleva el punto de fusión a 191°C - 195°C.

EJEMPLO VIII

10. Ciclopentilo 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxa-5-fosfa-
ciclohexano-5-ditioato

15. Una mezcla equimolar de la sal sódica del ácido 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano-5-ditióico (preparado como en el Ejemplo II, arriba) y ciclopentilobromuro en quetona isobutílica de metilo se refluxe durante 3 horas bajo condiciones anhidras. La mezcla resultante de reacción se enfría hasta alcanzar la temperatura de ambiente (21°C - 23°C) y se le extrae el bromuro de sodio por filtración. El filtrado se evapora a la sequedad bajo presión reducida para obtener el producto ciclopentilo 2,4,6-triisopropilo-1,3-dioxa-5-fosfaciclohexano-5-ditioato.

20. EJEMPLO IX

25. Se repite el Ejemplo I, supra, en toda consideración esencial con la excepción que se substituyen (a) di-n-butilofosfina y (b) hidrato amónico, respectivamente, por una de las siguientes (a) fosfinas secundarias y (b) reactivos básicos:



- (a) fosfinas secundarias
1. bis(3-etilohexilo)fosfina
 2. bis(2,4,4-trimetilopentilo)fosfina
 3. etilohexilofosfina
5.
 4. diisooctilofosfina
 5. didodecilofosfina
- (b) reactivos básicos
1. metilamino
 2. butilamino
10.
 3. diisopropilamino
 4. trimetilamino
 5. dietilamino
- A continuación aparecen las correspondientes (c) sales orgánicas de ácido ditiiofosfínico disustituído recuperadas:
15. (c) Sales orgánicas
1. bis(3-etilohexilo)ditiiofosfinato de metiloamonio
 2. bis(2,4,4-trimetilopentilo)ditiiofosfinato de butiloamonio
20.
 3. etilohexiloditiiofosfinato de diisopropiloamonio
 4. diisooctiloditiiofosfinato de trimetiloamonio
25.
 5. didodeciloditiiofosfinato de dietiloamonio

Las siguientes tablas (I y II) demuestran en mayor detalle la preparación de los promotores cíclicos ilustrativos contemplados aquí:

306178 -18-

T A B L A I



| Ejem plo Nº. | 2,4,6-tri- alquilo-1,3- dioxo-5-fos- faciclohexa- no (A) | + S + H ₂ O + (B) | Reactivo Básico (C) | Temp. °C | Propor- ción A:B:C: | Proce- sar co- mo en Ejemplo | Producto Sal (D) |
|--------------------|--|---------------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------|--|
| X | 2,4,6-tri(3- pentilo)1,3- dioxo-5-fos- faciclohexano | " " | Ca(OH) ₂ | 70 | 1:2:1 | IV | 2,4,6-tri(3- pentilo)-1,3- dioxo-5-fos- faciclohexano -5-ditioato de calcio |
| XI | 2,4,6-tri(3- dodecilo)1,3- dioxo-5-fosfa ciclohexano | " " | KOH | 60 | 1:2:1 | IV | 2,4,6-tri(3- dodecilo)- 1,3-dioxo-5- fosfaciclo- hexano-5- ditioato de potasio |

306178

-19-

T A B L A II ~~XXX~~

| Ejem plo Nº | Reactante (A) | Reactante (B) | Procesar como en Ejemplo | Producto Ester (C) |
|-------------------|---|--------------------|-----------------------------|--|
| XII | 2,4,6-triisopropi lo-1,3-dioxa-5-fos faciclohexano-5-di tioato de sodio | 3-clorohexano | VIII | 2,4,6-triisopropilo- 1,3-dioxa-5-fosfaci- clohexano-5-ditioato de 3-hexilo |
| XIII | 2,4,6-tri(2-octilo) 1,3-dioxa-5-fosfa- ciclohexano-5-ditioa to de sodio | cloruro de ciclo | VIII | 2,4,6-tri(2-octilo)- 1,3-dioxa-5-fosfaci- clohexano-5-ditioato de ciclohexilo |
| XIV | 2,4,6-tri(3-heptilo) -1,3-dioxa-5-fosfa- ciclohexano-5-ditioa to de amonio | cloruro de bencilo | VIII | 2,4,6-tri(3-heptilo)- 1,3-dioxa-5-fosfaci- clohexano-5-ditioato de bencilo |

~~XXX~~

Las reacciones en esta tabla se llevan a cabo a las temperaturas de ambiente indicadas entremezclando por lo menos un equivalente de la sal metálica (B) por mol de reactante (A) en presencia de H₂O. Se recupera el producto resultante (C) eliminando el agua después de que haya tenido lugar la reacción.



