



ES	(11) NUMERO	A1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
		24-3-1.976

P.- 62.460

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
12756/75	26-3-75	Gran Bretaña
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	BOLD	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE CANTIDADES VALIOSAS DE COBRE DESDE UNA SOLUCION ACUOSA ACIDA"		
(71) SOLICITANTE (S)		
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.		
(72) INVENTOR (ES)		
Robert TAYLOR y Abraham Johannes VAN DER ZEEUW		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

5 El invento se refiere a un procedimiento para
la separación de cantidades valiosas de cobre desde una so-
lución acuosa ácida de las mismas mediante extracción lí-
quido-líquido con un agente de extracción que comprende un
disolvente orgánico y una hidroxí-oxima disuelta, y también
10 se refiere a nuevas oximas. Agentes de extracción a base de
oximas son conocidos de :

(A) la memoria de patente británica 1.322.532, que descri-
be la utilización de una hidroxí-oxima de la fórmula gene-
ral

15



20

en que R representa un grupo alifático y A representa un
grupo orgánico cíclico que lleva como sustituyentes al me-
nos un grupo hidroxilo junto a un átomo de carbono de ani-
llo en una posición 2 - siendo asignado el número 1 al át-
mo de carbono del anillo con el que está unido el grupo
-C(=NOH)-R- y un grupo orgánico D;

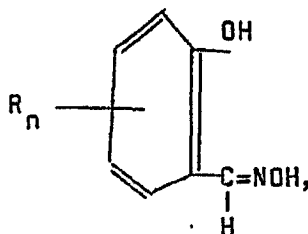
25

(B) la memoria de patente de los Estados Unidos 3.428.449,
que describe la utilización de una 2-hidroxibenzofenona-

-oxima sustituida con un grupo o con grupos alifáticos saturados o etilénicamente insaturados, o con el grupo o grupos éter correspondientes; y

5 (C) la memoria de publicación alemana 2.334.901, que describe la utilización de una salicilaldoxima de la fórmula general

10



15

en la que todos los símbolos R - que pueden ser iguales o diferentes representan un átomo de halógeno o un grupo nitro, ciano, amino primario, amino secundario, amino terciario, alcoholo, alqueno, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo, 20 alcoxi, ariloxi, aralcoxi o aciloxi o un derivado sustituido del mismo, n es un número entero de 1 a 4 inclusive, y la cual aldoxima contiene en total al menos tres átomos de carbono en el grupo o grupos alcoholo R.

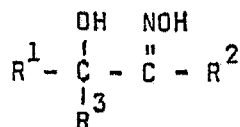
25

La extracción se puede llevar a cabo de mo

do continuo poniendo en contacto la solución acuosa ácida con una solución de la hidroxí-oxima, por ejemplo, en queroseno, preferiblemente con vigorosa agitación. Luego, la fase orgánica es separada de la fase acuosa y extraída o separada con agotamiento con una solución acuosa que con
5 tiene un ácido fuerte. Las cantidades valiosas de cobre son transferidas de este modo a la solución acuosa de extracción o separación con agotamiento en forma de sales de cobre y luego pueden ser recuperadas, por ejemplo, por
10 cristalización, o en forma de cobre por electrólisis, mientras que la fase orgánica que contiene la hidroxí-oxima liberada es utilizada ventajosamente de nuevo para subsiguientes extracciones de cobre. La extracción es muy apropiada para la separación de cantidades valiosas de cobre
15 con respecto de cantidades valiosas de hierro.

La memoria de patente de los Estados Unidos 3.428.449 describe que la utilización de las 2-hidroxibenzofenona-oximas mencionadas bajo (B) en combinación con alfa-hidroxí-oximas alifáticas de la fórmula general

20

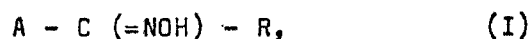


25

5 en que R^1 , R^2 y R^3 pueden ser cualesquiera entre una variedad de radicales orgánicos tales como radicales alifáticos y alcohilarílicos, mientras que R^3 puede representar también un átomo de hidrógeno, da como resultado una mejoría en la velocidad de la extracción de cobre.

Se ha encontrado ahora que esta mejoría se logra también, y algunas veces en una mayor extensión, con otras combinaciones de oximas.

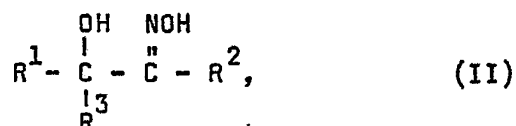
10 El invento puede ser definido como relacionado con un procedimiento para la separación de cantidades valiosas de cobre desde una solución acuosa ácida de las mismas mediante extracción líquido-líquido con un agente de extracción que comprende un disolvente orgánico y, disueltas en ésta, (1) una hidroxí-oxima de la fórmula general
15



20 en que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alifático y A representa un grupo aromático que lleva como sustituyentes un grupo hidroxilo junto a un átomo de carbono de anillo en una posición 2 -siendo asignado el número I al átomo de carbono de anillo al que está unido el grupo $-C(=NOH)-R$ - y opcionalmente un grupo orgánico D,
25 y/o (2) una 2-hidroxibenzofenona-oxima sustituida con un

grupo o con grupos alifáticos saturados o etilénicamente
 insaturados o con el grupo o grupos éter correspondientes,
 así como también disueltas en dicho disolvente orgánico
 (a) una hidrocarbilo-hidroxiometil-cetona-oxima, (b) una
 5 2-hidroxi-aldoxima en que el átomo de carbono que lleva
 el grupo hidroxilo lleva también dos grupos hidrocarbilo
 o un grupo hidrocarbilo y un átomo de hidrógeno, (c) una
 2-hidroxicicloalcanona-oxima en que el anillo cicloali-
 fático lleva también uno o más grupos orgánicos, y/o -
 10 en la presencia de una hidroxí-oxima de la fórmula gene-
 ral I, en combinación o no con una 2-hidroxibenzofenona-
 oxima mencionada bajo (2) - (d) una alfa-hidroxi-oxima
 alifática de la fórmula general

15



20 en que R¹, R² y R³ representan cada uno un grupo orgáni-
 co y R³ puede representar también un átomo de hidrógeno.

