

376280



376280

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE B-03  
SUBCLASE D

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY

RESIDENCIA: MIDLAND, Michigan, USA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONCENTRACION DE MENAS SULFURADAS POR FLOTACION EN PRESENCIA DE UN COMPUESTO COLECTOR DE FLOTACION"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 799.071 del 13.2.69

376280



1           La flotación es un procedimiento para el tratamien-  
to de una mezcla de sólidos minerales finamente divididos,  
v.g. una mena pulverulenta, suspendidos en un líquido con  
lo que se separa una porción de estos sólidos de los demás  
5           sólidos minerales finamente divididos, v.g. arcillas y ma-  
teriales similares presentes en la mena, mediante la in-  
troducción de un gas en el líquido (o proporcionando un gas  
in situ) para producir una masa espumosa que contiene algu-  
nos de los sólidos en la parte superior del líquido y de-  
10          jando en suspensión (sin espumar) otros componentes sólidos  
de la mena. La flotación está basada en el principio de que  
introduciendo un gas en un líquido que contiene partículas  
sólidas de diferentes materiales en suspensión se produce  
la adherencia de parte del gas a ciertos sólidos suspendidos  
15          y no a otros y hace que las partículas a las que se ha adhe-  
rido el gas sean más ligeras que el líquido. En consecuen-  
cia, ascienden a la superficie del líquido para formar una  
espuma.

20           Se han mezclado diversos agentes de flotación con  
la suspensión para mejorar el proceso de espumado. Estos  
agentes adicionales están clasificados de acuerdo con la  
función que realizan: colectores, v.g. compuestos carbona-  
dos de longitud de cadena larga, como los colectores de los  
minerales sulfurados incluidos los xantatos y tionocarbama-  
25          tos; espumadores que comunican la propiedad de formar una  
espuma estable, v.g. aceites naturales como aceite de pino  
y aceite de eucaliptus; modificadores como los activadores  
que inducen la flotación en presencia de un colector, v.g.  
sulfato de cobre; depresores, v.g. cianuro sódico, que tie-  
30          nen tendencia a impedir que un colector funcione como tal

376280



1 sobre cierto mineral que se desea retener en el líquido y por lo tanto impide que determinada sustancia sea arrastrada y forme parte de la espuma; reguladores de pH para producir resultados metalúrgicos óptimos, v.g. cal o sosa Solvay.

5 Es importante recordar que los aditivos del tipo mencionado están seleccionados para uso de acuerdo con la naturaleza de la mena, del mineral que se desee recuperar y de los otros aditivos que hayan de ser utilizados en combinación con aquellos.

10 No es esencial para la práctica del presente invento la completa comprensión de los fenómenos que hacen de la flotación una operación industrial especialmente valiosa. Sin embargo, parece que está asociada en gran parte con la afinidad selectiva de la superficie de las partículas sólidas, suspendidas en un líquido que contienen un gas atrapado, por una parte frente al líquido y por otra frente al gas.

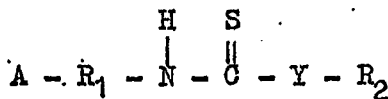
15 El principio de la flotación es aplicado en numerosos procesos de separación de minerales entre los cuales se encuentra la separación selectiva de minerales como los minerales de sulfuro de cobre, minerales de sulfuro de cinc, minerales de sulfuro de molibdeno y otros del grupo de los minerales de sulfuro de hierro. El presente invento se refiere a una nueva clase de compuestos. Estos compuestos  
20 únicos pueden ser utilizados como agentes colectores en un proceso de flotación. Con algunos de los compuestos se observan mejores recuperaciones y con otros se consigue una mayor selectividad. Algunos de los nuevos compuestos producen mejoras en ambos aspectos.