306178 -20-

- De acuerdo con la presente invención se ha encontrado que no se necesita alterar materialmente las técnicas convencionales de la flotación con espumantes. Se utilizan los procedimientos generales de operación comúnmente empleados para la flotación de minerales conteniendo metales comunes con espumantes, con resultados excelentes. Como en todas las operaciones de flotación, la cantidad exacta de colector utilizado varía. En cada caso se regula la cantidad de colector utilizado de acuerdo con los procedimientos convencionales para obtener resultados óptimos.
5. operación comúnmente empleados para la flotación de minerales conteniendo metales comunes con espumantes, con resultados excelentes. Como en todas las operaciones de flotación, la cantidad exacta de colector utilizado varía. En cada caso se regula la cantidad de
10. colector utilizado de acuerdo con los procedimientos convencionales para obtener resultados óptimos.

- Los colectores de la presente invención pueden utilizarse solos o en combinación con xantatos, ésteres de xantatos, mercaptobenzotiazoles, ditiofosfatos orgánicos y otros colectores conocidos, y con los agentes espumantes hidroxilados y modificadores corrientes de flotación. También se puede utilizar equipo standard de flotación.
15. ditiofosfatos orgánicos y otros colectores conocidos, y con los agentes espumantes hidroxilados y modificadores corrientes de flotación. También se puede utilizar equipo standard de flotación.

- Cuando se utilizan los colectores de la presente invención en un circuito alcalino es a menudo deseable regular el pH añadiendo un metal alcalino o un hidróxido, carbonato, u otro metal alcalino tórrico, hasta que se logra la condición de pH deseada que conduzca a los resultados óptimos. Esto se tornará aún más evidente en los ejemplos que aparecen más abajo.
20. presente invención en un circuito alcalino es a menudo deseable regular el pH añadiendo un metal alcalino o un hidróxido, carbonato, u otro metal alcalino tórrico, hasta que se logra la condición de pH deseada que conduzca a los resultados óptimos.
25. Esto se tornará aún más evidente en los ejemplos que aparecen más abajo.

- Los colectores del presente descubrimiento son generalmente efectivos en la flotación con espumantes de los minerales que contienen metales comunes, incluyendo los minerales sulfurados,
30. tales comunes, incluyendo los minerales sulfurados,

306178

-21-



- óxidos, oxidados, mezclas de minerales sulfurados-
óxidos, y mezclas de minerales de metales comunes
y metales preciosos. Los ejemplos que aparecen a
continuación, por lo tanto, no tienen por intención
5. limitar la invención innecesariamente sino que re-
presentan condiciones típicas de operación para al-
gunos minerales en particular, cuya flotación se
describe.

EJEMPLOS XV - XX

10. Se tritura un mineral de cobre sulfurado
(1,6% cobre Cu) de Sud América conteniendo calcocita
como el mineral principal de cobre, en agua a 55% de
sólidos y -65 malla Tyler, en la presencia de
2,300 kg/Ton. de CaO. El mineral triturado luego se
15. diluye a 22% de sólidos en una máquina de flotación
Fagergren de laboratorio. La pulpa tiene un pH de
11,5-11,7. A esta pulpa se le añade colector y se
acondiciona durante cuatro minutos, después de lo
cual se añaden también 0,295 kg/Tm. de espumante,
20. una mezcla de 50/50 (volumen/volumen) de aceite de
pino y un éter de glicol polipropileno, y se conti-
núa acondicionando durante un minuto más. En este
punto se comienza la flotación y continúa durante
tres minutos. Después de este lapso de tiempo, se
añade 0,18 kg/Tm. del mismo espumante y se acondi-
25. ciona la pulpa resultante durante treinta minutos.
Luego, se lleva a cabo la flotación durante dos minu-
tos y se combina el concentrado total. Los resulta-
dos aparecen en la Tabla III, a continuación.