El procedimiento de acuerdo con el presen-
 te invento tiene un considerable efecto sinérgico - en com-
 paración con la utilización de las oximas mencionadas ba-
 25 jo (1) y (2) en la ausencia de las mencionadas bajo (a),

(b), (c) y (d) - sobre la velocidad de extracción, lo cual tiene consecuencias económicas muy favorables. Apenas hay algún efecto desfavorable, si lo hay, sobre la selectividad de la extracción con respecto a hierro, de manera que 5 soluciones acuosas que contienen también cantidades valiosas de hierro son soluciones de partida muy apropiadas. La solución acuosa ácida tiene preferiblemente un pH entre 0 y 3.

El porcentaje molar en que se emplean las 10 oximas mencionadas bajo (a), (b), (c) y/o (d)-calculado con respecto a las oximas mencionadas bajo (1) y/o (2)-, no es crítico. El porcentaje molar que puede emplearse del mejor de los modos puede ser establecido con facilidad mediante simples experimentos de extracción, en que 15 este porcentaje es aumentado, partiendo, por ejemplo, de 0,1. El mejor porcentaje es aquél con el cual la velocidad de extracción ha alcanzado un nivel constante. Este porcentaje estará casi siempre entre 1 y 100. Se concederá la preferencia a porcentajes entre 2 y 20 y particularmente entre 4 y 12. 20

El grupo hidrocarbilo en la hidrocarbilo-hidroxi-
metil-cetona-oxima puede ser, por ejemplo, un grupo
alcohilo, aromático o cicloalcohilo, sustituido o no o
que contenga heteroátomos. Se han obtenido resultados muy
25 buenos con hidrocarbilo-hidroxi-metil-cetona-oximas que po-

seen un grupo alcoholo, particularmente con alcohol-hidro
ximetilcetona-oximas y alcoholifenil-hidroximetil-cetona-
oximas; las velocidades de extracción alcanzadas con em-
pleo de cada uno de estos dos grupos de oximas en el pro-
cedimiento del invento son usualmente mayores que las ob-
tenidas con una mezcla de oximas utilizadas de acuerdo con
la memoria de patente de los Estados Unidos 3.428.449.
El número de átomos de carbono en los grupos alcoholo es
preferiblemente mayor que cinco. Se han obtenido excelen-
tes resultados con n-dodecil-hidroximetil-cetona-oxima y
para-n-decilfenil-hidroximetil-cetona-oxima. Otros ejem-
plos de dichas oximas son para-n-dodecilfenil-hidroxi-
metil-cetona-oxima, para-n-nonilfenil-hidroximetil-cetona-
oxima, para-ter-nonilfenil-hidroximetil-cetona-oxima,
n-nonil-hidroximetil-cetona-oxima, 2-metilnonil-hidroxi-
metil-cetona-oxima y para-n-decilbencil-hidroximetil-ceto-
na-oxima.

Los grupos hidrocarbilo presentes en las
2-hidroxi-aldoximas mencionadas bajo (b) son, por ejemplo,
grupos alcoholo, alqueno, aromáticos o cicloalcohólicos.
La presencia de sustituyentes o hetero-átomos - por ejem-
plo, átomos de oxígeno - en estos grupos hidrocarbilo,
no queda excluída. Las 2-hidroxi-aldoximas son preferible-
mente 2-hidroxi-alcanal-oximas, en particular las que tie-
nen de 8 a 20 átomos de carbono por molécula. Se han al-

canzado velocidades de extracción particularmente altas con 2-hidroxi-2-metilpentadecanal-oxima, 2-hexil-2-hidro-xidecanal-oxima y 2-hidroxi-2-pentilnonanal-oxima.

5 Otros ejemplos de estas oximas son 2-hi-droxi-2-metiltetradecanal-oxima, 2-etil-2-hidroxi-dodeca-nal-oxima, 2-butil-2-hidroxi-decanal-oxima, 2-hidroxi-2-pentildecenal-oxima y 2-hidroxi-2-pentilundecanal-oxi-ma.

10 El grupo o los grupos orgánicos unidos al anillo cicloalifático de la 2-hidroxicicloalcanona-oxi-ma mencionada bajo (c) pueden ser, por ejemplo, grupos aromáticos, cicloalifáticos, alquénlicos o - cosa pre-ferida - grupos alcohol. La presencia de sustituyentes o heteroátomos, por ejemplo átomos de oxígeno, en estos
15 grupos hidrocarbilo no queda excluida. Se prefieren 2-hidroxiciclododecanona-oximas, particularmente aquellas en que el anillo lleva uno o más grupos alcohol. Se han logrado velocidades de extracción muy elevadas con 2-al-cohil-2-hidroxiciclododecanona-oximas, particularmente
20 con 2-hidroxi-2-metilciclododecanona-oxima y 2-hidroxi-2,6,10-trimetilciclododecanona-oxima. Otros ejemplos de estas 2-hidroxicicloalcanona-oximas son 2-hidroxi-4-nonilciclohexanona-oxima, 4-dodecil-2-hidroxi-ciclohe-xanona-oxima, 2-hidroxi-3-metilciclododecanona-oxima,
25 2-etil-2-hidroxiciclododecanona-oxima, 2,6,10-trietil-2-

-hidroxiciclododecanona-oxima y 2-hidroxi-6-nonilciclododecanona-oxima.

