



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 478520	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 12 MAR. 1979	

Réf. 93877 AS/TV
PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 78/1454	(32) FECHA 13 Marzo 1978	(33) PAIS Sur Africa
---	-----------------------------	-------------------------

(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(35) CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B15/12; B03D1/04	(32) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(34) TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE FLOTACION POR ESPUMA PARA LA PREPARACION DE UN CONCENTRADO MINERAL"
--

(71) SOLICITANTE (ES) National Chemical Products Limited

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Sentrachem Building, 47 Main Street, JOHANNESBURG, Transvaal Province (SUR AFRICA)

(72) INVENTOR (ES) JOHN LEONARD JOB, PETER SYLVESTER SHAW
--

(73) TITULAR (ES) National Chemical Products Limited

(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.
--

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método de flotación por espuma para la preparación de un concentrado de un mineral:

De conformidad con el invento un método
5 de flotación por espuma para la preparación de un concentrado mineral a partir de un mineral se caracteriza porque el mineral típicamente un sulfuro metálico que se ha sometido previamente a una reducción de tamaño para una distribución granulométrica apropiada para flotación, típicamente de modo
10 que su 80% en peso sea de un tamaño de $\leq 75 \mu\text{m}$, se somete a un tratamiento en un medio acuoso en una instalación de flotación a un pH controlado y en presencia de un coadyuvante de flotación y un espumante compatible, utilizándose el coadyuvante de flotación en cantidades que no excedan de 200
15 g/tonelada de mena, y típicamente de 5 a 100 g tonelada de mena, y actuando como un colector y/o modificador de espuma y comprendiendo una sustancia polimérica resinosa formada por la reacción de uno o mas compuestos carbonílicos con una o mas aminas o amoníaco, cuya sustancia resinosa polimérica tiene un peso molecular determinado ebulliométricamente o mediante
20 cromatografía de exclusión de tamaño en la gama de 250-10.000; incluye carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), y oxígeno (O), y tiene un análisis elemental comprendido en las gamas de: 60 - 80% de C, 4 - 12% de H, 5 - 15 % de N y 2 - 25% de O; tiene una viscosidad comprendida en la gama de 10.000 a
25 100.000 centipoises (cps) a 20°C y dentro de la gama de 100 - 1000 cps a 70°C; tiene un espectro de infrarrojos (I) que incluye una banda ancha débil considerada característica del grupo imínico enlazado a hidrogeno y un grupo de bandas ancho y fuerte características de los grupos -C=N- (aisla-
30

dos o conjugados con $>C=C<O>C=N$; $>N-H$; y $>C=C<$; sometién-
dose luego la pulpa acuosa así obtenida, apropiadamente dilui-
da y acondicionada en la célula de flotación con los otros
reactivos que son necesarios en el procedimiento, a la in-
5 troducción y dispersión de burbujas de aire, para obtener
una espuma que se extrae para obtener el concentrado.

El método se caracteriza también porque
puede comprender eventualmente en su realización el trata-
miento con un colector adicional, distinto de la sustancia
10 polimérica resinosa y eligiéndose entre los que contienen
grupos tiónicos y sus sales.

El método se caracteriza además porque en
una forma preferida de realización se somete al tratamiento
de flotación sulfuros de cobre con un xantato de alquilo,
15 por ejemplo amil-xantato, como un colector compatible y
la sustancia polimérica resinosa participa en el tratamien-
to en el circuito de flotación en cantidades de 10 a 50 g/
tonelada de mena, especialmente en la gama de 15 a 45 g/
tonelada de mena.

20 Las sustancias poliméricas resinosas se
pueden obtener haciendo reaccionar compuestos de carbonilo
con aminas (incluido el amoníaco) y calentando luego a una
temperatura superior a 50°C.

Es preferible que los pesos medios molecula-
25 res estén comprendidos entre 250 y 2.500, y más preferente-
mente entre 400 y 2.000.

Los análisis elementales de las sustancias
están comprendidos preferentemente entre los valores si-
guientes:



	<u>ELEMENTO</u>	<u>Porcentaje m/m</u>
	C	60 - 70
	H	8 - 10
	N	8 - 14
5	O	10 - 17

y los compuestos preferidos utilizados según el método del invento dan análisis elementales comprendidos entre los valores siguientes:

	<u>ELEMENTO</u>	<u>Porcentaje m/m</u>
10	C	62 - 67
	H	9 - 10
	N	11 - 13
	O	12 - 14

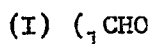
15 Las bandas de absorción citadas más arriba son obtenidas en un espectrofotómetro infrarrojo "Acculab IV" utilizando cloroformo como disolvente, y la disolución tiene una concentración de la sustancia según el invento de alrededor del 1%. La banda ancha débil que se conside-
20 ra característica del grupo imino de enlace hidrogénico, medida como se acaba de describir, se produce en la gama de números de ondas comprendida entre 2600 cm^{-1} y 2450 cm^{-1} ; y el grupo amplio fuerte de bandas características de los grupos -C=N (aislado o conjugado como se mencionó antes).
25 N-H y C=C , medidos como se ha descrito más arriba, se produce en la gama de números de ondas comprendida entre 1700 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} . Los espectros infrarrojos de las sustancias utilizadas según el método del invento pueden, característicamente ser sustancialmente semejantes a los espec-
30 tros infrarrojos que se muestran en los dibujos y se describen más abajo.

Las sustancias poliméricas resinosas utilizadas según el método del invento se pueden obtener haciendo reaccionar compuestos de carbonilo con aminas (incluido amoniac) y sometiénolos luego a tratamiento en el autoclave, de acuerdo con el método que se describe más abajo.

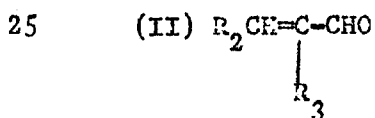
El método de preparación de una sustancia polimérica resinosa como la descrita más arriba, el cual incluye las etapas de hacer reaccionar uno o más compuestos de carbonilo con una o mas aminas (incluido amonfaco) y calentar después a una temperatura superior a 50°C.

Las aminas (incluido amonfaco) utilizadas como materiales de partida pueden corresponder a la fórmula RNH_2 en la que R es hidrógeno o un grupo alquiflico, saturado o no, de cadena lineal o ramificada, que tiene de 1 a 18 átomos de carbono inclusives. Cuando R es un grupo alquiflico tiene preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono inclusives.

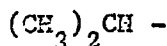
Los compuestos de carbonilo utilizados como materiales de partida pueden ser aldehídos o cetonas, y los materiales de partida preferibles son aldehidos de acuerdo con una de las fórmula (I) a (IV):



en la que R_1 es un grupo alquiflico lineal o ramificado, con 1 a 18 átomos de carbono;



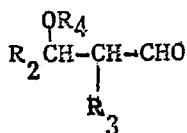
en la que R_2 es H, CH_3- , CH_3CH_2- , $CH_3CH_2CH_2-$ o



30

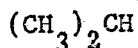
y

R_3 es H, CH_3- , o CH_3CH_2- ;



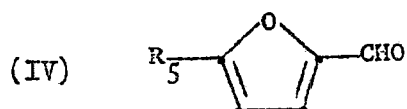
5

en la que R_4 es H, CH_3- , CH_3CH_2- , $CH_3CH_2CH_2-$ o



y R_2 y R_3 son según se han definido antes; y

10



en la que R_5 es H o $-CH_2OH$.

15 Con ventaja, se utiliza amoníaco como material de partida de amina (y en la descripción se entiende que el termino "amina" incluye también el amoníaco), y el material de partida de acetaldehído se elige en el grupo que compren

20 de acetaldehído, butiraldehído, 3-hidroxi-butiraldehído, acetaldol, crotonaldehído, 3-etoxi-butiraldehído, 3-metoxi-butiraldehído y furfural.

En general el método de preparación de las sustancias se puede aplicar de dos maneras.

25 La primera comprende mezclar el material de partida de carbonilo con material de partida de amoníaco o amina en un reactor a presión, optativamente en presencia de un disolvente, y someter luego la mezcla de reacción a un tratamiento en autoclave a una temperatura superior a 50°C, a presión. La mezcla de reacción después del tratamiento en el autoclave puede ser desgasada o evaporada

30 en el vacío a fin de obtener la sustancia resinosa como producto. Cualquiera de los dos materiales de partida se puede añadir al otro, a condición de que el material de par

tida que se añade al otro lo sea de manera controlada de manera que la reacción se produzca a una velocidad controlada.

De acuerdo con la segunda manera de proceder, el material de partida de carbonilo es un aldehído y este se añade de manera controlada a una solución de material de partida de amoníaco o de amina en agua y luego se aig la el producto inicial de reacción, preferentemente por cristalización, extracción con un disolvente apropiado o evaporación a presión reducida, a bajas temperaturas. A continuación se calienta el producto inicial de reacción solo o en un disolvente, a la presión atmosférica o en un autoclave a fin de obtener el producto final, la sustancia polimérica resinosa que se utiliza en la flotación por espuma según el invento.

Cuando se sigue la primera manera de proceder, la mezcla de los materiales de partida o reaccionantes se puede realizar agitando y/o bombeando y enfriando, de preferencia en presencia de un disolvente apropiado. Con ventaja, la relación molar entre el compuesto de carbonilo y el amoníaco o amina varía de 1:1 a 5:1. El tratamiento en el autoclave se lleva a cabo entonces preferentemente a una temperatura de 100°C a 250°C durante un período de 1/4 de hora a 10 horas. El desgaseado o la evaporación se puede realizar a una presión comprendida entre 15 mm Hg y 760 mm Hg, y a una temperatura inferior a 100°C.

De acuerdo con la primera manera de proceder se usa convenientemente un aldehído, y éste se mezcla con un disolvente apropiado, como el etanol, en el reactor. Se utiliza preferentemente amofaco anhidro como el otro material de partida, y se puede dosificar en el reactor,

agitando y enfriando el reactor para mantenerlo a una temperatura inferior a 75°C, con la relación molar de aldehído a amoniaco comprendida entre 1,5:1 a 3:1. Una vez añadido el amoníaco se puede calentar la mezcla de reacción en el autoclave a una temperatura de 120°C a 180°C durante un periodo de 1/2 a 3 horas. La evaporación se puede efectuar luego a una presión entre 30 mm Hg y 300 mm Hg y a una temperatura de 35°C a 36°C.

De acuerdo con la segunda manera de proceder el material de partida de carbonilo es preferentemente un aldehído correspondiente a cualquiera de las fórmulas I, II o IV definidas más arriba, y el material de partida de amina es una solución acuosa de amoníaco, efectuándose el calentamiento a una temperatura superior a 75°C. El aldehído se añade a la solución acuosa de amoníaco, si es necesario agitando y refrigerando, a una temperatura comprendida entre -10°C y 20°C, manteniéndose la mezcla en esta gama de temperatura durante un periodo de 1 a 15 días, de preferencia de 1 a 10 días. después de lo cual se aísla el producto inicial de reacción por cristalización, extracción con un disolvente apropiado o evaporación a presión reducida y a bajas temperaturas. Este producto inicial es calentado luego a una temperatura de 100 - 250° durante un periodo de 1/4 de hora a 10 horas.

De acuerdo con la segunda manera de proceder, el aldehído se puede elegir en el grupo constituido por acetaldehído, butiraldehído, 3-etoxibutiraldehído y 3-metoxibutiraldehído. El amoníaco acuoso es convenientemente licor de amoníaco comercial y la temperatura a la que se añade el aldehído al licor está comprendida convenientemente entre -5°C y 5°C, y la mezcla se agita a una tempera-

tura de 0 - 5° durante un periodo de alrededor de 8 días. Después de su aislamiento, el producto inicial de reacción es calentado convenientemente a una temperatura de 120 - 180°C, durante un periodo de 1/2 hora a 3 horas.

5 Aunque más arriba se ha hecho referencia a un grupo de sustancias generalmente apropiadas para ser usadas en flotación por espuma y a los métodos para obtener dichas sustancias, queda entendido que el invento se extiende también al empleo en flotación por espuma de mezclas de tales sustancias. Por consiguiente, los materiales de partida pueden comprender una mezcla de compuestos de carbonilo por una parte y una mezcla de aminas (incluido el amoníaco) por otra. Por tanto, el producto puede ser una mezcla de las sustancias aptas para utilizarse en el método de flotación por espuma de acuerdo con el invento.

10 Las sustancias utilizadas según el método del invento son polímeros resinosos, y a continuación se describen estas sustancias con referencia a los siguientes ejemplos.