- Se obtienen datos adicionales relativos a la recuperación de cobre de este mineral como una función del tamaño de las partículas en la prueba, utilizando la sal amónica de ácido diisobutílicoditiofosfínico. Estos datos, presentados en la Tabla IV a continuación, demuestran la ventajosa efectividad del colector de ditiofosfinato para recuperar el cobre de las fracciones de tamaño grueso. Las pruebas que aparecen en la Tabla IV se llevan a cabo esencialmente como en el Ejemplo XV, arriba:

T A B L A IV

| Malla Tyler | % Cu Recuperado con 0.076 lb/ton de $\text{NH}_4\text{SP(S)(isobutilo)}_2$ | % Recuperado \neq con "Standard" |
|--------------|--|---------------------------------------|
| + 150 | 86,3 | 81,4 |
| 150/325 | 84,3 | 81,8 |
| - 325 | 69,5 | 70,1 |
| <u>Total</u> | <u>80,5</u> | <u>77,6</u> |

\neq

- Los colectores "standard" para este mineral son: 0,0068 kg/Tm. de etilotionocarbamato de isopropilo añadido a la molienda y 0,227 kg/Tm. de xantato isopropílico de sodio añadido al acondicionamiento.

- Estos resultados sugieren que mediante el uso de los colectores del tipo contemplado aquí sería posible aumentar el tonelaje de mineral tratado en una operación actual, reduciendo la fineza de la molienda del mineral, al mismo tiempo manteniendo la recuperación del metal del mineral al nivel deseado.

EJEMPLO XXI

- Se tritura un segundo mineral sudamericano de cobre sulfurado (1,5% Cu) conteniendo calcocita como el mineral primario, en agua a 60% de sólidos y a -65 malla Tyler en presencia de cantidades variantes de CaO, conduciendo a los valores pH de las pulpas de flotación como aparecen en la Tabla V, abajo. Este mineral triturado se trata luego en toda consideración esencial de la misma manera que la descrita para el Ejemplo XV, arriba, utilizando como colector típico la sal amónica de ácido diisobutiloditiofosfínico en cantidades variantes. Los resultados son los siguientes:

T A B L A V

| $\text{NH}_4\text{SP(S)(isobutilo)}_2$ kg/Tm. | CaO kg/Tm. | pH. | % Cu Recuperado | Ley del Con- centrado % Cu |
|--|---------------|------|--------------------|----------------------------------|
| 0,038 | 0,249 | 8,8 | 86,3 | 12,6 |
| 0,079 | 0,249 | 8,9 | 88,0 | 12,2 |
| 0,019 | 1,361 | 11,5 | 86,5 | 16,1 |
| 0,039 | 1,361 | 11,5 | 86,9 | 11,5 |

15. EJEMPLO XXII

- Un mineral de cobre sulfurado (0,90%) de Utah, conteniendo calcopirita como el principal mineral de cobre, se tritura en agua a 59% de sólidos y a -65 malla Tyler en presencia de 0,907 kg. Ca (OH)₂/ton y 0,023 kg de cianuro de sodio por tonelada. El mineral triturado se diluye a 18% sólidos en una celda Fagergren de laboratorio. A esta pulpa se



306178 -25-

- 5. Le añade 0,0099 kg/Tm. de la sal amónica de ácido diisobutiloditiofósico y se acondiciona durante 1 minuto. Luego se añaden 0,0059 kg/Tm. del espumante aceite de pino y se continúa el acondicionamiento durante un minuto. Se flota entonces el mineral durante 2 minutos, y luego se añade 0,059 kg/Tm. de aceite de pino y se acondiciona por 30 segundos. Se continúa luego la flotación durante 3 minutos y se combinan todos los concentrados. Este concentrado total contiene 91,2% del cobre en la alimentación de flotación con una ley de concentrado de 17,8% Cu.