25 Los nuevos compuestos del presente invento corres-  
30

376280



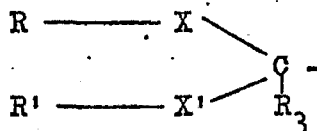
1 ponden a la fórmula general



5 donde  $R_1$  es un grupo alquileno que contiene hasta 10 átomos de carbono, preferiblemente hasta 5 átomos de carbono;  $R_2$  es un grupo hidrocarbilo, distinto de un grupo arilo en el que un átomo de la estructura anular está unido directamente a Y; Y es -S- o -O-; y A es un radical que corresponde a la fórmula

10

(1)



donde

15

(i)  $R_3$  es H o un grupo alquilo inferior conteniendo hasta 7 átomos de carbono y preferiblemente hasta 3 átomos de carbono;

(ii) cuando  $R_3$  es un grupo alquilo, X y X' son ambos -S- o -O-;

20

(iii) cuando X y X' son ambos -O- y  $R_3$  es un grupo alquilo inferior, R y R' son independientemente un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo o cicloalquenilo conteniendo hasta 7 átomos de carbono y preferiblemente hasta 3 átomos de carbono;

25

(iv) cuando X y X' son ambos -S- y  $R_3$  es un grupo alquilo inferior, R y R' son iguales y representan grupos alquilo, alquenilo, cicloalquilo o cicloalquenilo de hasta 7 átomos de carbono y preferiblemente hasta 3 átomos de carbono;

30

(v) cuando  $R_3$  es H, X y X' son independientemente -S- o -O- y R y R' son independientemente un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo o cicloalquenilo

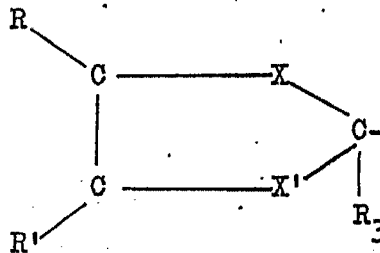


1

conteniendo hasta 7 átomos de carbono y preferi-  
blemente hasta 3 átomos de carbono;

o bien (2) A es un radical que corresponde a la  
fórmula

5



10

donde X y X' son independientemente -O- o -S-; R y R' son  
independientemente H o un grupo alquilo que contiene hasta  
5 átomos de carbono y preferiblemente hasta 3 átomos de car-  
bono y R<sub>3</sub> es H o un grupo alquilo conteniendo hasta 7 áto-  
mos de carbono y preferiblemente hasta 3 átomos de carbono.

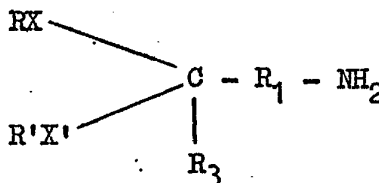
15

De preferencia, R<sub>2</sub> es un miembro seleccionado en-  
tre el grupo formado por alquilo o alquenilo de hasta 18  
átomos de carbono, preferiblemente hasta 10 átomos de car-  
bono; un grupo cicloalquilo o cicloalquenilo conteniendo  
hasta 8 átomos de carbono o un grupo aralquenilo o aral-  
quilo en el que las porciones alquilo y alquenilo contienen  
hasta 5 átomos de carbono y las porciones alquilo o alqueni-  
lo están unidas a Y.

20

Los nuevos compuestos pueden ser preparados, por  
ejemplo, haciendo reaccionar un aminoacetal, aminocetal,  
aminotioacetal o aminotiocetal correspondiente a la fórmula:

25



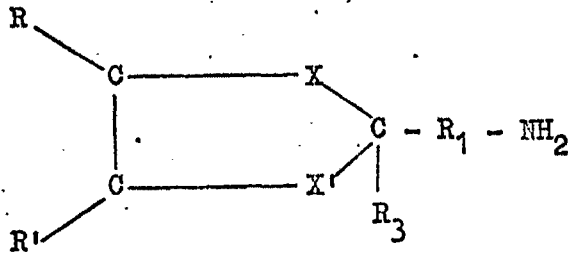
30

376280



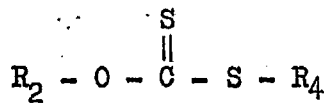
1

5



donde R, R', X, X', R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> son los definidos anteriormente, con un éster xantato correspondiente a la fórmula

10



donde R<sub>2</sub> es el definido anteriormente y R<sub>4</sub> es normalmente un grupo alquilo inferior como metilo o etilo. Durante la reacción se desprende un mercaptano, R<sub>4</sub>SH.