20 EJEMPLO 1

Se disolvieron 15 g de 3-etoxibutiraldehído en 120 cc de etanol y se añadieron, mezclando, 14 cc de solución acuosa de metilamina. Se colocó la mezcla en un reactor a presión de acero inoxidable de 250 cc y se calentó a una temperatura comprendida entre 110°C y 120°C durante un periodo de 1 1/2 horas. Se obtuvo una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse de acuerdo con el invento.

30 Ejemplo 2

Se mezclaron 5 g de 3-etoxibutiraldehído

do y 100 g de diisopropiléter (disolvente) en un reactor a presión de acero inoxidable de 250 cc de capacidad y se añadieron 1,1 cc de amoníaco anhidro líquido bajo presión. Se calentó el reactor a 140°C durante 1 3/4 horas y se recogieron 0,5 cc de una sustancia polimérica resinosa apta para ser utilizada según el invento.

EJEMPLO 3

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 utilizando 10 g de 3-etoxibutiraldehído en lugar de 5 g del mismo, utilizando 2,2 cc de amoníaco en lugar de 1,1 cc. Se obtuvo una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse de acuerdo con el invento.

EJEMPLO 4

Se mezclaron 300 cc de 3-metoxibutiraldehído con 300 cc de etanol al 95 % en un reactor a presión de Parr de 1 litro, provisto de un tubo burbujeador de gas, de un serpentín de enfriamiento y de un agitador. Se añadieron 54 cc del amoníaco anhidro sin enfriar y a presión, y se calentó el reactor a la temperatura de 140-150°C durante un periodo de 2 horas. Después de enfriar, el producto fue tratado en un evaporador rotativo de vacío y se obtuvo una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 5

Se repitió el procedimiento del ejemplo 4, utilizando 200 cc de etanol como disolvente, 400 cc de acetaldehído y 60 cc de amoníaco anhidro líquido, elevándose la temperatura de la mezcla a 75°C. Luego se calentó el reactor a 140°C durante 1 1/2 horas para obtener una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 6

Se añadieron, gota a gota y agitando, 25,22 g de 3-etoxibutiraldehído a 75 cc de solución acuosa al 27% de amoníaco que fue enfriada para mantenerla a 5°C, y la solución se mantuvo en un refrigerador doméstico durante 15 días. Se extrajo la solución con 3 x 50 cc de éter, se secó el extracto de éter (con Na₂SO₄) y se evaporó, tras lo cual se obtuvieron 18,95 g (un rendimiento del 76%). Otras extracciones posteriores produjeron un rendimiento del 6%. 4,68 g del producto obtenido fueron calentados lentamente en un tubo de ensayo a 140°C durante 4 1/2 horas con desprendimiento de amoníaco a una temperatura superior a 75°C, y se mantuvo la temperatura a 140°C durante todavía otra hora. Se obtuvieron 3,48 g de la sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 7

Se añadieron 200 g de acetaldehído a 1,5 l de solución acuosa de amoníaco al 27 % y se mantuvo la solución refrigerada durante 14 días. Se separaron luego por filtración los grandes cristales prismáticos de la solución refrigerada, los cuales cristales fueron luego triturados y secados al vacío durante 2 días. El producto comprendía 94,7 g (un rendimiento del 48 %). Se calentaron lentamente 5 g del producto hasta la descomposición (105-110°C) con desprendimiento de amoníaco, y luego se calentaron a 140°C durante 1 hora, obteniéndose 1,59 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 8

Se añadieron 25 g de butiraldehído a 121 cc de solución acuosa de amoníaco al 27% de acuerdo

con el procedimiento del Ejemplo 6, y se mantuvo la solución refrigerada durante 13 días. La mezcla de reacción presentaba una capa superior aceitosa que se cristalizó lentamente. Después de filtrar, se sometieron las aguas
5 madres a una extracción con 4 x 40 cc de éter y se obtuvieron así 1,95 g de aceite adicionales. Los cristales obtenidos se descomponían con efervescencia al secarlos en el vacío, con lo que se obtuvieron 8,68 g de aceite (un rendimiento del 35%). 1 g del aceite obtenido a partir
10 de los cristales fue calentado a 75°C con lo que se descompuso con desprendimiento de amoníaco, y luego se calentó a 140°C durante 1 hora, con lo que se obtuvieron 0,63 g de sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

15 EJEMPLO 9

Se añadieron 400 cc de acetaldehído a 200 cc de etanol refrigerados en un reactor a presión Parr de 1 litro de capacidad, se cerró el reactor, se puso en
20 marcha el agitador y se aplicó la refrigeración por agua. Se añadieron 150 cc de amoníaco anhidro en partes alicuotadas de 10 cc. Luego se vació el serpentín de enfriamiento y se calentó el reactor a 140°C, controlando la presión y la temperatura. Después de enfriar, se tomó nota de la presión y se trató el producto en un evaporador rotativo de
25 vacío (a 35°C, 20 - 25 mm Hg), y se obtuvieron 220 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 10

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 9 utilizando 120 cc de amoníaco anhidro. Se obtuvieron 237 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizar-

según el invento.

EJEMPLO 11

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 9
utilizando 90 cc de amoniaco anhidro. Se obtuvieron 258
g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizar-
se según el invento.

EJEMPLO 12

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo
10, con la excepción de que primero se añadió el amoniaco
al etanol en el reactor con enfriamiento bajo presión,
después de lo cual se dosificó el acetaldehído en el reac-
tor con una bomba dosificadora con enfriamiento. Se obtu-
15 bieron 233 g de una sustancia polimérica resinosa apta pa-
ra utilizarse según el invento.

EJEMPLO 13

20 Se repitió el procedimiento del ejemplo
10, con la excepción de que el amoniaco se añadió en
partes alicuotas de 20 cc sin enfriamiento simultáneo.
En vez de éste, después de añadir cada parte alicuota
de amoniaco, se notaron aumentos de temperatura a medida
que transcurría el tiempo, después de lo cual se aplicó
enfriamiento antes de añadir las partes alicuotas suce-
25 sivas. A continuación, se ajustó el termostato del reac-
tor sucesivamente a 50°C, 100°C, 130°C y 140°C. Después
de tratar en el autoclave enfriar y someter a evapora-
ción según el procedimiento del ejemplo 10, se obtu-
vieron 250 g de una sustancia polimérica resinosa apta
30 para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 14

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 11, con la excepción de que el amoníaco se añadió en partes alícuotas de 30 cc y no se enfrió a fin de ensayar la controla-
bilidad de la reacción sin enfriamiento. Se obtuvieron 254 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizar-
se según el invento.

EJEMPLO 15

10 Se siguió el procedimiento del ejemplo 9, con excepción de que se utilizaron 200 cc de n-butiraldehí-
do con 100 cc de disolvente de etanol y 60 cc de amoníaco anhidro. Se obtuvo un producto en dos fases, y la fase
orgánica superior fue separada y luego fué sometida a eva-
poración como en el ejemplo 9. Se obtuvieron 108 g de una
15 sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 16

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo 9, utilizando 400 cc de furfural destilado, 200 cc de etanol como disolvente y 40 cc de amoníaco anhidro. Se obtuvieron
221 g de una sustancia polimérica resinosa apta para uti-
lizarse según el invento.

EJEMPLO 17

25 Se siguió el procedimiento del ejemplo 9, utilizando 525 cc de acetona, 200 cc de etanol como disol-
ventes y 90 cc de amoníaco anhidro. Se obtuvo una sustan-
cia polimérica resinosa relativamente fluida apta para uti-
lizarse según el invento, con un rendimiento de 100 g.

30 EJEMPLO 18

Se siguió el procedimiento del ejemplo 9 uti

lizando 449 cc de metil-isobutilcetona junto con 100 cc de etanol como disolvente y 45 cc de amoniaco anhidro. Se obtuvieron 6 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

5 EJEMPLO 19

Se siguió el procedimiento del ejemplo 9 utilizando 445 cc de diacetón-alcohol, 100 cc de etanol como disolvente y 45 cc de amoniaco anhidro. Se obtuvieron 99 g de una sustancia polimérica resinosa relativamente fluida apta para utilizarse según el invento.

Una vez concluidos los citados ejemplos a escala de laboratorio, se realizaron dos ensayos en gran escala. Dichos ensayos se describen en los ejemplos siguientes.

15 EJEMPLO 20

Se hicieron reaccionar 26 l de acetaldehído con 13 l de etanol al 95 % y 6 kg de amoniaco anhidro. La reacción se realizó en un recipiente a presión con una capacidad de trabajo de 90 l. Se conectó el recipiente a presión a un cambiador de calor por medio de una bomba de circulación estando preparado el cambiador de calor para ser conectado a un suministro de agua de refrigeración y a vapor a 100 psi. Se previó la determinación de la temperatura y la presión en el recipiente a presión y la introducción de los materiales de partida en el circuito, circulando la mezcla de reacción por medio de la bomba de circulación a través del cambiador de calor y substrayéndose producto del circuito. La instalación se describe con más detalle más abajo.

30 Para preparar la carga de ensayo del ejemplo 20, primeramente se bombearon 13 l de etanol en el re-

recipiente a presión a partir de un suministro conectado al orificio de entrada de la bomba de circulación. Luego, también a partir de un suministro y a través del orificio de entrada de la bomba de circulación, se bombearon 26 l de acetaldehído en el recipiente. Luego se utilizó la bomba para hacer circular la solución de etanol/acetaldehído por el circuito y a través del cambiador de calor, y se alimentó agua de refrigeración en el cambiador de calor. La temperatura en el recipiente a presión se mantuvo entre 40°C y 90°C. Se añadió el amoníaco incrementalmente. Después de añadir el último incremento de amoníaco, se aumentó la temperatura en el reactor a 140°C, después de lo cual se enfrió rápidamente a 50°C. Se efectuó una extracción a escala de laboratorio sobre el producto obtenido y se obtuvieron así 25,3 kg de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse en la flotación por espuma según el invento.

EJEMPLO 21

Se repitió el procedimiento del ejemplo 20 con excepción de que después de añadir todo el amoníaco se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de alrededor de 140°C durante una hora. La extracción a escala de laboratorio del producto proporcionó 26,7 kg de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 22

A partir de acetaldehído se preparó acetaldol por procedimientos conocidos, y el producto no purificado se utilizó de la manera siguiente:
Se añadió acetaldol (400 g no refinado) a etanol refrigerado (200 cc), y se hizo reaccionar la mezcla como en el

24 con tratamiento en el autoclave a 130°C durante 1 1/2 horas. Se obtuvieron 279 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 27

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 26 con tratamiento en el autoclave durante dos horas. Se obtuvieron 282 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

EJEMPLO 28

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 15 utilizando 30 cc de amoníaco anhidro y tratando en el autoclave a 150°C durante 5 1/2 horas. Se obtuvieron 136 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

15 EJEMPLO 29

Se repitió el procedimiento del ejemplo 9 utilizando propionaldehído en lugar de acetaldehído, y 70 cc de amoníaco anhidro. Se obtuvieron 234 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

20 EJEMPLO 30

Se repitió el procedimiento del ejemplo 9 utilizando acetaldehído (225 cc), etanol (110 cc) y metilamina (88 cc). Se obtuvieron 146 g de sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