EJEMPLOS XXIII-XXVI

- 15. Un mineral sulfurado de plomo-zinc (0,94% Pb, 5,3% Zn) de Missouri se tritura en agua a 60% de sólidos y a -65 malla Tyler en presencia de 0,0227 kg/Tm de cianuro de sodio. El mineral triturado se diluye luego a 22% de sólidos en una máquina de flotación Fagergren de laboratorio y se añade el colector y 0,0372 kg/Tm de espumante aceite de pino. La mezcla resultante se acondiciona durante dos minutos, después de lo cual se flota durante cinco minutos para producir un concentrado de plomo. A la pulpa que queda en la máquina Fagergren se le añade 0,454 kg/Tm de Ca (OH)₂ y se acondiciona durante dos minutos. Después se añade 0,227 kg/Tm. de pentahidrato de sulfato de cobre y se acondiciona durante cinco minutos. Luego, se añade más colector y se acondiciona durante un minuto. A continuación se añade 0,0372 kg de aceite de pino y se acondiciona durante un minuto, seguido por flo-
- 20.
- 25.
- 30.



306178 -26-

tación durante cinco minutos para producir un con-
centrado de zinc. Los resultados aparecen en la Ta-
bla VI, abajo:



| Ejem plo | Colector | Colector kg/Tm. | Concentrado de Plomo | | | | Concentrado de Zinc | | | |
|-------------|---|---|--------------------------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | Ley % Pb | % Zn | % Pb Recu- pera- do. | % Zn Recu- pera- do. | Ley % Pb | % Zn | % Pb Recu- pera- do. | % Zn Recu- pera- do. |
| XXIII | NH ₄ SP(S)(isobutilo) ₂ | 0,0226 por Pb 0,0226 por Zn | 17,7 | 6,2 | 95,8 | 6,0 | 0,06 | 34,0 | 1,0 | 92,3 |
| XXIV | CaSP(S)(fenilo) ₂ | 0,0226 por Pb 0,0226 por Zn | 17,0 | 2,1 | 95,3 | 2,1 | 6,16 | 44,0 | 2,0 | 97,2 |
| XXV | CaSP(S)(ciclohexilo) ₂ | 0,0226 por Pb 0,0226 por Zn | 12,0 | 2,5 | 97,1 | 3,7 | 0,06 | 46,6 | 0,6 | 94,7 |
| XXVI | C ₂ H ₅ SP(S)(fenilo) ₂ [ⓐ] | 0,0226 por Pb 0,0226 por Zn 0,0589 por Pb | 3,8 | 2,5 | 28,3 | 3,1 | 1,2 | 48,1 | 14,1 | 94,0 |
| | | | 17,8 | 2,4 | 51,6 | 1,1 | | | | |
| | | | celda barredora (scavenger) | | | | | | | |
| | | | flotar después de la flotación de Zn | | | | | | | |

308178

-28-



EJEMPLOS XXVII - XXVIII

- Se tritura un mineral de plomo (1,9%) de Missouri en agua a 60% de sólidos y a -65 malla Tyler, en presencia de 0,009 kg de NaCN/Tm. El mineral triturado se diluye luego a 22% de sólidos en una máquina de flotación Fagergren de laboratorio.
5. El pH de la pulpa es de 8,7. A esta pulpa se le añade colector y se acondiciona durante dos minutos, después de lo cual se añade 0,0372 kg/Tm. de aceite de pino y se continúa acondicionando durante un minuto. Se flota luego el mineral durante dos minutos para preparar un concentrado de plomo. Los resultados de las pruebas aparecen en la Tabla VII, abajo:
- 10.

T A B L A VII

| 15. | <u>EJEMPLO</u> | <u>Colector</u> | <u>Kg/Tm.</u> | <u>% Pb Recuperado</u> | <u>Ley del Concentrado. % Pb</u> |
|-----|----------------|---|---------------|----------------------------|--------------------------------------|
| | XXVII | NH ₄ SP(S) (isobutilo) ₂ | 0,0226 | 94,0 | 32,5 |
| | XXVIII | (t-butiloamino) SP(S)(octilo) ₂ (a) | 0,0226 | 94,6 | 35,1 |

a. Añadido a la molienda como una solución del 50% por peso en heptano.