15

20

25

30

Los compuestos aquí definidos son especialmente adecuados para uso en procesos normales de flotación como colectores de flotación para concentrar el sulfuro de cobre y minerales análogos procedentes de menas sulfuradas. En estos procesos, en primer lugar se prepara una pulpa por molienda en húmedo de la mena hasta un tamaño adecuado, con o sin un modificador de pH. Después se agrega un agente espumador adecuado, v.g. aceite de pino, ácido cresílico, o una polialcoxiparafina. A continuación se agrega una cantidad efectiva de uno de los compuestos aquí definidos, preferiblemente comprendida entre 0,01 libras (4,5 g) y 0,25 libras (113 g) por tonelada corta (905 kg) de pulpa y después esta pulpa es sometida a agitación y aireación. Los minerales de cobre y los minerales sulfurados similares se recogen como espuma que rápidamente se separa por rebosamiento o despumación de la ganga residual y de los materiales no deseados y se recuperan los metales contenidos en ella.

376280



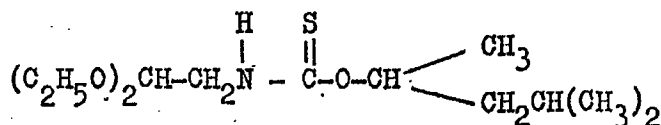
1

Los siguientes ejemplos ilustran el presente invento.

EJEMPLO 1

5

Se prepara una especie de compuesto comprendido dentro del presente invento y correspondiente a la fórmula:



de la siguiente forma:

10

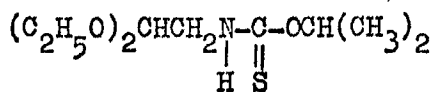
A 19,2 g de  $(i-Bu)CH_2CH-O-\overset{S}{\underset{||}{C}}-SCH_3$  se agregan 13,3 g de  $H_2N-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$ . La mezcla de reacción se calienta en un baño de vapor hasta 60°C, desprendiéndose  $CH_3SH$ . Se continúa calentando a una presión reducida de 30 mm hasta que cesa el desprendimiento de  $CH_3SH$ . El rendimiento es del 94 %. El producto es sometido a análisis infrarrojo y por resonancia magnética nuclear, confirmando dichos análisis la estructura indicada directamente más arriba.

15

EJEMPLO 2

20

Se prepara otro compuesto del presente invento correspondiente a la fórmula



de la siguiente forma:

25

De forma similar a la descrita en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 13,2 g de  $(CH_3)_2CH-O-\overset{S}{\underset{||}{C}}-SCH_3$  con 11,7 g de  $H_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2$ .

30

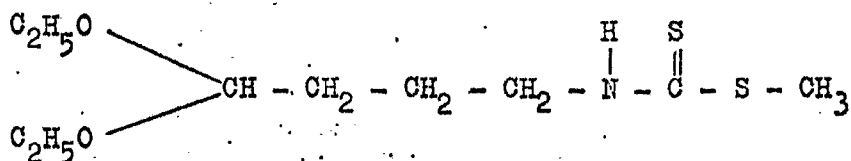
Se obtiene un rendimiento del 90 % de producto. La estructura del compuesto antes indicada es confirmada por análisis infrarrojo y de resonancia magnética nuclear del producto. El análisis parcial calculado del compuesto es:



1 C, 52,98 %, H, 9,00 % y N, 5,95 %. El análisis parcial en-  
contrado del producto obtenido es: C, 50,6 ¼ H, 8,5 %; y  
N, 6,3 %.

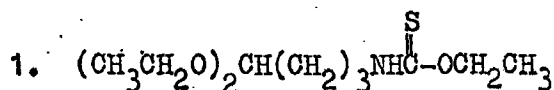
EJEMPLO 3

5 Se prepara otro compuesto del presente invento, co-  
rrespondiente a la fórmula:

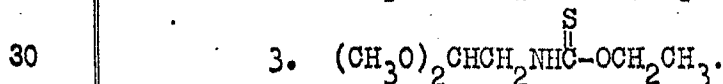
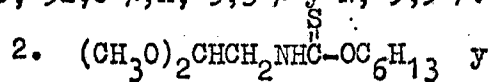


10 de la siguiente manera: Sobre 13,8 g de tritio carbonato  
de dimetilo se agregan 16,1 g del dietilacetal de 4-amino-  
butanal. La temperatura de la mezcla de reacción asciende  
a 50°C con desprendimiento de CH<sub>3</sub>SH. La reacción se com-  
pleta calentando la mezcla a una temperatura comprendida  
15 entre 55° y 60°C, bajo una presión reducida de 30 mm, has-  
ta que cesa el desprendimiento de CH<sub>3</sub>SH. El producto es un  
aceite, obtenido con un 92 % de rendimiento. La estructura  
antes atribuída para el compuesto es confirmada por análi-  
sis infrarrojo y de resonancia magnética nuclear.