25 EJEMPLO 31

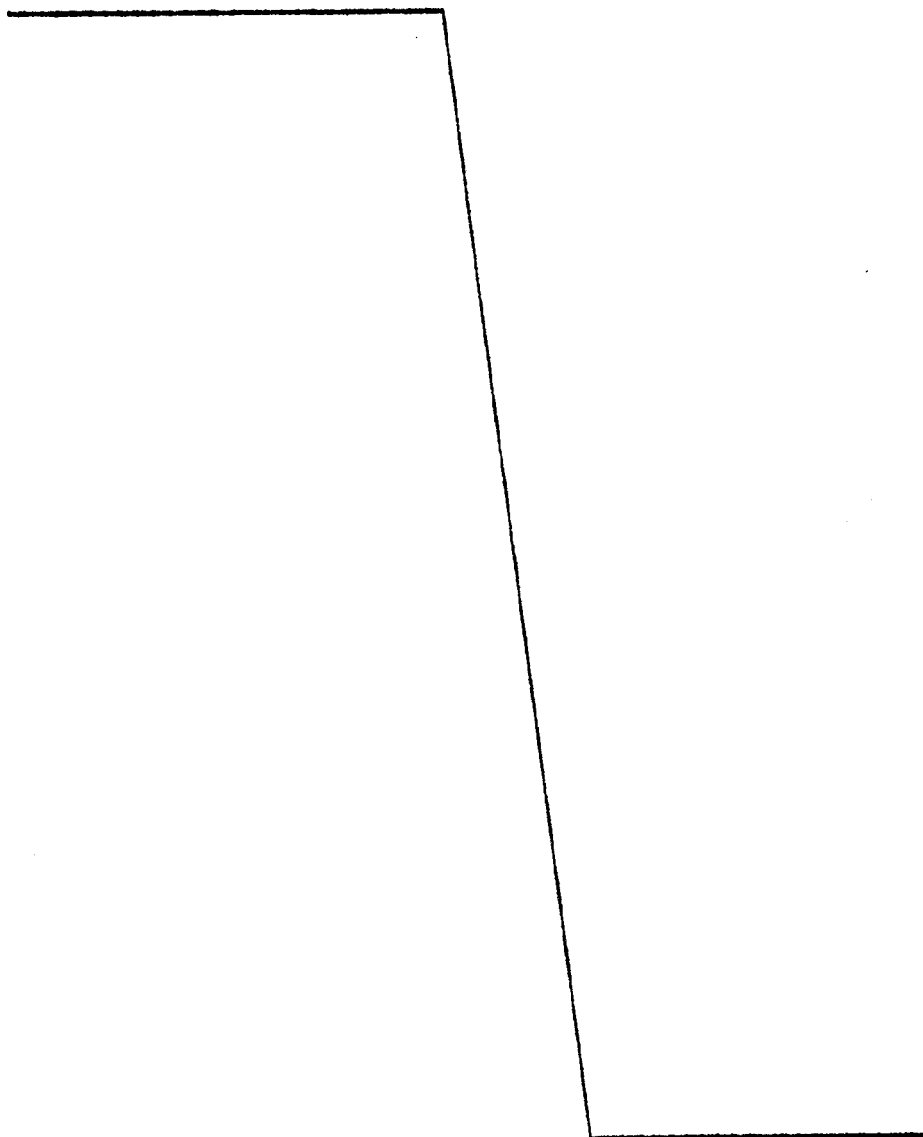
Se repitió el procedimiento del ejemplo 30 utilizando propionaldehído (337 cc) en lugar de acetaldehído. Se obtuvieron 200 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

30 EJEMPLO 32

Se repitió el ejemplo 30 utilizando etila-

mina (120 cc) en lugar de metilamina. Se obtuvieron 170 g de una sustancia polimérica resinosa apta para utilizarse según el invento.

5 En la siguiente tabla I se resumen varios detalles de los ensayos realizados de la manera descrita en algunos de los anteriores ejemplos 1 - 32.



T A B L A I
RESUMEN DE REACCIONES

Ejemplo (cc)	REACCIONANTES			ADICION			CALENTAMIENTO			AUTOCLAVE			Presión después de enfriar (psi)	Producto después de evaporar (g)
	Carbonilo (cc)	Disolvente (cc)	Amina (NH ₃) (cc)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Enfriamiento	Temperatura inicial (°C)	Presión inicial (psi)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Tiempo (h)		
4	3-metoxibutiraldehído 300	300	54	-	-	ninguno	-	-	-	140-150	-	2	-	170
5	Acetaldehído 400	200	60	15-75	-	ninguno	75	-	-	140	82	1½	-	306
9	Acetaldehído 400	200	150	25-30	15	continuo	30	0	50	140	250	1½	10	220
10	Acetaldehído 400	200	150	25-30	15	continuo	25	0	55	140	190	1½	0	237
11	Acetaldehído 400	200	90	17-35	15	continuo	26	0	35	140	130	1½	0	258
12	Acetaldehído 400	200	120	26-45	-	continuo	28	15	40	140	180	1½	-	233
13	Acetaldehído 400	200	120	26-36	30	intermitente	30	0	180	140	196	1½	0	250
14	Acetaldehído 400	200	90	23-27	40	después de adición	23	2	45	140	160	1½	0	254
15	Butiraldehído 200	100	30	25-35	10	continuo	32	7	40	140	170	1½	-	108

T A B L A I continuación
RESUMEN DE REACCIONES

Ejemplo (cc)	REACCIONANTES			ADICION			CALENTAMIENTO			AUTOCLAVE			Presión después de enfriar (psi)	Producto después de evaporar (g)
	Carbonilo (cc)	Disolvente (cc)	Amina (NH ₃) (cc)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Enfriamiento	Temperatura inicial (°C)	Presión inicial (psi)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Tiempo (h)		
16	Furfural 400	200	40	25-27	2	continuo	26	30	40	140	120	1½	5	121
17	Acetona 525	200	90	25	5	continuo	25	38	60	140	320	1½	15	100
18	Metilisoncetona	100	45	25	0	continuo	25	30	35	140	220	1½	22	6
19	Diaceton-alcohol 445	100	45	25-27	3	continuo	25	30	35	140	200	1½	12	99
20	Acetaldehído 26,0 l	13 l	6,0kg	45-75	100	continuo	72	0	30	137	154	0	-	25,3kg
21	Acetaldehído 26,0 l	13 l	6,0kg	45-85	70	continuo	83	0	30	135-147		1	-	26,7kg
22	Aldol no refinado 400 g	200	NH ₃ 90	25-32	15	continuo	32	0	35	140	105	1½	0	316
24	Acetaldehído 400 ml	200	NH ₃ 90	15-30	10	continuo	25	0	45	150	118	1½	0	267

T A B L A I continuación
(RESUMEN DE REACCIONES)

Ejemplo (cc)	REACCIONANTES		ADICION			CALENTAMIENTO		AUTOCLAVE			Presión después de en- friar (psi)	Producto después de evapo- rar (g)	
	Carbonilo (cc)	Disol- vente (cc)	Amina (NH ₃) (cc)	Tempe- ratura (°C)	Tiempo (min)	Enfriamiento	Tem- pera- tura ini- cial (°C)	pre- sión ini- cial (psi)	Tiem- po (min)	Tem- pera- tura (°C)			Pre- sión (psi)
25	Acetalde- hido 400 ml	200	NH ₃ 90	12-27	7	continuo	25	0	27	150	203	2	240
26	Acetalde- hido 400 ml	200	NH ₃ 90	10-30	9	continuo	15	0	40	130	98	1½	279
27	Acetalde- hido 400 ml	200	NH ₃ 90	15-30	8	continuo	20	0	43	130	100	2	282
28	Butiralde- hido 200 cc	100	NH ₃ 30	15-30	9	continuo	15	0	55	150	170	5½	136
23	/aldol 400 ml	200	NH ₃ 90	15-28	5	continuo	28	23	47	140	132	1½	274
29	Propional- dehido 400 cc	200	NH ₃ 70	25-37	5	continuo	25	0	30	140	185	1½	234
30	Acetalde- hido 225 ml	110	Metila- mina 88	20-30	20	continuo	29	5	40	140	88	1½	146

T A B L A I continuación
(RESUMEN DE REACCIONES)

Ejemplo (cc)	REACCIONANTES			ADICION			CALENTAMIENTO			AUTOCLAVE			Presión después de en- friar (psi)	Producto después de evapo- rar (g)
	Carbonilo (cc)	Disol- vente (cc)	Amina (NH ₃) (cc)	Tempe- ratura (°C)	Tiempo (min)	Enfriamiento	Tem- pera- tura ini- cial (°C)	pre- sión ini- cial (psi)	Tiem- po (min)	Tem- pera- tura (°C)	Pre- sión (psi)	Tiem- po (h)		
31	Propional- dehido 337 ml	110	Metila- mina 88	20-30	13	continuo	28	7	57	140	88	1½	0	200
32	Acetalde- hido	110	Etila- mina 120	-	-	continuo	-	-	40	140	102	1½	0	170

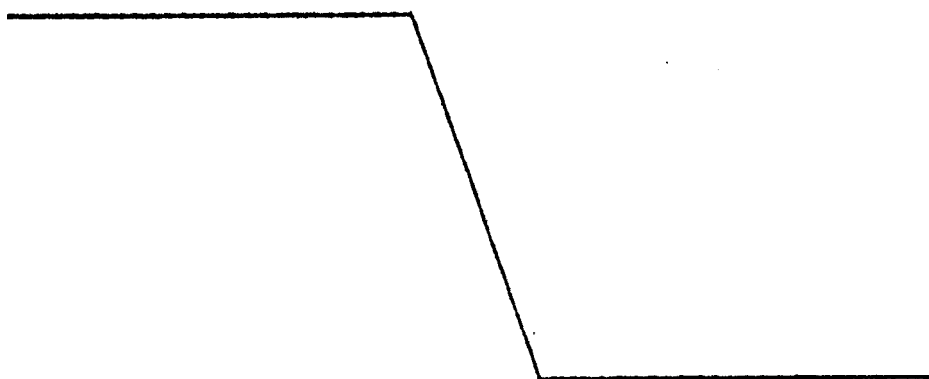
La figura 1 muestra un diagrama esquemático del circuito utilizado con referencia a los ejemplos 20 y 21. En la figura 1 se designa en general con 10 el recipiente de reacción, con un vidrio de observación 12, un registrador de la temperatura 14 y un manómetro 16. El recipiente de reacción está provisto también de una válvula de seguridad 18 y una purga 20. Con 22 se indica un cambiador de calor que descarga en el recipiente 10 por medio de una tubería de descarga 24. El cambiador de calor 22 se representa con una tubería 26 de alimentación de vapor y una tubería 26 de alimentación de vapor y una tubería 28 de alimentación de agua, junto con un drenaje 30, un escape de vapor 32 y un desague 34. Se prevé una tubería 36 de descarga desde el recipiente 10 al cambiador de calor 22 con una bomba de circulación 38. Una salida de producto 40 está conectada a la tubería de descarga 36 después de la bomba 38. La tubería 42 de alimentación de amoníaco está conectada a la tubería 36 antes de la bomba 38; y unas tuberías 44, 46 de alimentación de acetaldehído y etanol están conectadas también a la tubería 36 antes de la bomba 38. Una tubería 48 de purga de amoníaco se extiende desde la parte superior del recipiente 10 a la tubería 42 de alimentación de amoníaco.

En la figura 2 se muestra la relación entre la presión (lbs/pulgada² en ordenadas) y la temperatura (°C en abscisas) registradas en los ejemplos 9, 10 y 11. En las figuras 3 y 4 se muestra la relación entre la temperatura de adición (°C en ordenadas) y el tiempo (minutos en abscisas) en el ejemplo 13 para cada una de las fracciones alicuotas 1ª a 6ª designadas en la fig. 3 como 1 a 6 y mostrando en la figura 4 en línea continua el trazado de la temperatura mientras en línea de trazos se muestra el seguimiento del ajuste.

te del termostato, y en las figuras 5 y 6 la relación entre la temperatura ($^{\circ}\text{C}$ en líneas radiales) y el tiempo (paralelos) en los ejemplos 20 y 21, mostrando el trazado (1) la adición de aldehído, el trazado (2) la adición escalonada de amoniaco con enfriamiento, el trazado (3) el calor del vapor y el trazado (4) la etapa de enfriamiento.

Los pesos moleculares medios de sustancias poliméricas resinosas aptas para utilizarse en la flotación por espuma según el invento obtenidas por los métodos que se han descrito más arriba fueron determinados ebuliométricamente o por cromatografía con exclusión de tamaños y, están comprendidos entre los valores que se han indicado más arriba. También se realizaron análisis elementales. En la siguiente tabla II figuran los resultados de los análisis elementales realizados con algunos de los ejemplos anteriores. Los pesos moleculares hallados ebuliométricamente se indican en la tabla III. Los pesos moleculares hallados por cromatografía con exclusión de tamaños se comparan en la tabla IV con los hallados ebuliométricamente en algunos de los ejemplos.

25



T A B L A II

Ejemplo nº	5	9	10	11	12	14	15	16	20	21	21 (repetido)
C	64,73	63,25	65,00	64,46	64,09	66,55	77,24	64,31	58,92	65,48	65,20
H	8,12	9,85	9,71	9,79	9,67	9,37	11,28	4,80	10,19	9,66	9,72
N	8,82	14,22	13,00	11,35	12,90	10,51	7,53	9,47	13,54	11,86	11,86
O	11,42	12,46	12,77	14,46	13,72	12,47	4,10	21,20	16,28	13,31	13,47
TOTAL	93,09	99,58	100,48	100,05	100,38	98,90	100,15	99,78	98,93	100,31	100,25

T A B L A III

EJEMPLO nº	5	9	10	11	12	14	15	16	20	21	21 (repetido)
Peso molecular	783	437	526	615	513	593	231	379	470	531	453

T A B L A IV

Ejemplo nº	Peso molecular máximo hallado por cromatografía con exclusión de tamaños X 10 ⁻³	Peso molecular hallado ebuliométricamente x 10 ⁻³
5	0,6	0,78
9	2,0	0,44
10	2,0	0,53
11	2,3	0,61
12	1,4	0,51
10	13	-
14	1,2	0,59
15	15	0,23
16	0,6	0,38
20	1,7	0,47
15	21	0,51 1,45

NOTA:

Los pesos moleculares por cromatografía con exclusión de tamaños son pesos moleculares calculados a la respuesta máxima @ 375 nm.