EJEMPLOS XXIX - XXX

- Un mineral de zinc (6,0% Zn) de Tennessee se tritura en agua a 60% de sólidos y a -48 malla Tyler. El mineral triturado se diluye a 22% de sólidos en una máquina de flotación Fagergren de laboratorio. La pulpa tiene un pH de 9,3. A esta pulpa se le añade 0,454 kg. de pentahidrato de sulfato de cobre/Tm. y la pulpa se acondiciona durante cinco minutos.
- 20.
- 25.

306178²⁹⁻



5. nutos. Luego se añade el colector y se acondiciona durante tres minutos, seguido por la adición de 0,0317 kg/Tm de un espumante de glicol polipropileno, continuando el acondicionamiento durante un minuto. El mineral luego es flotado durante tres minutos, después de lo cual se añade 0,0336 kg/Tm. de espumante y se acondiciona por medio minuto, seguido por dos minutos de flotación. Se combinan los concentrados de zinc. Los resultados de las pruebas aparecen en la Tabla VIII, a continuación:
- 10.

T A B L A VIII

| <u>Ejemplo</u> | <u>Colector</u> | <u>Kg/Tm.</u> | <u>% Zn Recuperado</u> | <u>Ley del Concentrado, % Zn</u> |
|----------------|---|---------------|------------------------|----------------------------------|
| XXIX | NH ₄ SP(S) (isobutilo) ₂ | 0,068 | 98,3 | 38,8 |
| XXX | (Fenilo)SP(S) (etilo) ₂ | 0,068 | 98,2 | 32,8 |

EJEMPLO XXXI

15. Un mineral africano conteniendo scobre sulfurado y oxidado (4,2% de Cu sulfurado, 3,4% de Cu oxidado) se tritura en agua a 65% de sólidos y a -65 malla Tyler. El mineral triturado luego se diluye a 22% de sólidos en una máquina de flotación Fagergren de laboratorio. La pulpa tiene un pH de 8,9. A esta pulpa se añade 0,0862 kg/Tm. de la sal amónica de ácido diisobutiloditiofosfínico y se acondiciona durante cuatro minutos. Luego, se añade 0,0328 kg/Tm. de
- 20.

306,78 -30-



- alcohol amílico de metilo como espumante y se acondiciona durante un minuto más. Se flota el mineral durante cinco minutos para conseguir un concentrado de cobre sulfurado. A la pulpa que queda en la celda
5. se le añade 0,5 kg/Tm de hidrosulfuro de sodio y 0,0045 kg/Tm de alcohol amílico de metilo y se acondiciona la pulpa durante cinco minutos, luego se flota durante 2,5 minutos. Después de esta flotación, se añade 0,02 kg/Tm de hidrosulfuro de sodio y la
10. pulpa se acondiciona durante un minuto, luego se flota durante 2,5 minutos. Después de esto se añaden 0,02 kg/Tm de hidrosulfuro de sodio y 0,032 kg/Tm de espumante (alcohol amílico de metilo) y se acondiciona por cuatro minutos más. El pH final es de 9,1. Los
15. tres últimos concentrados se combinan como un concentrado oxidado. Los resultados de la flotación aparecen en la Tabla IX, a continuación.

T A B L A IX

Ejemplo XXXI

| | <u>Ley de Concentrado</u> | | <u>% Recobrado</u> | |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| | <u>% Cu Sulfurado</u> | <u>% Cu Oxidado</u> | <u>Cu Sulfurado</u> | <u>Cu Oxidado</u> |
| 1. Concentrado Sulfurado | 25.1 | 6.4 | 80.9 | 25.2 |
| 2. Concentrado Oxidado | 3.6 | 23.4 | 8.2 | 64.2 |
| Concentrado Total (Calculado) | (16.3) | (13.3) | (89.1) | (89.4) |