R^1 , R^2 y R^3 en la fórmula general II pueden representar, cada uno, por ejemplo, un grupo aromático, cicloalifático o alcoholilo. La presencia de sustituyentes o heteroátomos, por ejemplo átomos de oxígeno, no queda excluida. R^1 y R^2 representan preferiblemente grupos alcoholilo ramificados o grupos hidrocarbilo insaturados, que contienen de 6 a 20 átomos de carbono. R^1 y R^2 son preferiblemente iguales entre sí; cuando éstos son grupos alcoholilo, son preferiblemente grupos alcoholilo secundarios. R^3 representa preferiblemente un átomo de hidrógeno. Se han logrado elevadas velocidades de extracción con 5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona-oxima. Otros ejemplos de compuestos de la fórmula general II son 8-hidroxi-7-tetradecanona-oxima y 6,9-dietil-7-hidroxi-8-tetradecanona-oxima.

El grupo aromático A en la fórmula general I puede ser carbocíclico o heterocíclico. Ejemplos de grupos A son grupos fenilo, naftilo, furilo y piridilo. Se concede la preferencia a un grupo fenilo.

El grupo o los grupos orgánicos D unidos al grupo aromático A pueden ser, por ejemplo, grupos alcoholilo, cicloalcoholilo, arilo, alcoholilarilo, arilalcoholilo, alquenilo, alcapolienilo, alcoxi, alcoholitio, ariloxi, aralcoxi o alcoxicarbonilo. Se concede la preferencia a

grupos alcohol. El grupo o los grupos alcohol pueden ser rectos o ramificados. La hidroxí-oxima de la fórmula general I contiene preferiblemente al menos siete átomos de carbono en el o los grupos alcohol unidos al grupo aromático A, y en particular no contiene más de 14. Más generalmente, el número de átomos de carbono en el grupo o los grupos D puede oscilar, por ejemplo, entre 1 y 20. El número de átomos de carbono es la suma del número de átomos de carbono presentes en los grupos alcohol juntos. Ejemplos de grupos alcohol D apropiados son etilo, 1-metilbutilo, 1-metilpentilo, 1-metilhexilo, 1-metilheptilo, 1-metiloctilo, 1-metildecilo, 1-metiltetradecilo y ter-nonilo (una mezcla de grupos nonilo ramificados derivados de trímeros de propeno). El grupo aromático A puede llevar también grupos amino primario, amino secundario y amino terciario y sustituyentes inorgánicos, por ejemplo, átomos de cloro y grupos nitro.

Un grupo alifático representado por R en la fórmula general I puede ser, por ejemplo, un grupo alcohol, alquenilo o alcapolienilo. El grupo alifático R puede ser recto o ramificado y puede ^{contener} ~~contener~~ sustituyentes - por ejemplo un grupo fenilo - y/o heteroátomos - por ejemplo un átomo de oxígeno -. Como regla general ha mostrado ser muy favorable un grupo recto. El número de átomos de carbono del grupo R puede oscilar, por ejemplo, entre

1 y 20. Un grupo alcoholo es preferido generalmente. Ejemplos de grupos alcoholo apropiados son : grupos metilo, etilo, n-pentilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-undecilo, n-tridecilo y n-heptadecilo. Son muy apropiados los

5. grupos metilo, ya que comunican a la oxima las máximas ve locidades de extracción y de separación. Es también muy apropiado un grupo bencilo. Ejemplos de hidroxioximas muy apropiadas son metil-4-butil-2-hidroxifenil-cetona-oxima, metil-2-hidroxi-5-ter-nonilfenil-cetona-oxima,

10 n-heptil-2-hidroxi-5-(1-metilhexil)-fenil-cetona-oxima, n-octil-2-hidroxi-5-(1-metilheptil)-fenil-cetona-oxima, n-nonil-2-hidroxi-5-(1-metiloctil)-fenil-cetona-oxima y n-nonil-2-hidroxi-5-(1-metilhexil)-fenil-cetona-oxima. Otros ejemplos son n-tridecil-2-hidroxi-5-metil-fenil-cetona-oxima, metil-2-hidroxi-5-(1-metilhexil)-fenil-cetona-oxima, etil-2-hidroxi-5-(1-metilundecil)-fenil-cetona-oxima, n-pentil-2-hidroxi-5-(1-metildecil)-fenil-cetona-oxima, n-undecil-2-hidroxi-5-(1-metilpentil)-fenil-cetona-oxima, n-heptil-2-hidroxi-5-(1-metiltetradecil)-fenil-cetona-oxima, n-undecil-2-hidroxi-5-(1-metilheptil)-fenil-cetona-oxima y n-heptadecil-2-hidroxi-5-(1-metilheptil)-fenil-cetona-oxima. Se han obtenido excelentes resultados con metil-2-hidroxi-5-ter-nonilfenil-cetona-oxima y con bencil-2-hidroxi-5-ternonil-fenil-cetona-oxima. Estos dos compuestos pueden ser prepara-

25

dos utilizando como precursor 4-ter-nonilfenol, obtenido alcoholando fenol con trómero de propeno.

Ejemplos de hidroxí-oximas de la fórmula general I en que R representa un átomo de hidrógeno son

5 5-ter-butí-2-hidroxibenzaldoxima, 5-dodecíl-2-hidroxibenzaldoxima, 3,5-di-ter-butí-2-hidroxibenzaldoxima, 2-hidroxí-5-octíbenzaldoxima, 2-hidroxí-3,5-di-ter-pentíbenzaldoxima, 2-hidroxí-5-ter-noníbenzaldoxima y

10 2-hidroxí-3,5-di-(1-metilbutí)-benzaldoxima. Se han obtenido velocidades de extracción muy elevadas con la oxima mencionada en último término.