Se obtuvieron los espectros infrarrojos de las sustancias producidas en los ejemplos 11, 14 y 21 anteriores. Estos espectros, obtenidos con soluciones al 1% en cloroformo sobre un espectrofotometro infrarrojo Beckman, se muestran en las figuras 7, 8 y 9, (% de transmisión en ordenadas, nº de onda en cm⁻¹ en abscisas).

Las sustancias poliméricas resinosas resultaron ser en general útiles como un coadyuvante de flotación para la flotación por espuma de conformidad con el método del invento.

Por "coadyuvante" se entiende una sustancia que, sola o junto con otros coadyuvantes, varía de manera deseada el comportamiento de un circuito de flotación por espuma; por ejemplo aumentando el porcentaje de recuperación y/o el contenido de concentración del mineral deseado, y/o mejorando la selectividad. Las sustancias resinosas según el invento se pueden utilizar en la flotación de sulfuros metálicos a partir de sus minerales, por ejemplo sulfuros de cobre y pirita. Las sustancias empleadas según el invento se pueden utilizar como colectores, y/o se pueden usar para aumentar la actividad del espumante utilizado en el circuito. Las sustancias utilizadas según el invento se pueden usar solas o junto con otro colector u otros colectores.

Así, por ejemplo, las sustancias empleadas según el invento pueden ser usadas como colectores, solas o junto con colectores que contengan grupos tiol o sus sales, por ejemplo xantatos, mercaptobenzotiazol, con espumantes compatibles, como los diversos 1,3,5-trioxanos sustituidos proporcionados por el solicitante con el nombre de propiedad "SENFROH ACCELERATOR" o trietoxibutano (TEB), que puede ser mezclado con las sustancias poliméricas resinosas sin afectar el poder espumante del espumante ni a la eficacia de las sustancias poliméricas resinosas.

Cuando se las utiliza en la flotación de sulfuros de cobre, en particular junto con KAX (anil-xantato de potasio) y TEB, las sustancias según el invento se pueden introducir en el circuito de flotación en cantidades de has

ta alrededor de 100 g/ tonelada de mineral. La cantidad preferida es de alrededor de 10-15 g/tonelada, preferentemente de alrededor de 15-45 g/tonelada.

5 Se efectuaron ensayos de flotación utilizando sustancias según el invento de conformidad con uno o mas de los métodos siguientes, dependiendo del mineral usado:

METODO 1

10 Una muestra de mineral de sulfuro de cobre que contenía principalmente calcopirita, procedente del noreste del Transvaal, fue triturada, mezclada y tamizada hasta $\leq 1,5$ mm. Una porción de 500 g de esta muestra se mezcló con 500 cc de agua y reactivo (donde era necesario), y se trituró en un molino de barras de laboratorio hasta que el 80% de la carga mineral media ≤ 75 milimicras. El producto molido obtenido se diluyó a 2,2 l con agua en una célula de flotación de acero inoxidable de laboratorio. Esta fue acoplada a una instalación de flotación Denver D-12 que estaba provista de una alimentación de aire externo y de un indicador del caudal, y cuyo impulsor se hizo funcionar a 20 1200 rpm. Se añadieron otros reactivos (donde eran necesarios) y se acondicionó el producto molido agitando sin aireación durante un tiempo determinado. Luego se introdujo aire y se controló éste a 8,4 l/minuto durante el ensayo. Se quitó espuma a nivel del borde superior de la célula con una 25 paleta durante 3 minutos. Todo el concentrado y colas fueron filtrados separadamente, secados en un horno y pesados, y se analizó su contenido de cobre por medios bien conocidos. Se calcularon la recuperación de cobre en el concentrado y el contenido aparente en cabeza.

30

Método 2

Una mezcla de producto piritoso molido procedente de una

mina de oro de West Rand, en el Transvaal, fue mezclada a fondo, y se tomó una porción que se calculó que contenía 750 g de mena seca. Cada muestra se diluyó a 2,2 l con agua y fue transferida a la instalación de flotación que se ha descrito en el método 1. Se ajustó el pH del producto molido a 4,2 con ácido sulfúrico al 10%, se añadieron 4 cc de solución de sulfato de cobre al 1%, y luego se acondicionó el producto molido durante 30 minutos modificando el pH en caso necesario. Se añadieron reactivos y se acondicionó de nuevo el producto molido durante otros 15 minutos. Se introdujo luego aire y se controló este a 9,0 l/min., y se retiró el concentrado al igual que en el método 1. Todo el concentrado y las colas fueron filtrados separadamente, secados en el horno y pesados, y se analizó por combustión el sulfuro. Se calcularon la recuperación de sulfuro en el concentrado y el contenido aparente en cabeza.

Método 3

Una muestra de producto piritoso molido semejante al empleado en el ejemplo 2, pero procedente de EAST Rand, en el Transvaal, fue mezclada a fondo y se separaron porciones que se calculó que contenían 500 g. Cada mezcla fue diluida a 2,2 l y transferida a la instalación de flotación que se ha descrito en el método 1. Se ajustó el pH del producto molido a 4,2 con ácido sulfúrico al 10%. Se añadieron reactivos y se acondicionó el producto molido durante 15 minutos. Se introdujo aire y se controló éste a 10,0 l/minuto y se prosiguió el ensayo de flotación del mismo modo que en el método 2.

Método 4

Una muestra de mineral compuesto que contenía sulfuros de

5 cobre, cinc, plomo y hierro procedentes de la provincia Northern Cape fue triturada, mezclada y tamizada hasta un tamaño $\leq 1,5$ mm. Una porción de 500 g de la misma fue mezclada con agua y triturada en un molino de barras de laboratorio hasta que el 70% de la carga estaba constituido por partículas ≤ 57 milinicas. El producto molido obtenido se diluyó a 2,2 l y fue transferido a la instalación de flotación que se ha descrito en el método 1. Se añadió una suspensión de cal a fin de ajustar el pH a 10,4, se añadieron reactivos, y se acondicionó el producto molido durante 5 minutos. Se introdujo aire y se controló éste a 9;0 l/minuto y se retiró el concentrado como en el método 1 durante 6 minutos. Se terminó el ensayo del mismo modo que en el método 1, excepto que se analizó tanto el cobre como el hierro.

Ejemplo 33

20 Se comparó el producto del ejemplo 13 con amilxantato de potasio (KAX) utilizando el método 1. El producto del ejemplo 13 y el KAX se añadieron al molino antes de triturar respectivamente en la proporción de 40 g/tonelada de mineral seco. En cada ensayo se añadió también, al molino, un espumante en la proporción de 55 g/tonelada. Se compararon los resultados con los de un ensayo de control en que se utilizó solo espumante, y con un ensayo en el que se añadió KAX a la célula de flotación y se acondicionó durante tres minutos. En los cuatro ensayos se usaron muestras procedentes del mismo lote de mineral, y los resultados figuran en la siguiente tabla V.

30



T A B L A V

Colector	Propor- ción g/ tonelada	Ley de con- centrado % Cu	Porcenta- je de realiza- ción	Ley media en cabeza 1,6 % Cu
Ninguno	-	14,1	65,1	Resultados me- dios de los dos ensayos
Producto	40	33,3	86,5	
KAX del ejemplo 13	40	19,1	79,5	
KAX (a la célula)	40	25,3	91,9	

Se comprobó que el producto del ejemplo 13 aumen-
ta tanto la ley de concentrado como la recuperación, es de-
cir que tiene propiedades colectoras para minerales de sul-
furo de cobre.

EJEMPLO 34

Se comparó el producto del ejemplo 21 según el pro-
cedimiento del ejemplo 33 con un ensayo de control en el -
que se utilizó espumante solo.

Los dos ensayos se realizaron a partir de un mismo
lote de mineral;

T A B L A VI

Colector	Proporción g/tonelada	Ley de con- centrado % Cu	Porcentaje de recupera- ción	Ley media en cabeza 0,81 % Cu
ninguno	-	1,84	21,5	Resultados me- dios de los dos ensayos
Produc- to del ejemplo 1	40	5,71	62,4	

Se comprobó que el producto del ejemplo 21 tenía propiedades colectoras.

Ejemplo 35

5 Se compararon los productos de los ejemplos 11, 12, 16 y 21 utilizando el método 1. Cada producto fue introducido en el molino antes de moler en la proporción de 40 g/tonelada, junto con 55 g/tonelada de TEB. Todos los ensayos se realizaron con un mismo lote de mineral. Un ensayo con una muestra de este mineral en el que se utilizó solo KAX y TEB no surtió efecto debido a que la altura de la espuma fue insuficiente para cualquier recuperación.

T A B L A VII

Ejemplo según el cual se obtuvo el colector	Proporción g/toneladas	Ley de concentrado % Cu	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 1,25 % Cu
Ejemplo 11	40	13,2	92,2	
Ejemplo 12	40	16,6	82,9	
Ejemplo 16	40	11,1	65,1	
Ejemplo 21	40	17,8	87,2	

25 Se comprobó que los productos de los ejemplos 11, 12, 16 y 21 mejoraban considerablemente la recuperación de cobre a partir de este mineral.

EJEMPLO 36

30 Se compararon los productos de los ejemplos 9, 10, 14, 28 y 21 del mismo modo que en el ejemplo 35, excepto que se utilizaron en cada ensayo 30 g/tonelada del compuesto.

T A B L A VIII

Ejemplo se gún el cual se obtuvo - el colector	Ley del con centrado % Cu	Porcentaje de recupera ción	Ley media en cabeza 1,26 % Cu
5	Ejemplo 9	15,45	89,3
	Ejemplo 10	14,20	90,2
	Ejemplo 14	22,77	87,2
	Ejemplo 15	11,18	87,1
10	Ejemplo 28	13,99	84,6
	Ejemplo 21	12,92	89,8

Se comprobó que los productos de los ejemplos 9, 10, 14, 15 y 28 mejoraban la recuperación como los del ejemplo 35.

15

Ejemplo 37

Se compararon los productos de los ejemplos 22, 23, 24, 25 y 27 utilizando el método 1. Se añadieron KAX (30 g/t) y TEB (45 g/t) al mineral en el molino antes de triturar, y antes de la flotación se añadieron los productos en la proporción de 30 g/t cada uno a la célula de flotación y se acondicionaron durante 3 minutos.

20

Se hizo un ensayo de control utilizando KAX en la proporción de 40 g/t, añadidos al molino, y 55 g/t de un espumante puesto a la venta por el solicitante con la marca comercial "SENFROTH" 41G", adicionado a la célula y acondicionado como se hizo precedentemente. Todos los ensayos se hicieron a partir de un mismo lote de mineral.

25

30

T A B L A IX

Ejemplo según el cual se obtuvo el colector	Ley de concentrado % Cu	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 1,75 % Cu
Ejemplo 22	29,87	87,5	
Ejemplo 23	27,66	89,2	
Ejemplo 24	26,83	88,9	
Ejemplo 25	26,98	88,5	
Ejemplo 26	29,19	89,0	
Ejemplo 27	27,68	88,0	
41G	29,68	83,0	

Los productos de los ejemplos 22 a 27 proporcionaron recuperaciones más altas que el producto de control, y en el caso de los productos de los ejemplos 22 y 26 no hubo reducción de la ley de concentrado.

Ejemplo 38

Se compararon los ejemplos 23, 29, 30, 31, 32 y 21 al igual que en el ejemplo 37. Se repitió el ensayo del producto del ejemplo 21, y se hizo un ensayo adicional del producto del ejemplo 32 en la proporción de 60 g/t.

Se compararon los resultados de los ensayos con un ensayo de control utilizando solo KAX y TEB. Todos los ensayos se hicieron a partir de un mismo lote de mineral.



T A B L A X

Ejemplo según el cual se obtuvo el colector	Proporción g/t	Ley de concentrado % Cu	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 1,22 % Cu
5				
Ejemplo 23	30	30,80	84,9	
Ejemplo 29	30	28,87	82,1	
Ejemplo 30	30	33,16	82,0	
Ejemplo 31	30	31,88	81,5	
10				
Ejemplo 32	30	33,88	83,1	
Ejemplo 32	30	33,07	86,1	
Ejemplo 21	30	24,31	86,1	
Ejemplo 21	30	26,92	86,4	
15				
Ninguno	-	31,90	75,1	

Los productos de todos los ejemplos consignados en la tabla X mejoraron la recuperación, y en el caso de los productos de los ejemplos 30 y 32 no hubo reducción simultánea de la ley de concentrado.