300170-31-

EJEMPLO XXXII

- Un mineral de cobre-plomo (2,3% Pb, 0,36% Cu) de Missouri se tritura a -48 malla Tyler en presencia de 0,018 kg/Tm. de xantato isopropílico de sodio y 0,05 lb/ton de sulfuro de sodio. Luego se añade 0,0072 kg/Tm. de la sal amónica de ácido diisobutiloditiofosfínico a la pulpa de mineral en la celda de Flotación junto con 0,041 kg/Tm. de espumante (una mezcla de dos partes de alcohol heptílico secundario con una parte de creosota). Se comienza a flotar inmediatamente y se continúa durante 10 minutos para preparar un concentrado desbastado (rougher) combinado de cobre-plomo. El pH de la pulpa de flotación es de 8.3. El concentrado arroja una ley de 47,9% Pb y 7,2% Cu, y contiene 96,3% del plomo y 92,0% del cobre originalmente presentes en el mineral.

EJEMPLO XXXIII

- Un mineral sudamericano de cobre (1,9% Cu), con calcocita como el mineral primario de cobre se tritura en agua a 60% de sólidos y a -65 malla Tyler, en presencia de un colector. El mineral triturado es reducido en una máquina de flotación Fagergren de laboratorio a una pulpa conteniendo 22% de sólidos. A esta pulpa se le añade 2,268 kg/Tm. ácido sulfínico, variando el pH de la pulpa a 3,8. La pulpa se acondiciona durante cinco minutos, luego se añade 0,0635 kg/Tm. de espumante (ácido cresílico) y se continúa acondicionando durante un minuto. Se comienza entonces la flotación y se continúa durante



300170 -32-

ocho minutos para producir un concentrado de cobre y una cola. Los resultados de esta prueba aparecen en la Tabla X.

T A B L A X

| <u>Colector</u> | <u>Kg/Tm.</u> | <u>% Cu Recuperado</u> | <u>Ley del Concentrado, % Cu</u> |
|--|---------------|------------------------|----------------------------------|
| (Fenilo)SP(S) (etilo) ₂ (a) | 0,091 | 88,4 | 17,8 |
| C ₂ H ₅ SP(S) (fenilo) ₂ (b) | 0,084 | 86,6 | 19,5 |

5. (a) Añadido a la molienda como un líquido insoluble en agua.
- (b) Compuesto, un sólido insoluble en agua. Añadido a la molienda como una solución (25% por peso) en heptano.

10. EJEMPLO XXXIV

Se repite el Ejemplo XXII en toda consideración esencial con las siguientes excepciones:

15. A la pulpa del mineral triturado a 22% de sólidos en la máquina de flotación de laboratorio, se le añade 0,0363 kg/Tm de la sal amónica de ácido diisobutiloditiofosfínico. En este caso los productos de flotación producidos son ensayados tanto para cobre como para molibdeno (MoS₂). Se encuentra que el concentrado de flotación arroja 16,6% Cu y 1,0% MoS₂, y que contiene 92,0% del cobre y 80,2% del MoS₂ originalmente presentes en el mineral.

20.

Mientras que los ejemplos arriba mencionados indican que se pueden emplear una amplia



330170 -33-

variedad de concentraciones de colector, generalmente se puede utilizar de 0,0045 kg/Tm a 0,454 kg/Tm.

- Es claro que el presente descubrimiento abarca numerosas modificaciones dentro de la habilidad del arte. En consecuencia, mientras que la presente invención ha sido descrita en detalle con respecto a sus incorporaciones específicas, no se propone que estos detalles sean interpretados como limitaciones sobre el alcance de la invención, excepto como aparecen en las reivindicaciones anexas.
- 5.
- 10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. Nº 328.490 de 6 de Diciembre de 1963 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FLOTACION DE MINERALES CON ESPUMANTES"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1ª - Procedimiento para la flotación de minerales con espumantes, que comprende someter un mineral conteniendo un metal básico a la flotación con espumantes en presencia de suficiente cantidad
- 30.

306178

-36-

18 NOV



vindicación 1ª, en el cual el colector es ácido diisobutiloditiofosfínico.

5. 11ª - Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 1ª, en el cual el colector es difeniloditiofosfinato de calcio.

12ª - Procedimiento para la flotación de minerales con espumantes, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 NOV 1952

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACEVEDO Y CAJAL
S. S.