Las 2-hidroxíbenzofenona-oximas mencionadas bajo (2) son las descritas en la memoria de patente de los Estados Unidos 3.428.449. Entre estas oximas se

15 prefieren las sustituidas en una posición 5, particularmente las que llevan sustituyentes alcoholo. Se han obtenido muy buenos resultados con 2-hidroxí-5-ter-noníbenzofenona-oxima.

Se han obtenido excelentes resultados con

20 las siguientes combinaciones de oximas : metil-2-hidroxí-5-ter-noní-fenil-cetona-oxima con n-dodecíl-hidroximetil-cetona-oxima o para-n-decíl-fenil-hidroximetil-cetona-oxima; bencíl-2-hidroxí-5-ter-noní-fenil-cetona-oxima con n-dodecíl-hidroximetil-cetona-oxima o 2-hidroxí-2-

25 -metilpentadecanal-oxima; 2-hidroxí-5-(1-metiloctí)-ben-

zofenona-oxima con n-dodecil-hidroximetil-cetona-oxima, 2-hidroxi-2-metilpentadecanal-oxima o 2-hidroxi-2,6,10-trimetil-ciclododecanona-oxima; 2-hidroxi-3,5-di-(1-metilbutil)-benzaldoxima y n-dodecil-hidroximetil-cetona-oxima.

5

Se ha encontrado que una proporción favorable en volumen del agente de extracción a la solución acuosa ácida es de 1:3 a 3:1. No obstante, pueden utilizarse también proporciones situadas fuera de este margen. Como regla general, la extracción se desarrolla con facilidad entre 15 y 35°C. No obstante, no quedan excluidas temperaturas mayores o menores, por ejemplo entre 0°C y 15°C y entre 35°C y 75°C.

10

Preferiblemente, la miscibilidad mútua de la solución acuosa ácida y del disolvente orgánico no deberá exceder de 5% en volumen, y en particular deberá ser menor de 1% en volumen. Disolventes apropiados son, por ejemplo, disolventes halogenados, tales como cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano y di-(2-cloroetil)-éter, y en particular hidrocarburos, por ejemplo queroseno, tolueno y los xilénos.

20

2-alcohol-2-hidroxiciclododecanona-oximas en que diez átomos de carbono del anillo no están sustituidos - por ejemplo, 2-hidroxi-2-metilciclododecanona-oxima -, 2,6,10-trialcohol-2-hidroxiciclododecanona-oxi-

25

mas en que los tres grupos alcoholo son iguales y ocho átomos de carbono del anillo no están sustituidos - por ejemplo 2-hidroxi-2,6,10-trimetilciclododecanona-oxima - y 4-alcohol-2-hidroxiciclohexanona-oximas - por ejemplo, 5 4-alcohol-2-hidroxiciclohexanona-oximas en que el grupo alcoholo tiene más de tres átomos de carbono, tal como en 2-hidroxi-4-n-pentilciclohexanona-oxima - son nuevos compuestos. Los nuevos compuestos pueden ser preparados por reacción del correspondiente precursor etilénicamente 10 insaturado con ácido nitrosil-sulfúrico, seguido por reacción con agua del 2-hidroxiimino-hidrógeno-sulfato formado.

Así, una 2-alcohol-2-hidroxiciclododecanona-oxima en que 10 átomos de carbono del anillo no están 15 sustituidos, es formada haciendo reaccionar el correspondiente 2-alcoholciclododeceno con ácido nitrosil-sulfúrico, seguido por reacción con agua del hidrógeno-sulfato de 1-alcohol-2-hidroxiiminociclododecilo formado. Por ejemplo, la 2-hidroxi-2-metilciclododecanona-oxima es 20 formada haciendo reaccionar 2-metilciclododeceno con ácido nitrosil-sulfúrico, seguido por reacción con agua del hidrógenosulfato de 1-metil-2-hidroxiiminociclododecilo formado. Las 2,6,10-trialcohol-2-hidroxiciclododecanona-oximas en que los tres grupos alcoholo son iguales y 25 ocho átomos de carbono del anillo no están sustituidos,

son formadas haciendo reaccionar el correspondiente 2,6,10-trialcohol-1-ciclododeceno con ácido nitrosil-sulfúrico, seguido por reacción con agua del 1,5,9-trialcohol-2-hidroxiimino-hidrógeno-sulfato formado. Por ejemplo, la 5. 2-hidroxi-2,6,10-trimetil-ciclododecanona-oxima es formada haciendo reaccionar 2,6,10-trimetil-1-ciclododeceno con ácido nitrosil-sulfúrico, seguido por reacción con agua del 1,5,9-trimetil-2-hidroxiimino-hidrógeno-sulfato formado. Las 4-alcohol-2-hidroxiciclohexanona-oximas - en 10 tre las cuales aquellas en que el grupo alcoholo tiene más de tres átomos de carbono - son formadas haciendo reaccionar el correspondiente 4-alcohol-1-ciclohexeno con ácido nitrosil-sulfúrico, seguido por reacción con agua del hidrógeno-sulfato del 5-alcohol-2-hidroxiiminociclohexilo formado. Por ejemplo, la 2-hidroxi-4-n-pentilciclohexanona-oxima es formada haciendo reaccionar 4-n-pentil-1-ciclohexeno con ácido sulfúrico, seguido por reacción con agua del hidrógeno-sulfato de 5-n-pentil-2-hidroxiiminociclohexilo formado. 15

20 El invento es ilustrado adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos. Las extracciones descritas en los ejemplos se realizaron en un embudo separador que consistía en un recipiente de paredes rectilíneas, graduado, con una capacidad de 0,25 litros, equipado con 25 un agitador de dobles paletas y provisto en su fondo con

un grifo de cierre para el vaciado. Los dos líquidos de partida fueron introducidos a través de la abertura superior. La solución acuosa de partida contenía sulfato de cobre y sulfato férrico en concentraciones, respectivamente, de 63 y 36 milimoles/litro, y una cantidad de ácido sulfúrico tal que el pH fuese de 1,90. El disolvente orgánico era una fracción de queroseno que tenía un margen de ebullición a la presión atmosférica desde 210°C hasta 240°C. Una mezcla de 100 ml de la solución acuosa de partida y 100 ml del agente de extracción orgánico de partida fue agitada en el embudo a una temperatura de 25°C con una velocidad de 2.000 revoluciones/minuto. En diversos momentos, se tomaron muestras de la mezcla que estaba siendo agitada. Las dos fases de las muestras fueron separadas y se determinó el porcentaje del cobre extraído, calculado con respecto al equilibrio.