Ejemplo 39

Se realizó un grupo de cuatro ensayos según el método 1 utilizando 36 g/t de TEB y un solo lote de mineral. En los dos primeros ensayos, se añadieron respectivamente 20 y 40 g/t al molino antes de triturar y se añadieron 20 g/t del producto del ejemplo 21 a la célula de flotación y se acondicionaron durante 3 minutos. Se repitieron estos ensayos utilizando 40 g/t del producto del ejemplo 21.

30

T A B L A X I

KAX	Producto del ejemplo 21		Ley de concentrado % Cu	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 1,67 % Cu
	g/t	g/t			
20	20		14,6	76,6	
40	20		16,1	82,4	
20	40		13,2	84,2	
40	40		16,8	87,4	

Estos ensayos muestran que la combinación de KAX y el producto del ejemplo 21 proporciona tanto una elevada ley de concentrado como una alta recuperación de mineral.

Ejemplo 40

Se repitió el ejemplo 39 utilizando 45 g/t de TEB, 30 y 40 g/t de KAX, y 30 y 40 g/t del producto del ejemplo 21.

T A B L A XII

KAX	Producto del ejemplo 21		Ley de concentrado % Cu	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 1,08 % Cu
	g/t	g/t			
30	30		21,70	85,4	
40	30		23,24	83,4	
30	40		21,51	84,0	
40	40		23,90	83,4	

Todos los ensayos dieron buenos resultados con poca diferencia entre ellos. Se obtuvo un rendimiento opti-

mo para este mineral con la combinación de KAX y el producto del ejemplo 21, en la que los dos se aplicaron en la proporción de 30-40 g/t.

Ejemplo 41

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 40 utilizando isobutil-xantato de sodio (SIBX) en lugar de KAX.

TABLA XIII

SIBX	Producto del ejemplo 21	Ley de concentrado % Cu	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 0,78 % Cu
	g/t			
10	30	23,23	87,2	
	40	34,02	88,5	
15	30	32,59	88,4	
	40	35,03	88,1	

Se llega a la misma conclusión que en el ejemplo 40, es decir, también en el caso de este mineral es eficiente la combinación de SIBX y el producto del ejemplo 21.

EJEMPLO 42

se evaluó el efecto del producto del ejemplo 21 utilizando el método 2. A la célula de flotación se añadieron separadamente un colector de propiedad vendido con la marca comercial "Senkol 50" (25 g/t), un espumante de propiedad vendido por el solicitante con la marca comercial "SENFROTH R55" (54 g/t) y el producto del ejemplo 21 (5,4 g/t) y se acondicionaron. Se repitió el ensayo y se comparó con un ensayo de control en el que se utilizó solamente Senkol 50 y R55. Todos los ensayos se realizaron a partir de un mismo lote de mineral.

T A B L A X I V

Ejemplo según el cual se obtuvo el colector	Ley de concentrado % S	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 1,61% S
Ninguno	24,56	91,9	
Ejemplo 21	33,93	94,2	
Ejemplo 21	24,94	94,1	

5

10

Se demuestra una mejora en la recuperación de sulfuro con poca o ninguna reducción de la ley.

Ejemplo 43

15

Se evaluó el efecto del producto del ejemplo 21 utilizando el método 3. A la célula de flotación se añadieron espunante TEB (45 l/t) y colector senkol 50 (40 g/t) y se acondicionaron en cada ensayo.

20

Se ensayaron los efectos de 0, 10, 20 y 30 g/t del producto del ejemplo 21 adicionado con los otros reactivos. Todos los ensayos se realizaron a partir del mismo lote mineral.

T A B L A X V

Proporción de producto del ejemplo 21 g/t	Ley de concentrado % S	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 0,78 % S
0	14,27	78,3	
10	16,17	82,2	
20	16,66	85,2	
30	17,07	84,2	

25

30

Se demostraron mejoras tanto en la ley de concentrado como en la recuperación.

Se evaluó el efecto del producto del ejemplo 21 utilizando el método 4. A la célula de flotación se añadieron colector de normal-propil-xantato de sodio (SNPX, 30 g/t) y un espumante vendido por el solicitante con la marca comercial R5004 (15 g/t) y se acondicionaron en cada ensayo. Se compararon los efectos de 10, 25 y 50 g/t del producto del ejemplo 21 adicionado acompañado de los otros reactivos con los de un control duplicado utilizando sólo XNFX y R5004.

10

T A B L A XVI

Proporción del producto del ejemplo 21 g/t	Ley de concentrado		Recuperación		Leyes medidas en cabeza: 1,21% Cu 16, 4% Fe
	% Cu	% Fe	% Cu	% Fe	
0	5,92	28,5	88,9	32,2	
0	6,28	30,9	89,2	34,0	
10	4,23	30,5	88,3	45,4	
25	4,79	30,0	89,4	40,6	
50	5,55	28,5	91,9	34,3	

15

20

Se demuestran aumentos de la recuperación del hierro utilizando de 10 a 25 g/t del producto del ejemplo 21, y un aumento de la recuperación del cobre utilizando 50 g/t.

25

Ejemplo 45

Se evaluó el efecto del producto del ejemplo 21 por el método 1 sobre una muestra procedente de la misma mina de un mineral conocido por su dificultad para ser tratado por flotación. Se añadieron TEB (45 g/t) y KAX (30 g/t) al molino antes de la trituración, y se añadió el producto del ejemplo 21 (20 g/t) a la célula de flota-

30

ción y se acondicionó. Se comparó este ensayo con un ensayo de control utilizando solo TEB y KAX.

T A B L A XVII

5	Proporcion de producto del ejemplo 21 g/t	Ley de concentrado % Cu	Porcentaje de recuperación	Ley media en cabeza 2,4% Cu
	0	53,72	51,1	
	20	46,18	63,3	

10 La comparación de estos resultados con el ejemplo 39 muestra la escasa recuperación esperada en este caso, que experimenta un considerable aumento con el producto del ejemplo 21.

15 Por consiguiente, los ensayos de flotación confirman que las sustancias poliméricas resinosas al ser usadas como coadyuvantes en flotación por espumas, según el método del invento, una acción que aumenta las recuperaciones frecuentemente con ninguna reducción simultánea de la ley. Esto se aplica especialmente cuando las sustancias
20 según el invento se utilizan con KAX y actúan suplantando parte del KAX empleado. Se puede observar, sin embargo, que las proporciones óptimas de TEB, KAX y las sustancias poliméricas resinosas para utilizarse según el invento varían
25 dependiendo del mineral que hay que tratar, por lo que es necesario efectuar experimentaciones con cada mineral particular. Por otra parte, en los casos en que se obtiene un rendimiento metalúrgico igual o comparable, sin notable incremento del mismo. Se puede conseguir un sustancial
30 ahorro en los costos totales en reactivo.

Sin que la teoría tenga carácter limitativo, el solicitante considera que el modo de realizarse la

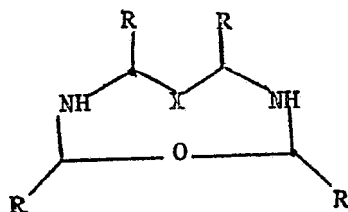
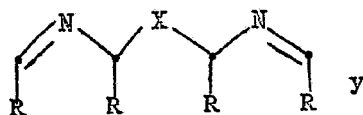
reacción según el método descrito antes para preparar las sustancias poliméricas resinosas, incluye las reacciones de mas abajo. Al explicar estas se hará referencia a la siguiente tabla XVIII. En dicha tabla XVII, algunas de las comparaciones con relación a los ejemplos que se han descrito antes, se hacen sobre la base de proporciones molares y saldos de materiales parciales. Así, en la columna 1, los moles de carbonilo (RCHO) y amina (NH₃) utilizados en el material de partida se comparan con los moles de RCHO y NH₃ en el material polimérico resinoso obtenido. En la columna 2, se compara el porcentaje de recuperación de carbono (C) con el porcentaje de recuperación de nitrógeno (N); y en la columna 3 la relación entre RCHO y N como materiales de partida es contrastada con la relación en la sustancia producto.

T A B L A XVIII

Ejemplo nº	1				2		3	
	MOLES ENTRANTES		MOLES SALIENTES		Porcentaje de recuperación		FCHO : (N)	
	RCHO	NH ₃	RCHO	NH ₃	(C)	(N)	ENTRANTE	SALIENTE
5	7,06	2,15	8,25	1,93	117	90	3,28	4,28
9	7,06	5,37	5,79	2,23	82	42	1,31	2,59
10	7,06	4,30	6,41	2,20	91	51	1,64	2,91
11	7,06	3,22	6,92	2,09	98	65	2,19	3,31
12	7,06	4,30	6,22	2,15	88	50	1,64	2,90
14	7,06	3,22	7,04	1,91	100	59	2,19	3,69
15	2,27	1,07	1,73	0,58	76	54	2,12	2,99
17	4,82	1,43	2,37	1,49	49	104	3,37	1,58
21	750	351	621	244	>83	>70	2,14	2,54
22	750	351	725	226	97	64	2,14	3,21

La reacción de un exceso de furfural como material de partida de carbonilo con amoníaco como material de partida (ejemplo 16) conduce a una alta recuperación de nitrógeno, como puede verse en la tabla IX, en contraposición con los casos en que se utilizan aldehídos alifáticos como materiales de partida de carbonilo. El análisis muestra que la molécula media contiene cuatro grupos furfural y 2 1/2 átomos de nitrógeno, dando una estequiometría global de $4 \text{ RCHO} + 2 \frac{1}{2} \text{ NH}_3 \rightarrow$ sustancia polimérica resinosa + $3\text{H}_2\text{O}$. Se piensa que, en las condiciones de reacción, la reacción debería implicar únicamente el grupo aldehído y no debería producirse ningún desproporcionamiento. Por lo tanto, los productos deberían ser cadenas o anillos de átomos de carbono y heteroátomos alternados. Las cadenas requieren tres heteroátomos por cada cuatro grupos aldehído, y los anillos cuatro heteroátomos por cada cuatro grupos de aldehído. La relación obtenida con el furfural es de alrededor de 3 1/2 heteroátomos por cada cuatro grupos de aldehído, es decir, el producto parece ser una mezcla de estructuras de cadenas abiertas no ramificadas y de anillas, en la hipótesis de que los grupos terminales de geminal-aminoalcohol y de geminal-diamina sean inestables, como parecen serlo. La terminación de cadena más probable, en el supuesto de que sean válidas las citadas limitaciones, es R-CH=N-CH(R)- y el ejemplo más simple es la iminodiamina. El hecho de que estructuras cíclicas, es decir, hexahidrotiazinas, sean inestables respecto de las iminodiaminas al calentar, sugiere que los productos primarios son en este caso cadenas abiertas, y éstas reaccionan con el agua producida al enfriar, dando algunos componentes cíclicos que contienen oxígeno. Son estructuras (V) y (VI) posibles

las siguientes:

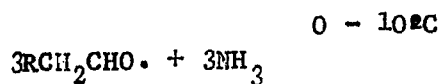


en donde

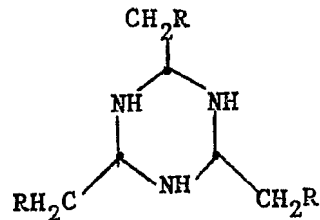
X puede ser NH u O

10 La reacción con materiales de partida ali-
fáticos de aldehído, por ejemplo acetaldehído, de los ejem-
plos 9 a 12 y 14, parece ser diferente. Se incorpora consi-
derablemente menos amoníaco en las resinas pese al gran
15 exceso de aldehído. En vista de la alta recuperación de
amoníaco en el ejemplo 16, parece que al final de las reac-
ciones de estos ejemplos, la mayor parte de los grupos al-
dehído han reaccionado para formar un producto no reactivo
respecto del amoníaco. Esta condensación parece producirse
20 en la gama de 50-100°C, reduciendo así el aldehído libre y la
presión. Dado que las iminodiaminas se desproporcionan
cuando la temperatura es igual o superior a dicha gama for-
mando N-vinilimininas (A T Nielsen y otros; J. Org. Chem.
38 (19) 3288-3294 (1973) y R H Hasek, Elan & Martin; J. Org.
Chem. 26 1822-1825 (1961), que son compuestos altamente
25 reactivos, parece que el segundo estadio de la reacción
(después de la reacción inicial del aldehído con el amoníaco
formando el compuesto VII a temperatura relativamente baja
según la reacción

30



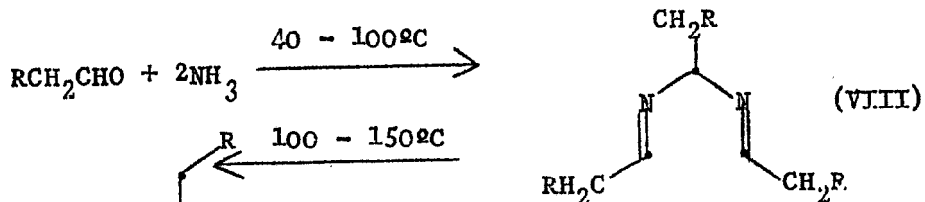
5



(VII)

10

es la formación de la imino-diamina (VIII) según la reacción



15

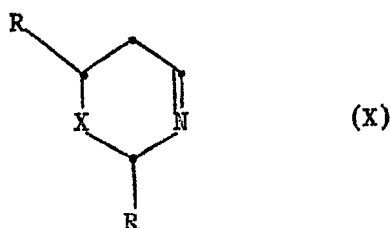
(IX)

20

Al seguir calentando la siguiente etapa de la reacción se forma la N-vinilimina (IX) (R=H) que parece condensarse inmediatamente con el exceso de aldehído y polimerizarse a aproximadamente el grado del producto final.