20 Se preparan otras especies de compuestos de este  
invento de forma similar a la descrita en los ejemplos an-  
teriores. Los compuestos corresponden a las fórmulas si-  
guientes:



El análisis calculado es: C, 52,98 %; H, 9,30 %  
y N, 5,62 %. El análisis encontrado en el producto prepara-  
do es: C, 52,8 %; H, 9,3 % y N, 5,5 %.





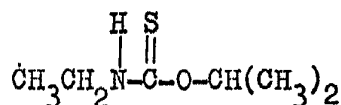
376280

1 El análisis calculado para este compuesto es:  
C, 43,50 %; H, 7,82 % y N, 7,25 %. El análisis encontrado  
en el producto preparado es: C, 42,9 %; H, 7,52; y N, 7,2%.

5 Todas las fórmulas de estos productos fueron con-  
firmadas por técnicas de análisis infrarrojo y de reso-  
nancia magnética nuclear.

EJEMPLO 4

10 Algunos de los nuevos compuestos comprendidos en  
el presente invento fueron empleados en una separación por  
flotación de sulfuro de cobre de una mena obtenida en el  
Sudoeste de Estados Unidos. Como control se empleó un co-  
lector de flotación normal correspondiente a la fórmula:



15 Se molió una muestra de mena durante 5 minutos has-  
ta una densidad de la pulpa del 59 % de sólidos, junto con  
0,6 libras/tonelada (272 g/905 kg) de cal. A continuación  
se diluyó la pulpa y se acondicionó durante 2 minutos con  
la cantidad indicada de compuesto colector, contenida en  
20 la Tabla I y 0,088 libras/tonelada (39,8 g/905 kg) del es-  
pumador. El pH de la pulpa era de 9,4. Después se efectuó  
la flotación durante 8 minutos. El concentrado y las colas  
obtenidas se secaron y analizaron. Los resultados obtenidos,  
los compuestos colectores y las cantidades empleadas se en-  
25 cuentran en la siguiente Tabla I.



376280

TABLA I

1

5

10

15

20

25

30

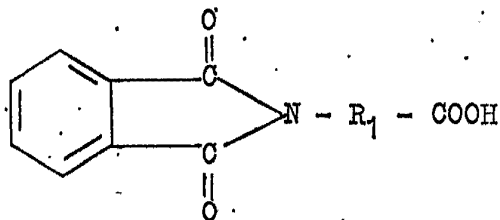
Prueba Nº	Compuesto colector	Libras/tonelada de azúcar (g/905 kg)	% de Cu recuperado
Control	Control	0,016 (7,25)	81,1
Control	Control	0,032 (14,5)	82,1
Control	Control	0,160 (72,5)	82,8
Control	Control	0,240 (109)	83,5
1	$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \parallel \\  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{NHCOC} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2  \end{array}  $	0,160 (72,5)	81,0
2	$  \begin{array}{c}  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOC} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $	0,016 (7,25)	83,2
3	el mismo	0,032 (14,5)	80,4
4	el mismo	0,160 (72,5)	81,4
5	$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \parallel \\  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCH}_2\text{NHCOC} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2  \end{array}  $	0,160 (72,5)	81,4
6	el mismo	0,240 (109)	83,2
7	$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \parallel \\  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{NHC} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{SCH}_3  \end{array}  $	0,016 (7,25)	81,0
8	el mismo	0,032 (14,5)	82,5
9	el mismo	0,160 (72,5)	82,6

Los aminoacetales cíclicos útiles en la preparación de los compuestos de este invento pueden ser preparados por diversos procedimientos conocidos en la síntesis orgánica. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar ftalimida potásica con un ácido  $\alpha$ -clorocarboxílico o  $\alpha$ -bromocarboxílico para formar un compuesto correspondiente a la fórmula