Las oximas que pertenecían a los grupos (a), (b), (c) y (d) indicados anteriormente, y utilizadas en los Ejemplos I-IV se mencionan en la Tabla I, y han sido numeradas según se indica en esta tabla.

25

Tabla I

	<u>Nombre de oxima</u>	<u>Número</u>
5	(n-dodecil)-(hidroximetil)-cetona-oxima	1
	(para-n-decilfenil)-(hidroximetil)-cetona-oxima	2
	2-hidroxi-2-metilpentadecanal-oxima	3
	2-hexil-2-hidroxidecanal-oxima	4
	2-hidroxi-2-pentilnonanal-oxima	5
10	2-hidroxi-4-pentilciclohexanona-oxima	6
	2-hidroxi-2-metilciclododecanona-oxima	7
	2-hidroxi-2,6,10-trimetilciclododecanona-oxima	8
	5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona-oxima	9

15 Ejemplo I.

A. Que no es de acuerdo con el invento

20 La fracción de queroseno sólo contenía 0,2 moles de metil-(2-hidroxi-5-ter-nonilfenil)-cetona-oxima por litro. Esta oxima fue preparada por oximación de (2-
-hidroxi-5-ter-nonilfenol)-metil-cetona con hidroxilamina. Esta cetona fue preparada por transposición según Fries de acetato de 4-ter-nonilfenilo, preparado a partir de
25 un 4-ter-nonilfenol disponible en el comercio. Este último compuesto se había obtenido por alcoholación de fenol

con una mezcla de trímeros de propeno ramificados. La Tabla II muestra el porcentaje del cobre extraído en diversos momentos tras el comienzo del experimento, bajo el encabezamiento Experimento 1.