25

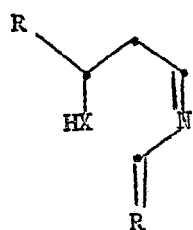
parece posible que el producto inicial de condensación (X) sea:



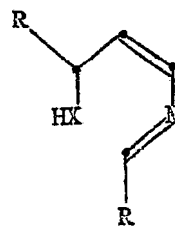
30

que cabría esperar que, si el sistema cíclico es inestable forme compuestos XI o XII.

5



(XI)

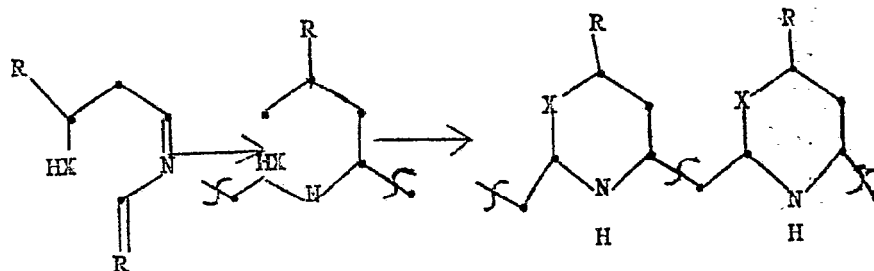


(XII)

10

y estos productos se pueden polimerizar como sigue:

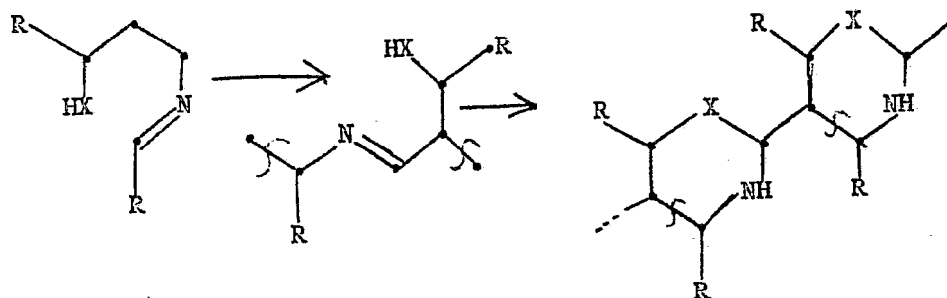
15



(XI)

(XIII)

20



25

(XII)

(XIV)

30

Las estructuras cíclicas que se piensa que sean posiblemente los productos finales, esto es las fórmulas VIII y XIV pueden no ser estables durante el tratamiento en el

autoclave, pero podrian formarse durante el enfriamiento. Es posible que al final de la reaccion esté presente más agua que amoníaco, para explicar la diferencia en nitrógeno observada entre los ejemplos 20 y 21, si la fórmula VI (X=NH) contribuye significativamente a la formación del polímero original, y si el grupo X es inestable como en la fórmula XII. Asimismo, dado que es improbable que las ciclizaciones sean regulares, deberían estar presentes todos los grupos -OH, -NH, como indica el espectro infrarrojo de las resinas. Todas estas estructuras poliméricas resinosas parecen poseer cadenas de estructuras de 1,3-diamina, que son conocidas como ligantes fuertes. Sobre esta base, parecería que 4 a 7 unidades de la fórmula X comprenderían la molécula media.

Sin que la teoría sea limitativa, parece posible que la actividad de las sustancias poliméricas resinosas según el invento como coadyuvantes en la flotación por espuma puede ser debida a efectos de potencial zeta. Se hicieron experimentos de microelectroforesis para medir el potencial zeta con un "zetameter" en suspensiones de ensayo de galena con xantato. Las suspensiones de ensayo se prepararon adicionado 100 cc de galena con xantato, finamente triturada en un triturador y un mortero de ágata, a 500 cc de una solución de NaClO_4 5×10^{-3} M que contenía las sustancias poliméricas resinosas según el invento sometidas a ensayo. El pH se mantuvo a 9 con NaOH y se acondicionó la suspensión durante 30 minutos antes de efectuar las mediciones. En las siguientes tablas XIX y XX se muestran los resultados de las mediciones de potencial comparados con los de ensayos de control, esto es mediciones de potenciales zeta con las sustancias según el invento fueron comparadas con controles en los que estaban ausentes las sustancias

según el invento. En general, parece que la inclusión de las sustancias poliméricas según el invento provoca una reducción del potencial zeta negativo. Se cree que esta disminución del potencial zeta negativo puede contribuir significativamente a la utilidad de las sustancias poliméricas resinosas según el invento como coadyuvantes en flotación por espumas, en particular cuando se utilizan en conjunción con xantatos.

T A B L A X I X

10

EJEMPLO SEGUN EL CUAL SE OBTUVO LA SUSTANCIA	POTENCIAL ZETA (mV)	
Control	-40	
15	Ejemplo 4	- 5
Ejemplo 5	+ 5	
Ejemplo 6	- 5	
Ejemplo 7	-22	
Ejemplo 8	-28	
20	Ejemplo 9	0 to + VE
Ejemplo 10	+20	
Ejemplo 11	+26	
Ejemplo 12	+21	
Ejemplo 13	+22,5	
25	Ejemplo 14	+40
Ejemplo 15	-16	
Ejemplo 16	0	
Ejemplo 17	-28	
Ejemplo 20	+ve to 0	
30	Ejemplo 21	+25

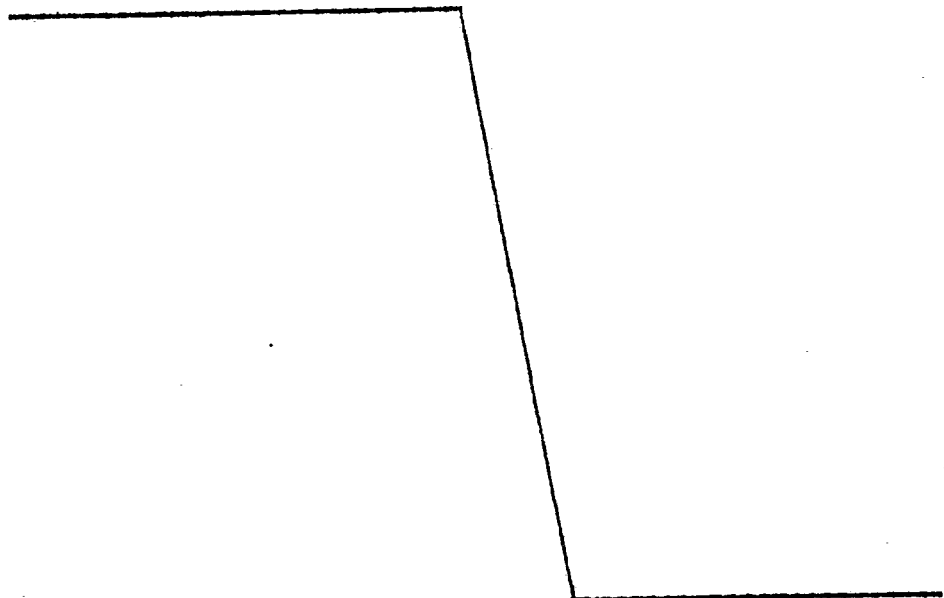
T A B L A X X

Ejemplo según el cual se obtuvo la sustancia	Potencial Zeta (mV)
5 control	- 43
Ejemplo 22	+ 28
Ejemplo 23	+ 14
Ejemplo 24	+ 22
Ejemplo 25	+ 20,5
10 Ejemplo 26	+ 25,5
Ejemplo 27	+ 23,5
Ejemplo 28	- 21,5

La importancia del calentamiento en la preparación de las sustancias poliméricas resinosas que se utilizan según el método del invento surge en conexión con los efectos del potencial Zeta. En la etapa del calentamiento se producen las sustancias poliméricas resinosas que son sustancialmente diferentes en cuanto a sus propiedades físicas y químicas de los productos obtenidos haciendo reaccionar los compuestos de carbonilo con las aminas antes de un calentamiento. Con el fin de efectuar una comparación se repitieron los procesos de los ejemplos 6, 7 y 8, pero sin calentamiento final. Se aisló en cada caso el producto de reacción, y se hicieron experimentos de microelectroforesis para medir el potencial Zeta sobre galena con Xantato, como se ha descrito más arriba. Así, después del calentamiento, los potenciales Zeta obtenidos con los productos de los ejemplos 6, 7 y 8 eran -5, -22 y -28 y -28 mV, y los resultados correspondientes a los productos de los ejemplos 6, 7 y 8 a los que no se aplicó calen-

tamiento fueron -24, -31 y 40 mV. Se encontró además que los productos no sometidos a calentamiento tenían poca o ninguna eficacia como coadyuvantes en la formación por espuma comparados con las sustancias según el invento que fueron sometidas a calentamiento durante su obtención. El solicitante ha determinado que las sustancias poliméricas resinosas aptas para utilizarse en el método del invento comienzan a ser producidas calentando a alrededor de 50°C en cantidades significativas, y, como muestra la evolución de los gases en los ejemplos 9, 10 y 11, que se ilustran en la figura 2 de los dibujos. Se alcanza una producción aceptable desde el punto de vista comercial a alrededor de 75°C, aunque son preferibles temperaturas más altas. El calentamiento en autoclave es deseable, pues así se elimina la posibilidad de emisión de gases nocivos y no se pierden materiales de partida volátiles y/o productos intermedios.

20



no y un grupo de bandas ancho y fuerte características de los grupos $-C=N-$ (aislados o conjugados con $>C=C<$ o $>C=N-$); $>N-H$; y $>C=C<$; sometiéndose luego la pulpa acuosa así obtenida, apropiadamente diluida y acondicionada en la célula de flotación con los otros reactivos que son necesarios en el procedimiento, a la introducción y dispersión de burbujas de aire, para formar una espuma que se extrae para obtener el concentrado.

5
10
2.- Un método, de conformidad con la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende en su realización, eventualmente, el tratamiento con un colector adicional, distinto de la sustancia polimérica resinosa y eligiéndose entre los que contienen grupos tiólicos y sus sales.

15
20
3.- Un método, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en una forma preferida de realización se someten al tratamiento de flotación sulfuros de cobre con alquil-xantato, preferentemente amil-xantato, como colector, y la sustancia polimérica resinosa participa en el tratamiento en el circuito de flotación en cantidades de 10 a 50 g/tonelada de mena, especialmente en la gana de 15 a 45 g/tonelada de mena.

4.- Un método de flotación por espuma para la preparación de un concentrado mineral.

25
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 53 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 Marzo 1979

plai.

JAIME ISERN

P. P.

~~Finca: JESUS PICAZO~~

mc.