376280



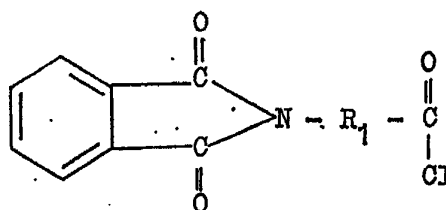
1



5

Este compuesto se puede poner después en contacto con cloruro de tionilo y una base para dar un compuesto correspondiente a la fórmula:

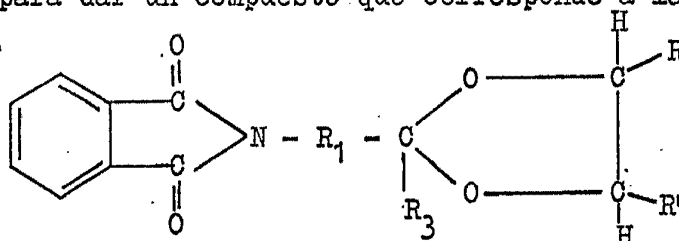
10



15

Después de haber purificado este compuesto, se reduce por el método Rosenmund con hidrógeno sobre un catalizador de paladio regulado, a las temperaturas más bajas a las cuales se desprende HCl para formar el aldehído correspondiente. El aldehído es condensado en presencia de SnCl<sub>4</sub> con un óxido de alquileo,  $\text{R}' - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H H}}{\text{C} - \text{C}}} - \text{R}$ , en un disolvente anhidro para dar un compuesto que corresponde a la fórmula:

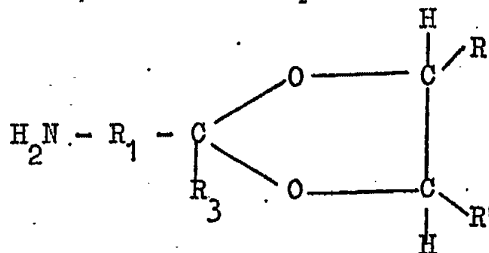
20



25

donde R<sub>3</sub> es H. Por tratamiento con hidrazina se obtiene el aminoacetal cíclico correspondiente a la fórmula:

30



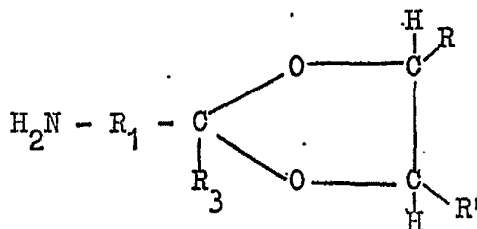
376280



1 donde R, R' y R<sub>1</sub> son los definidos anteriormente y R<sub>3</sub> es H.

Los aminocetales cíclicos, es decir los compuestos correspondientes a la fórmula general

5

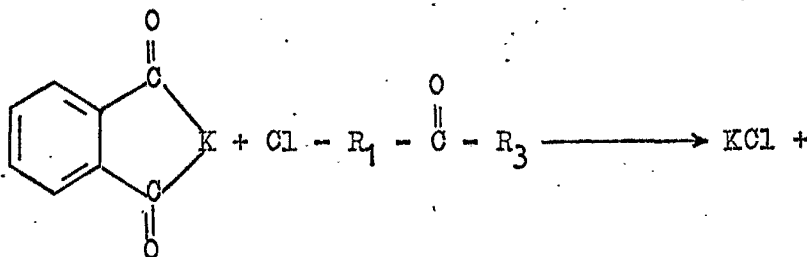


10

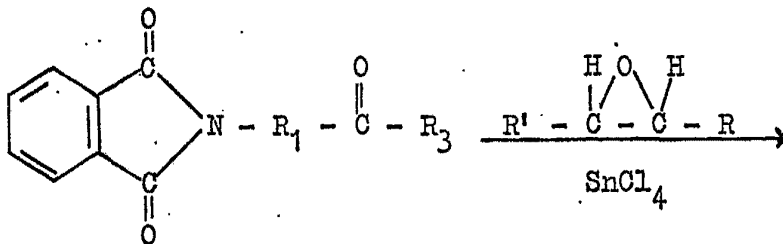
donde R, R' y R<sub>1</sub> son los definidos anteriormente y R<sub>3</sub> es un grupo alquilo inferior, pueden ser preparados de la siguiente forma: Se hace reaccionar una clorocetona o bromocetona con una sal de ftalimida. El producto se condensa en presencia de SnCl<sub>4</sub> con un óxido de alquileo en un disolvente anhidro y el producto resultante se trata con hidrazina para producir el aminocetal cíclico. La serie de etapas de reacción puede resumirse de la siguiente forma:

15

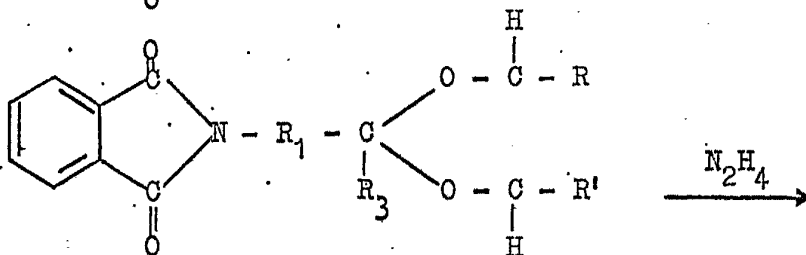
20



25



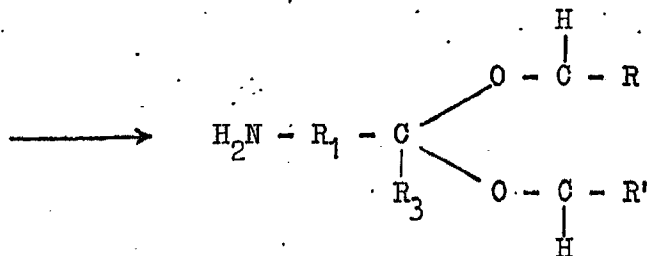
30





376280

1



5

10

Pueden prepararse otras especies cíclicas mediante la condensación de cianocetonas o nitrocetonas o cianoaldehidos o nitroaldehidos con epóxidos, seguido de la reacción del grupo ciano o nitro para transformarlo en grupo  $\text{NH}_2$ .

15

20

25

Los aminoacetales no cíclicos pueden prepararse por métodos conocidos para la conversión de compuestos carbonílicos en el acetal o cetal correspondiente, empleando compuestos carbonílicos sustituidos con grupos ciano o nitro y después efectuando la reducción de los grupos a  $-\text{NH}_2$  y también empleando ciertos compuestos aminocarbonílicos directamente. Igualmente, los aminoacetales y aminocetales, cíclicos y no cíclicos, pueden prepararse por aminación de haloacetales, etc., habiéndose preparado estos últimos compuestos por halogenación de compuestos carbonílicos antes de su conversión a acetales o cetales por métodos conocidos. Para una descripción detallada de diversos procedimientos de preparación de varios acetales y cetales de partida empleados en el presente invento, remitimos a Wagner y Zook, Synthetic Organic Chemistry, págs. 261-275, 1953.

30

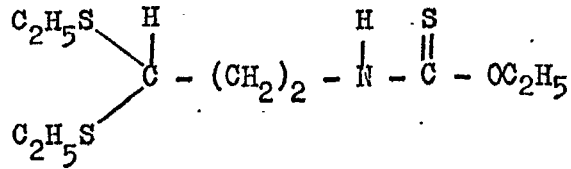
Los xantatos de partida pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar un alcóxido de metal alcalino con  $\text{CS}_2$  y después con cloruro de metilo. La reacción es repre-



376280



1

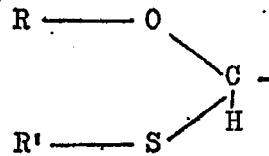


5

se obtiene en cantidades prácticamente cuantitativas.

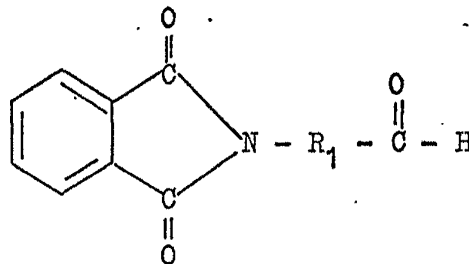
Otros aminoacetales que pueden ser empleados para preparar los compuestos del presente invento en los que A corresponde al radical

10



se preparan de la siguiente forma: Se hace reaccionar un aldehido correspondiente a la fórmula:

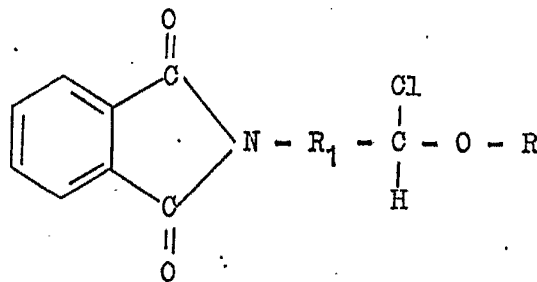
15



20

donde R<sub>1</sub> es el definido anteriormente, con un alcohol primario o secundario, ROH donde R es el definido anteriormente, y un haluro de hidrógeno seco, v.g. HCl, a la temperatura del hielo, para formar un compuesto correspondiente a la fórmula

25



30

(cuando se emplea HCl).

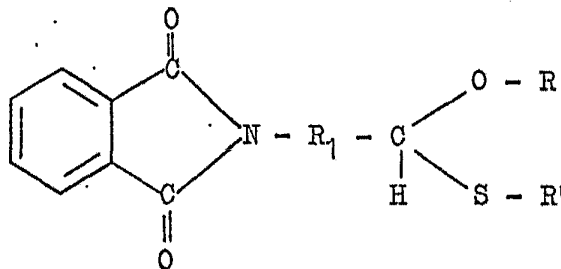


376280

1

Este compuesto se hace reaccionar con  $R'SNa$  para formar el compuesto

5



y este último se trata con hidrazina para dar el aminoacetil de partida.

10

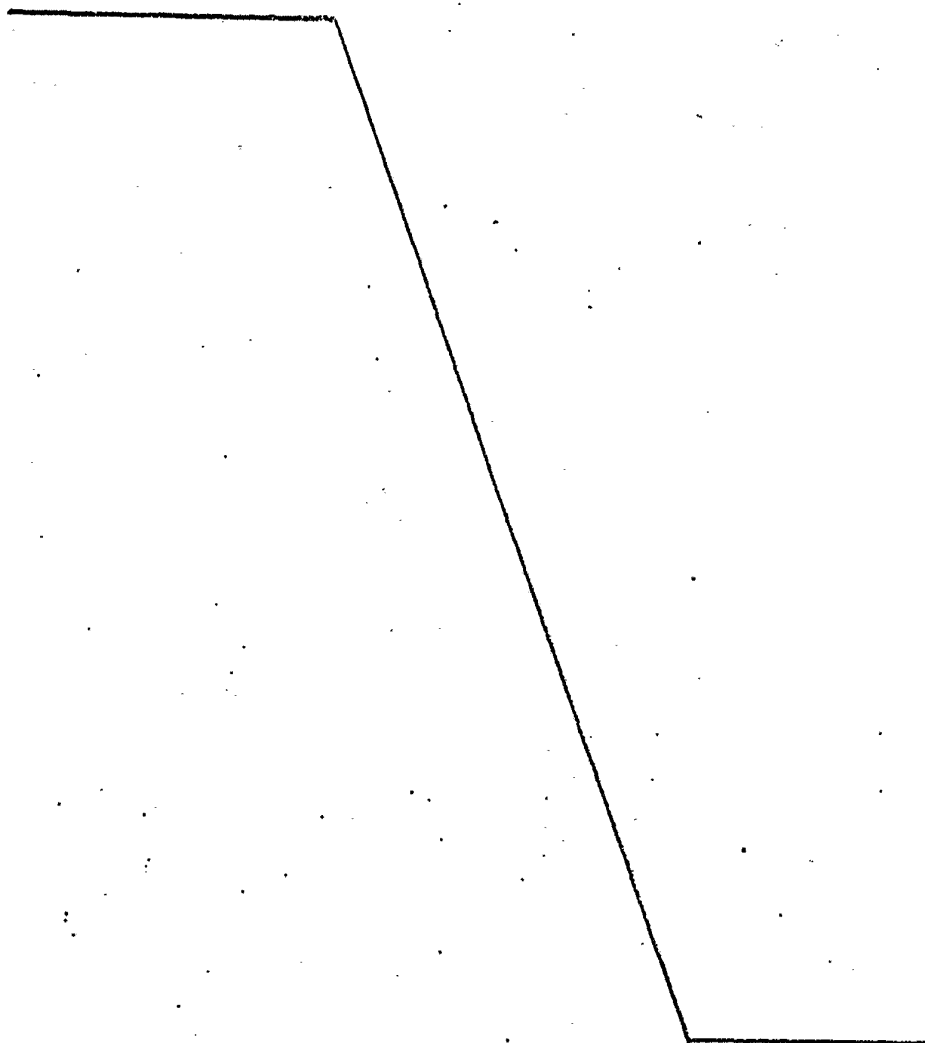
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15