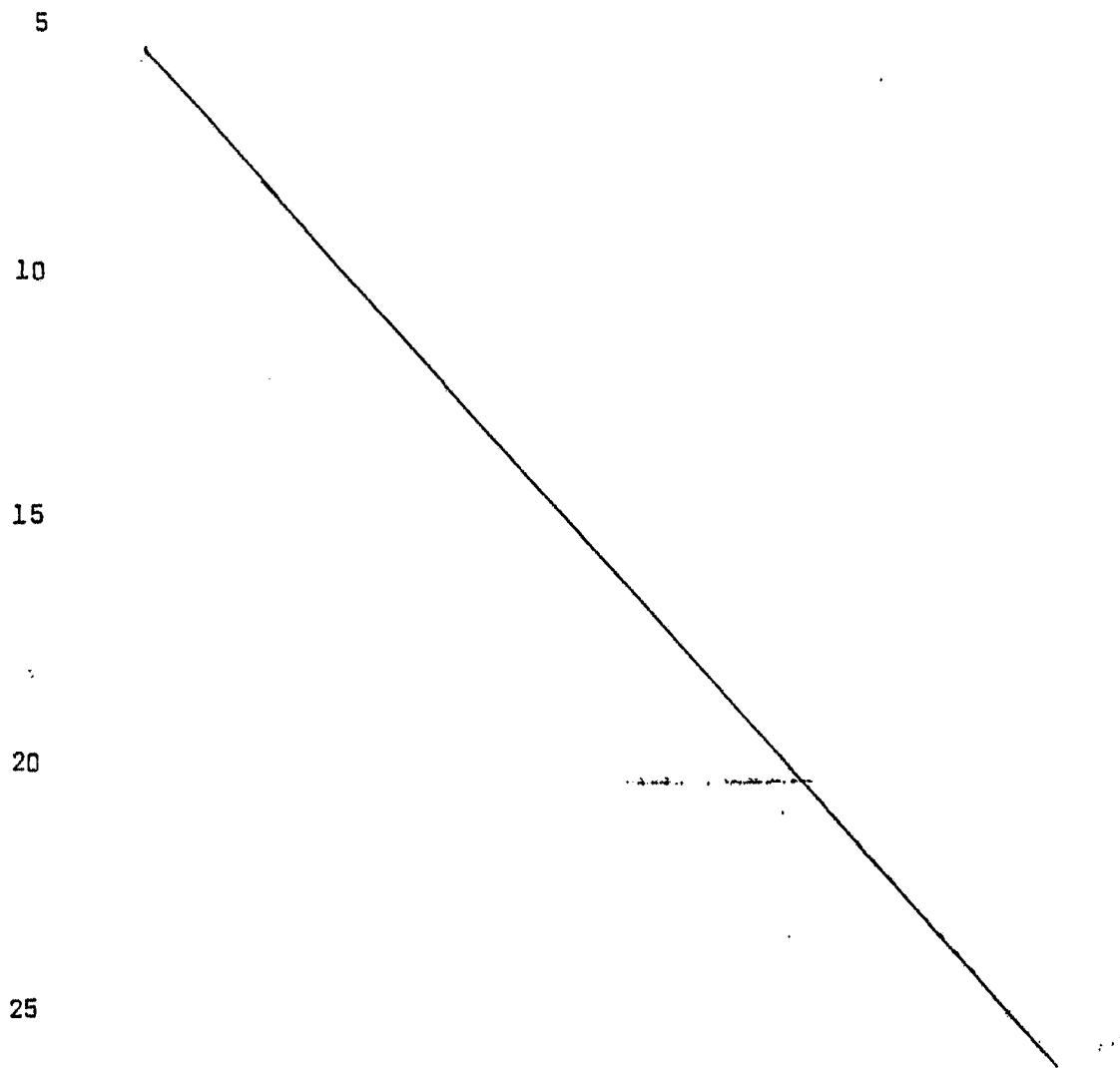


Tabla II

Muestra tomada	Experimento No	1 ¹⁾	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18 ¹⁾		
... segundos	Segunda oxima, No	ninguna	1	1	1	2	2	3	4	5	6	7	8	8	8	8	8	9	9	2)	
después del co-	% en moles de se-	0	1	5	10	5	10	10	10	10	10	10	10	1	2	5	7,5	10	10		
mienzo del ex-	gunda oxima																				
perimento																					
		----- % de cobre extraído -----																			
5			54	69																	
15	49	60	85	94	68	82	69	72	72	62	86	53	60	60	65	75	84	70	71		
30	69	75	92	97	80	93	83	83	78	68	94	62	71	71	77	86	93	77	83		
45		80	98	87																	
60	73	87	97	99	93	97	92	92	90	83	94	75	73	89	95	95	86	95			
90	79	94	100	100	100	100	99	95	94	89	100	84	84	994	99	100	92	100			

- 1) que no es de acuerdo con el invento
- 2) acerca de la composición, véase la memoria descriptiva.

Tabla II

Muestra tomada	Experimento N ^o	1 ¹⁾	2	3
.... segundos	Segunda oxima, N ^o	ninguna	1	1
después del co-	mo en moles de se-	0	1	5
mienzo del ex-	gunda oxima			1
perimento				

5				
15		49	60	85
30		69	75	92
45			80	
60		73	87	97
90		79	94	100

1) que no es de acuerdo con el invento

2) acerca de la composición, véase la memoria descriptiva.

Tabla II

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18 ¹⁾
1a	1	1	1	2	2	3	4	5	6	7	8	8	8	8	8	9	2)
	1	5	10	5	10	10	10	10	10	10	1	2	5	7,5	10	10	

 % de cobre extraído

				54	69												
60	85	94	68	82	69	72	72	62	86	53	60	65	75	84	70	71	
75	92	97	80	93	83	83	78	68	94	62	71	77	86	93	77	83	
80		98	87														
87	97	99	93	97	92	92	90	83	94	75	73	89	95	95	86	95	
94	100	100		100	99	95	94	89	100	84	84	99	99	100	92	100	

la descriptiva.

B) De acuerdo con el invento

El queroseno contenía 0,2 moles de metil-
-(2-hidroxi-5-ternonilfenil)-cetona-oxima por litro y una
5 segunda oxima numerada tal como se indica en la Tabla II,
segunda línea.

La tercera línea de la Tabla II indica las
concentraciones, calculadas con respecto a metil-(2-hi-
droxi-5-ter-nonilfenil)-cetona-oxima en que estaba presen-
10 te la segunda oxima. La Tabla II presenta también el por-
centaje de cobre extraído bajo los encabezamientos Expe-
rimentos 2 a 17. Estos resultados muestran - comparados
con los del Experimento 1 - un efecto sinérgico conside-
rable sobre la velocidad de extracción.

15 C. Que no es de acuerdo con el invento

El queroseno utilizado en el Experimento nú-
mero 18 contenía 0,2 moles de 2-hidroxi-5-ter-nonilbenzo-
fenona-oxima por litro y 11% de 5,8-dietil-7-hidroxi-6-do-
20 decanona-oxima, calculado con respecto a la primera de las
oximas. La Tabla I, primera columna desde la derecha, mues-
tra los resultados. Las velocidades de extracción alcanza-
das con las oximas 1 y 2 son mayores que las obtenidas con
la mezcla conocida de oximas utilizadas en el Experimento
25 18, y las logradas con las oximas 3, 4, 7 y 8 son aproxima-

damente iguales a las obtenidas con dicha mezcla conocida.

Ejemplo II

A. Que no es de acuerdo con el invento

5 El queroseno contenía sólo 0,2 moles de bencil-
----- cill-(2-hidroxi-5-ter-nonilfenil)-cetona-oxima por litro;
La Tabla III muestra el porcentaje de cobre extraído bajo
el encabezamiento Experimento nº 1.

B. De acuerdo con el invento

10

El queroseno contenía 0,2 moles de bencil-
-(2-hidroxi-5-ter-nonilfenil)-cetona-oxima por litro y 10%
en moles, calculado con respecto a bencil-(2-hidroxi-5-ter-
-nonil)-fenil-cetona-oxima, de una segunda oxima, cuyo nú-
15 mero se indica en la Tabla III, segunda línea. La Tabla
III presenta el porcentaje de cobre extraído bajo los en-
cabezamientos Experimentos 2 - 5.

20

25

Tabla III

Muestra tomada... segundos después del comienzo del experimento	Experimento Nº	1 ¹⁾				
		2	3	4	5	
5	Segunda oxima, Nº	ninguna	1	3	8	9

% de cobre extraído						

	15	43	98	95	90	77
10	30	55	100	100	95	85
	60	71			98	95
	90	78			98	96
	120	88			100	100

15

1) que no es de acuerdo con el invento.

Los resultados de los Experimentos 2 a 5 muestran - en comparación con los del Experimento 1 - un considerable efecto sinérgico sobre la velocidad de extracción. Las velocidades de extracción logradas con las oximas 1 y 3 son mayores que las obtenidas con la mezcla conocida de dos oximas en el Experimento 18 del Ejemplo I, y las logradas con las oximas 8 y 9 son aproximadamente iguales a las obtenidas con dicha mezcla conocida.