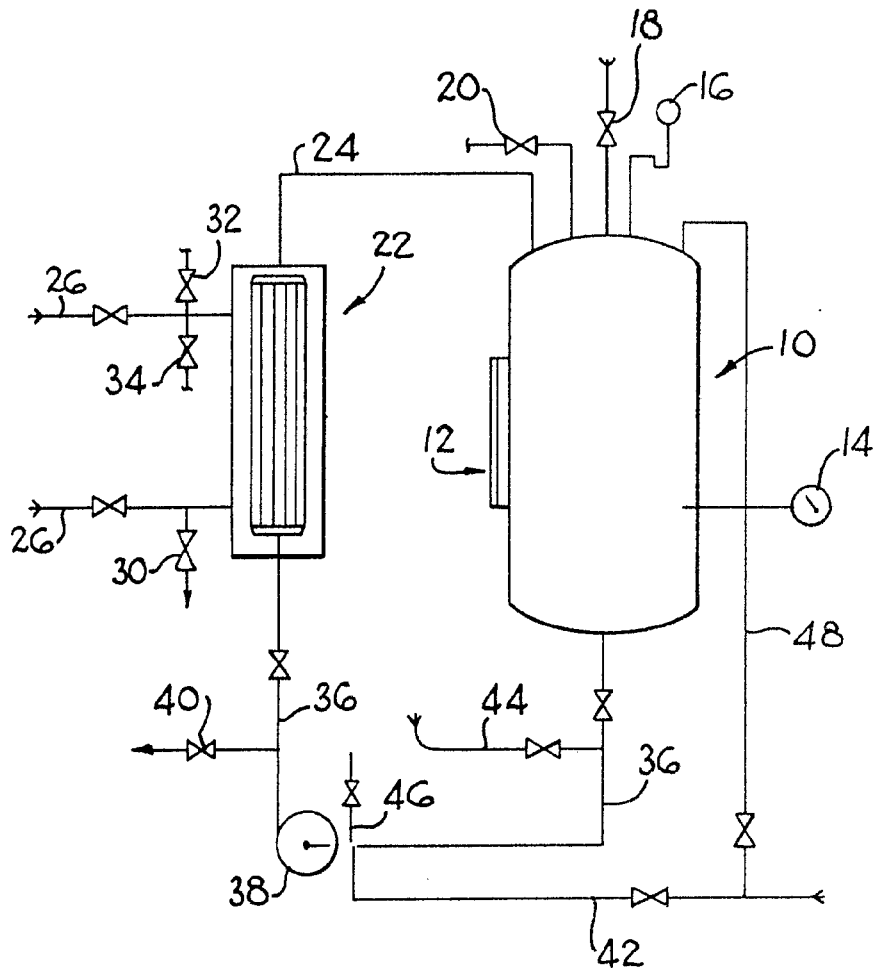



FIG. 1

Madrid. a 12 MAR. 1979
p.a.

JAIMÉ ISERN
p. p.


Firmado: JESUS PICAZO

Escala variable.

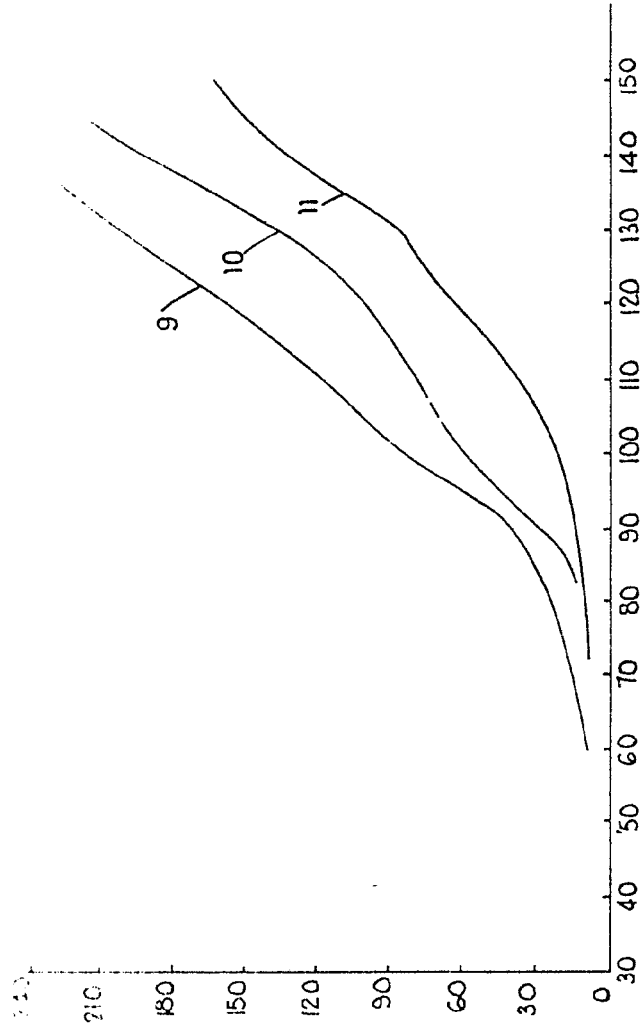


FIG. 2

Madrid.a 12 MAR. 1979
p.a.

Enclaves
Enclaves
Enclaves

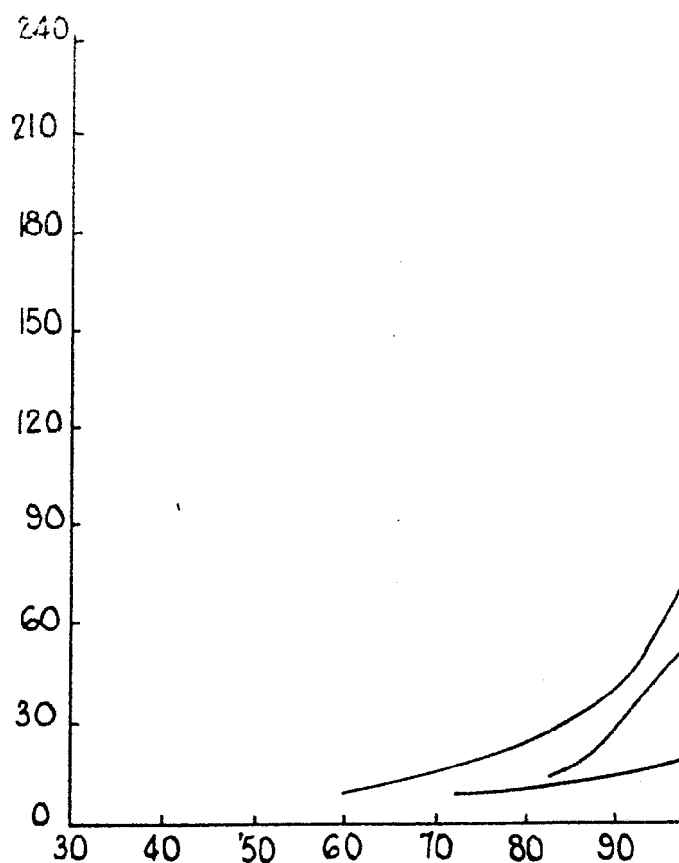


FIG. 2

Escala variable.

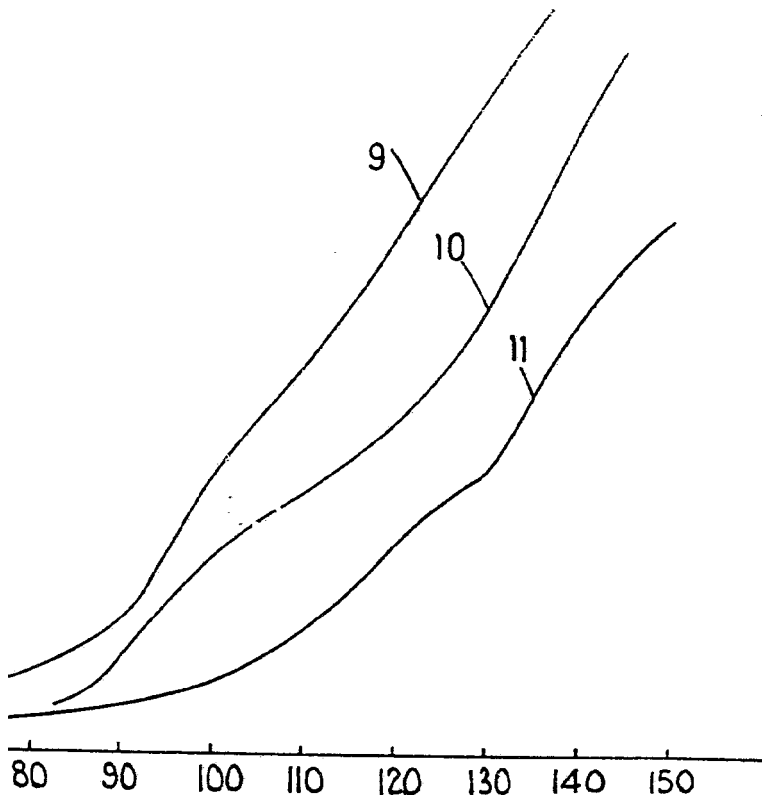


FIG. 2

Madrid. a 12 MAR. 1979
p.a.

JESUS PICAZO
P. P.

Firmado: JESUS PICAZO

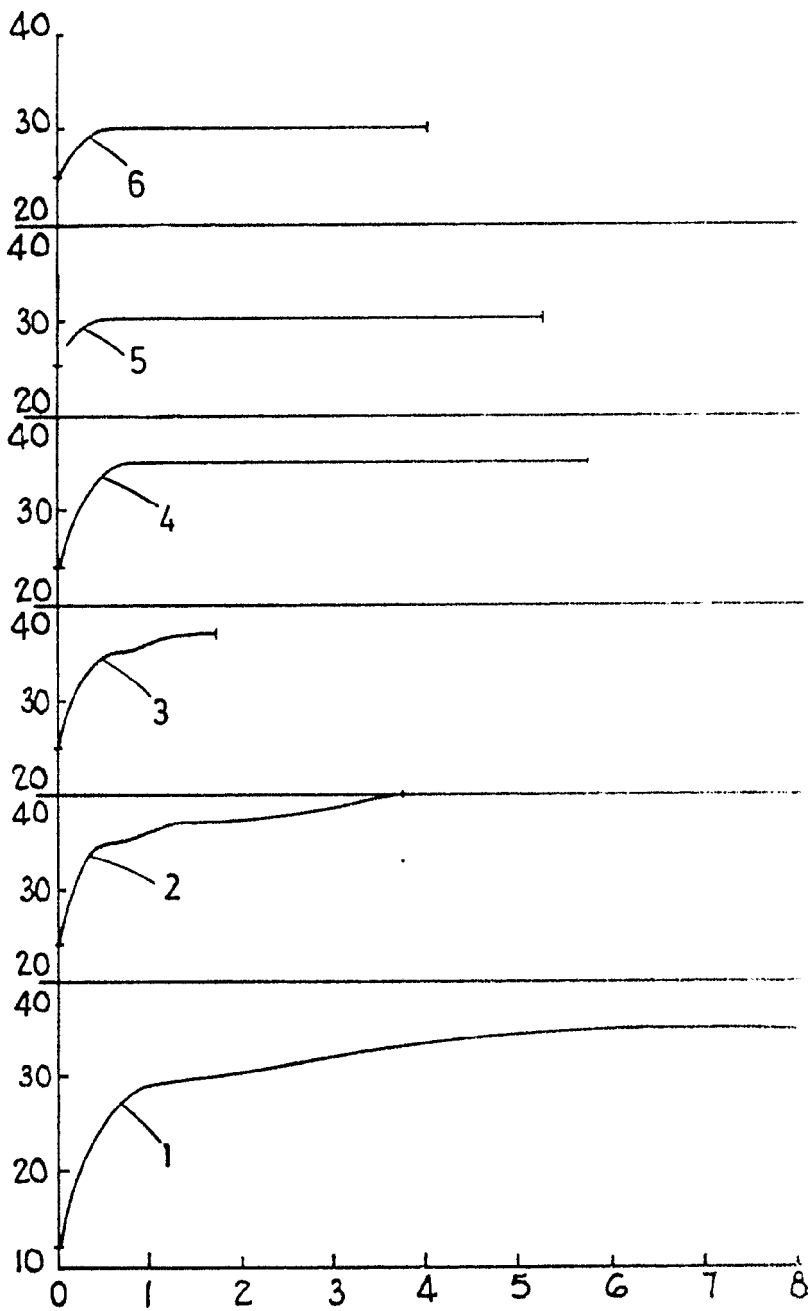


FIG. 3

Madrid. a 12 MAR. 1979
p.a.

[Handwritten signature]
Escritor 450110

Escala variable.