20

25

30



376280

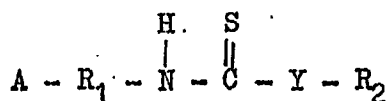


REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la concentración de menas sulfuradas por flotación en presencia de un compuesto colector de flotación, cuyo procedimiento consiste en someter la mena sulfurada en forma de pulpa a la acción de un colector de flotación constituido por un compuesto de fórmula:

5



donde

10

(a) R<sub>1</sub> es un grupo alquileo que contiene hasta 10 átomos de carbono;

(b) R<sub>2</sub> es un grupo hidrocarbilo, distinto de un grupo arilo en el que 1 átomo de la estructura anular está unido directamente a Y;

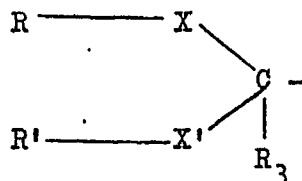
15

(c) Y es un miembro seleccionado entre el grupo formado por -S- o -O-; y

(d) A es un radical seleccionado entre el grupo formado por un radical de fórmula:

20

(1)



donde

25

(i) R<sub>3</sub> es un miembro seleccionado entre el grupo formado por H o un grupo alquilo que contiene hasta 7 átomos de carbono;

(ii) cuando R<sub>3</sub> es un grupo alquilo, X y X' son ambos iguales y están seleccionados entre el grupo formado por -S- o -O-;

30

(iii) cuando X y X' son ambos -O- y R<sub>3</sub> es un grupo



376280



1

H o un grupo alquilo conteniendo hasta 7 átomos de carbono.

5

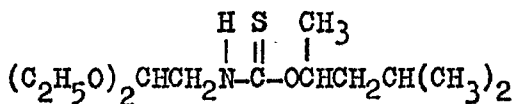
2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que R<sub>1</sub> tiene hasta 5 átomos de carbono y R<sub>2</sub> es un miembro seleccionado entre el grupo formado por alquilo o alqueno de hasta 18 átomos de carbono, cicloalquilo o cicloalqueno de hasta 8 átomos de carbono o aralquilo o aralqueno en el que las porciones alquilo y alqueno contienen hasta 5 átomos de carbono y las porciones alquilo y alqueno están unidas a Y.

10

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se emplean de 0,01 a 0,25 libras (4,5 g-113 g) de dicho compuesto por tonelada corta (905 kg) de pulpa de mena sulfurada.

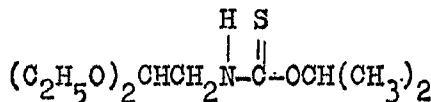
15

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho colector de flotación responde a la fórmula:



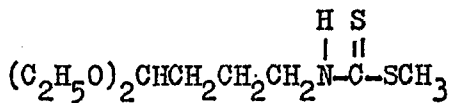
20

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho colector de flotación responde a la fórmula:



25

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho colector de flotación responde a la fórmula:



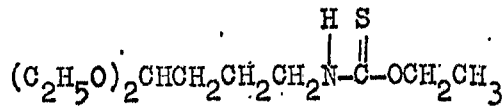
30

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho colector de flotación responde a la fórmula:

376280

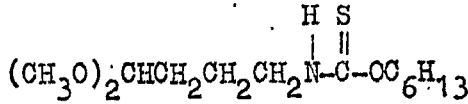


1



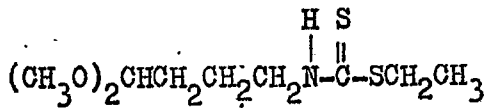
8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho colector de flotación responde a la fórmula:

5



9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho colector de flotación responde a la fórmula:

10



10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONCENTRACION DE MENAS SULFURADAS POR FLOTACION EN PRESENCIA DE UN COMPUESTO COLECTOR DE FLOTACION".

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 6 febrero 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30