25

Ejemplo III

A. Que no es de acuerdo con el invento

El queroseno sólo contenía 0,2 moles de
5 2-hidroxi-5-(1-metiloctil)-benzofenona-oxima por litro.
La Tabla IV muestra el porcentaje de cobre extraído bajo
el encabezamiento Experimento nº 1.

10

Tabla IV

Muestra tomada...	Experimento Nº	1 ¹⁾	2	3	4
segundos después del comienzo del experimento	Segunda oxima, Nº	ninguna	1	3	8

% de cobre extraído					

15	15	51	97	95	96
	30	65			
	60	81	100	100	100
20	90	93			
	120	96			

25

1) que no es de acuerdo con el invento.

B. De acuerdo con el invento

5 El queroseno contenía 0,2 moles de 2-hidroxi-5-(1-metiloctil)-benzofenona-oxima por litro y 10% en moles, calculado con respecto a 2-hidroxi-5-(1-metiloctil)-benzofenona-oxima, de una segunda oxima, cuyo número se indica en la Tabla IV, segunda línea. La Tabla IV presenta el porcentaje de cobre extraído bajo los encabezamientos Experimentos 2 - 4. Los resultados de los Experimentos 10 2, 3 y 4 muestran - en comparación con los del Experimento 1 - un considerable efecto sinérgico sobre la velocidad de extracción. Las velocidades de extracción son mayores que las obtenidas con la mezcla conocida de oximas en 15 el Experimento 18 del Ejemplo I.

Ejemplo IV

A. Que no es de acuerdo con el invento

20 El queroseno sólo contenía 0,2 moles de 2-hidroxi-3,5-di-(1-metilbutil)-benzaldoxima por litro. La Tabla V muestra el porcentaje de cobre extraído bajo el encabezamiento Experimento nº 1.

25

Tabla V

Muestra tomada... segundos después del comienzo del experimento	Experimento Nº			
	1	2	3	4
5	Segunda oxima, Nº ninguna			

% de cobre extraído				

	15	31	100	78
10	30	53	95	88
	60	76	96	93
	90	86	100	98

15 B. De acuerdo con el invento

20 El queroseno contenía 0,2 moles de 2-hidroxi-
-3,5-di-(1-metilbutil)-benzaloxima por litro y 10% en mo-
les, calculado con respecto a 2-hidroxi-3,5-di-(1-metilbu-
25 til)-benzaloxima, de una segunda oxima, cuyo número se in-
dica en la Tabla V, segunda línea. La tabla V presenta el
porcentaje de cobre extraído bajo los encabezamientos Expe-
rimentos 2-4. Los resultados de los Experimentos 2, 3 y 4
muestran - comparados con los del Experimento 1 - una con-
siderable efecto sinérgico sobre la velocidad de extracción.

La velocidad de extracción lograda con la oxima 1 es mayor que la obtenida con la mezcla conocida de oximas en el Experimento 18 del Ejemplo I, y las velocidades logradas con las oximas 3 y 8 son aproximadamente iguales a las de esta mezcla conocida.

Ejemplo V.

Una solución de 0,5 moles de 2-metilciclododeceno en 150 ml de n-heptano fue añadida gota a gota a una temperatura de 0°C a una solución de 0,4 moles de ácido nitrosil-sulfúrico en 140 g de una mezcla de 75% en peso de ácido sulfúrico y 25% en peso de agua. La mezcla de reacción fue agitada vigorosamente durante la adición hasta que la reacción estuvo completa. Las fases fueron dejadas separarse, la capa orgánica fue eliminada y la capa acuosa fue lavada tres veces con un volumen igual de n-heptano. La solución acuosa lavada fue diluída a 500 ml con agua, después de lo cual se añadió una solución acuosa al 28% en peso de amoníaco hasta que el pH alcanzó un valor de 7,5. La solución resultante fue extraída con un volumen igual de dietil-éster, la fase de extracto obtenida fue secada sobre sulfato de sodio anhidro y la fase secada fue puesta en ebullición a una presión de 15 mm de Hg para dar 2-hidroxi-2-metilciclododecanona-oxima con un rendimiento de 90%, calculado con respecto a 2-metilciclododeceno

convertido.. La estructura fue confirmada por análisis de resonancia magnética protónica y de espectro de masas.

Ejemplo VI

5 El experimento descrito en el Ejemplo IV
fue repétido con 2,6,10-trimetil-1-ciclododeceno - prepara-
do por trimerización de isopreno seguido por hidrogena-
ción parcial del 1,5,9-trimetil-1,5,9-ciclododecatrieno
formado - en lugar de 2-metilciclododeceno. El rendimien-
10 to de 2-hidroxi-2,6,10-trimetilciclododecanona-oxima fue
de 91%, calculado con respecto a la olefina convertida.
La estructura fue confirmada por análisis de resonancia
magnética protónica y de espectro de masas.

Ejemplo VII

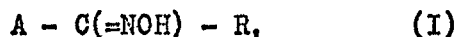
15 El experimento descrito en el Ejemplo IV
fue repetido con 4-pentil-1-ciclohexeno en lugar de 2-me-
tilciclododeceno. El rendimiento de 2-hidroxi-4-pentilci-
clohexanona-oxima fue de 84%, calculado con respecto a
20 4-pentil-1-ciclohexano convertido. La estructura fue con-
firmada por análisis de resonancia magnética protónica
y de espectro de masas.

25

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la separación de cantidades valiosas de cobre desde una solución acuosa ácida de las mismas, caracterizado porque dicha solución acuosa es puesta en contacto, a una temperatura comprendida entre 0°C y 70°C, con un agente de extracción que comprende un disolvente orgánico y, disueltas en éste, (1) una hidroxí-oxima de la fórmula general



en que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alifático y A representa un grupo aromático que lleva como sustituyentes un grupo hidroxilo junto a un átomo de carbono de anillo en una posición 2 - siendo asignado el número 1 al átomo de carbono de anillo al que está unido el grupo -C(=NOH)-R - y opcionalmente un grupo orgánico D, y/o (2) una 2-hidroxibenzofenona-oxima sustituida con un grupo o con grupos alifáticos saturados o etilénicamente insaturados o con el grupo o grupos éter correspondientes, así como también una (a) hidrocarbíl-hidroximetil-cetona-oxima disuelta, (b) 2-hidroxialdoxima disuelta en que el átomo de carbono que lleva el grupo hidroxilo

1 lleva también dos grupos hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo y un átomo de hidrógeno, y/o (c) 2-hidroxicicloalcanona-oxima en que el anillo cicloalifático lleva también uno o más grupos orgánicos; y después de que se ha alcanzado el equilibrio, se deja que sedimenten y se separan las 5 capas acuosa y orgánica, y se trata adicionalmente la capa orgánica que contiene las cantidades valiosas de cobre.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que las oximas mencionadas bajo (a), (b) y/o (c) se 10 utilizan en una cantidad de 1 a 100% en moles, calculado con respecto a las oximas mencionadas bajo (1) y/o (2).

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en que las oximas mencionadas bajo (a), (b) y/o (c) se 15 utilizan en una cantidad de 4 a 12% en moles, calculado con respecto a las oximas mencionadas bajo (1) y/o (2).

4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la hidrocarbilo-hidroximetil-cetona-oxima mencionada bajo (a) posee un grupo alcohol.

20 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en que el grupo alcohol tiene más de cinco átomos de carbono.

6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4ª ó 5ª, en que la hidrocarbilo-hidroximetil-cetona-oxima 25 utilizada es una alcóhil-hidroximetil-cetona-oxima.

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 6^a, en que la alcohol-hidroxi-metil-cetona-oxima utilizada es n-dodecil-hidroxi-metil-cetona-oxima.

5 8^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4^a ó 5^a en que la hidrocarbilo-hidroxi-metil-cetona-oxima utilizada es una alcohol-fenil-hidroxi-metil-cetona-oxima.

10 9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, en que la alcohol-fenil-hidroxi-metil-cetona-oxima utilizada es para-n-decilfenil-hidroxi-metil-cetona-oxima.

15 10^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, en que la 2-hidroxi-aldoxima mencionada bajo (b) es una 2-hidroxi-alcanal-oxima.

 11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 10^a, en que la 2-hidroxi-alcanal-oxima tiene de 8 a 20 átomos de carbono por molécula.

20 12^a.- Un procedimiento según la reivindicación 11^a, en que la 2-hidroxi-alcanal-oxima utilizada es 2-hidroxi-2-metilpentadecanal-oxima.

 13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 11^a, en que la 2-hidroxi-alcanal-oxima utilizada es 2-hexil-2-hidroxi-decanal-oxima.

25 14^a.- Un procedimiento según la reivindi

cación 11^a, en que la 2-hidroxi-alcanal-oxima utilizada es 2-hidroxi-2-pentilnonanal-oxima.

5 15^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, en que el grupo o los grupos orgánicos unidos al anillo cicloalifático de la 2-hidroxicicloalcanona-oxima mencionada bajo (c) es un grupo alcohol o son grupos alcohol.

10 16^a.- Un procedimiento según la reivindicación 15^a, en que la 2-hidroxicicloalcanona-oxima utilizada es una 2-hidroxiciclododecanona-oxima.

17^a.- Un procedimiento según la reivindicación 16^a, en que la 2-hidroxiciclododecanona-oxima utilizada es una 2-alcohol-2-hidroxi-ciclododecanona-oxima.

15 18^a.- Un procedimiento según la reivindicación 17^a, en que la 2-hidroxi-2-alcoholciclododecanona-oxima utilizada es 2-hidroxi-2-metil-ciclododecanona-oxima.

20 19^a.- Un procedimiento según la reivindicación 17^a, en que la 2-alcohol-2-hidroxiciclododecanona-oxima utilizada es 2-hidroxi-2,6,10-trimetilciclododecanona-oxima.

25 20^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que A en la fórmula general I lleva uno o más grupos alcohol como grupo o grupos orgánicos D.

21^a.- Un procedimiento según la reivindicación 20^a, en que la hidroxí-oxíma de la fórmula general I contiene al menos siete átomos de carbono en el grupo o grupos alcohilo D unidos al grupo aromático A.

5

22^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que R en la fórmula general I representa un grupo alcohilo.

23^a.- Un procedimiento según la reivindicación 22^a, en que R representa un grupo metilo.

10

24^a.- Un procedimiento según la reivindicación 23^a, en que el compuesto de la fórmula general I es metil-(2-hidroxí-5-ter-nonilfenil)-cetona-oxíma.

15

25^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 21^a, en que R en la fórmula general I representa un grupo bencilo.

26^a.- Un procedimiento según la reivindicación 25^a, en que el compuesto de la fórmula general I es bencil-(2-hidroxí-5-ter-nonilfenil)-cetona-oxíma.

20

27^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 21^a, en que el compuesto de la fórmula general I es 2-hidroxí-3,5-di-(1-metilbutil)-benzaldoxíma.

25

28^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 19^a, en que la 2-hidroxí-benzofenona-oxíma lleva un sustituyente alcohílico en

8.6.77

una posición 5.

29ª.- Un procedimiento según la reivindicación 28ª, en que la 2-hidroxibenzofenona-oxima utilizada es 2-hidroxi-5-ter-nonilbenzofenona-oxima.

5

30ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en que la solución acuosa tiene un pH entre 0 y 3 y contiene cantidades valiosas de hierro.

10

31ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE CANTIDADES VALIOSAS DE COBRE DESDE UNA SOLUCION ACUOSA ACIDA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15

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

Madrid, 14 JUN 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

20

25

8.6.77

JNM/.