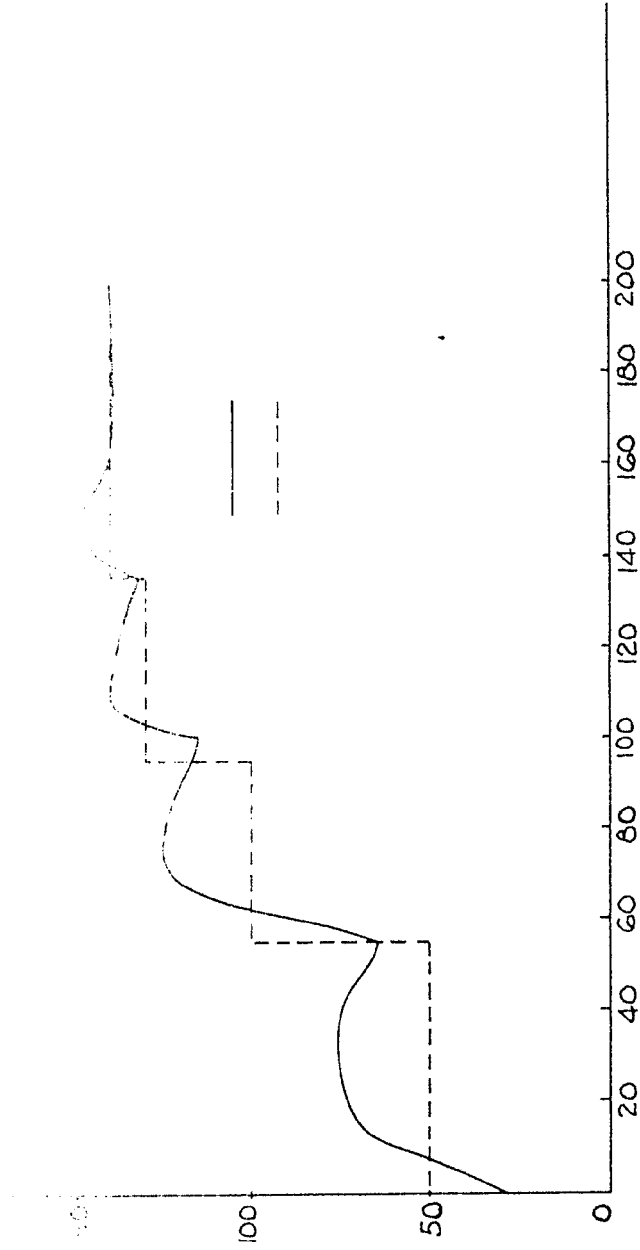


FIG. 4

Madrid. a 12 MAR. 1979
p.a.

[Handwritten signature]
MIGUEL RIBERA

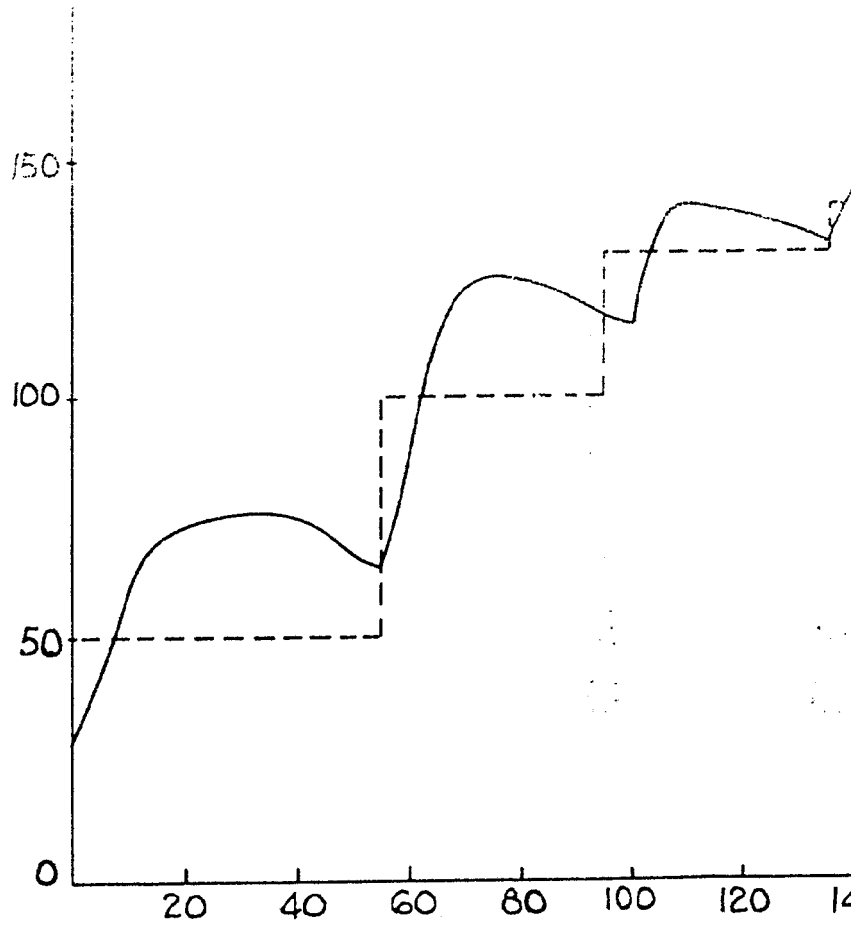
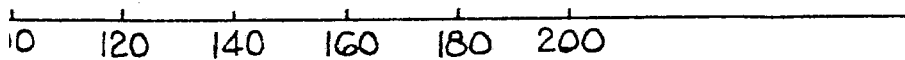
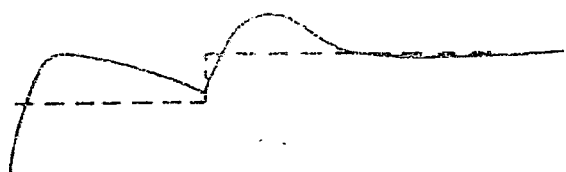


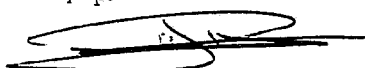
FIG. 4

Escala variable.



C. 4

Madrid, a 12 MAR. 1979
p.a.

J. J. IBERIA
I.P.

Firma: JESUS PICAZO

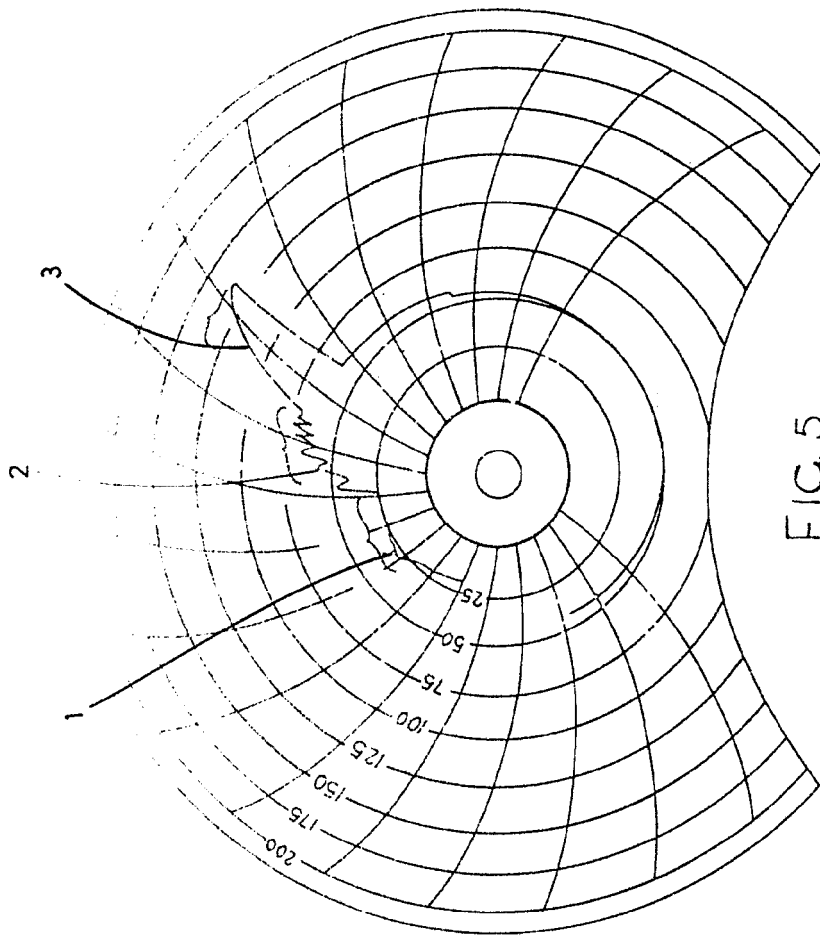


FIG. 5

Madrid.a 12 MAR. 1979
p.a.

Enviado a:

[Handwritten signature]
RICAZO

Escala variable.

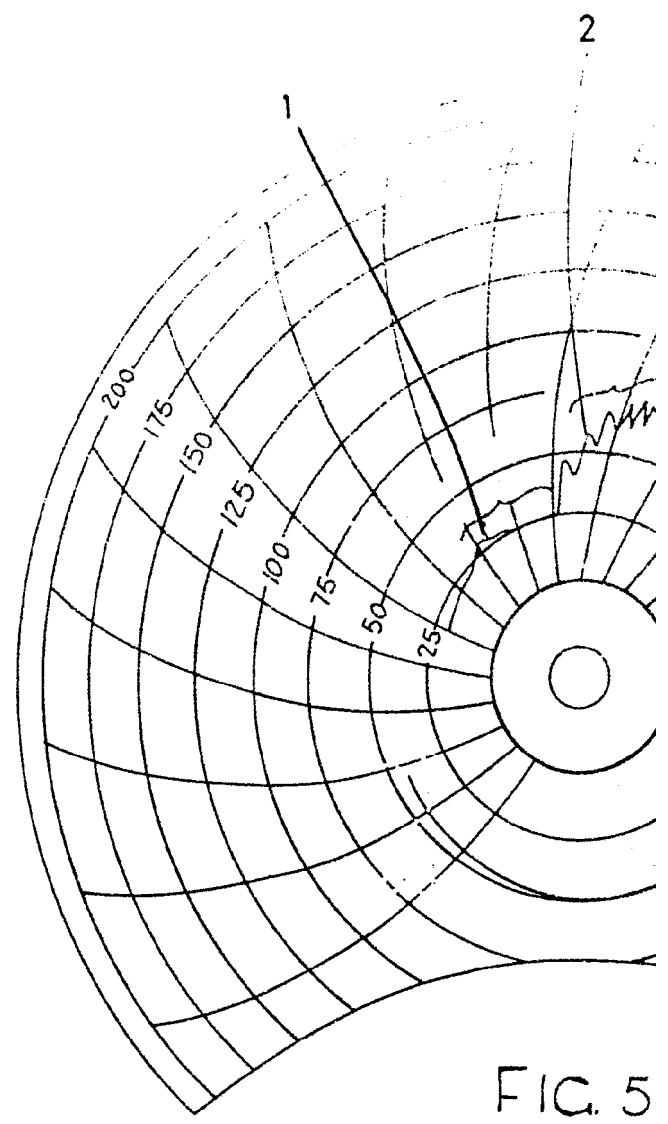


FIG. 5

Escala variable.

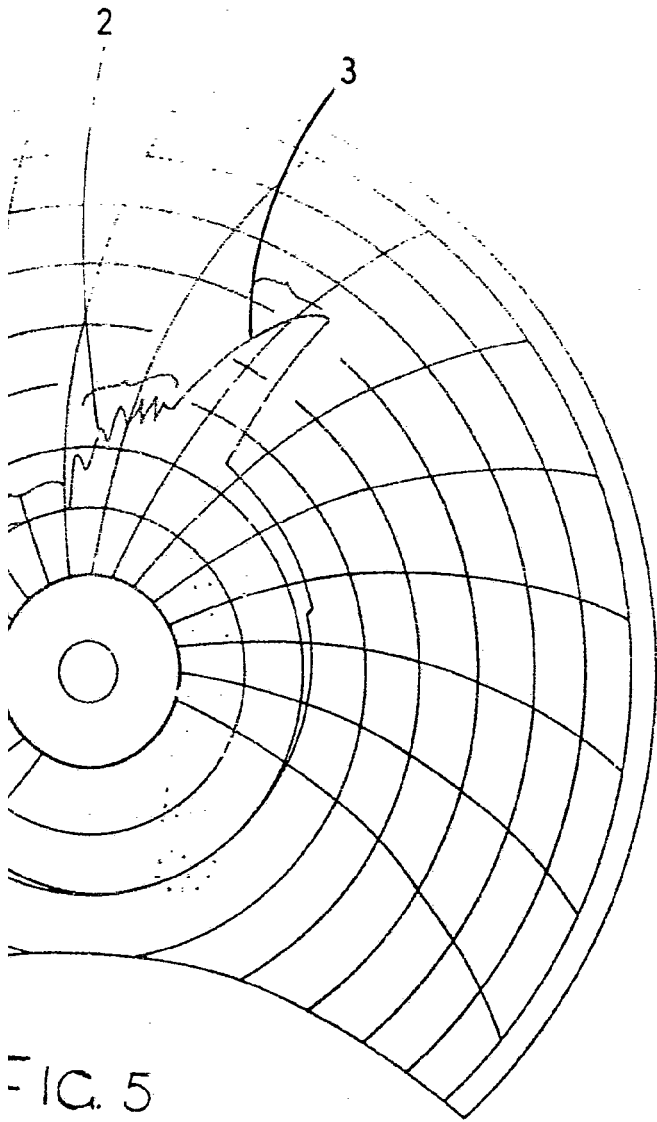


FIG. 5

Madrid.a 1.2 MAR. 1979
p.a.

JESUS PICAZO
P.P.

JESUS PICAZO

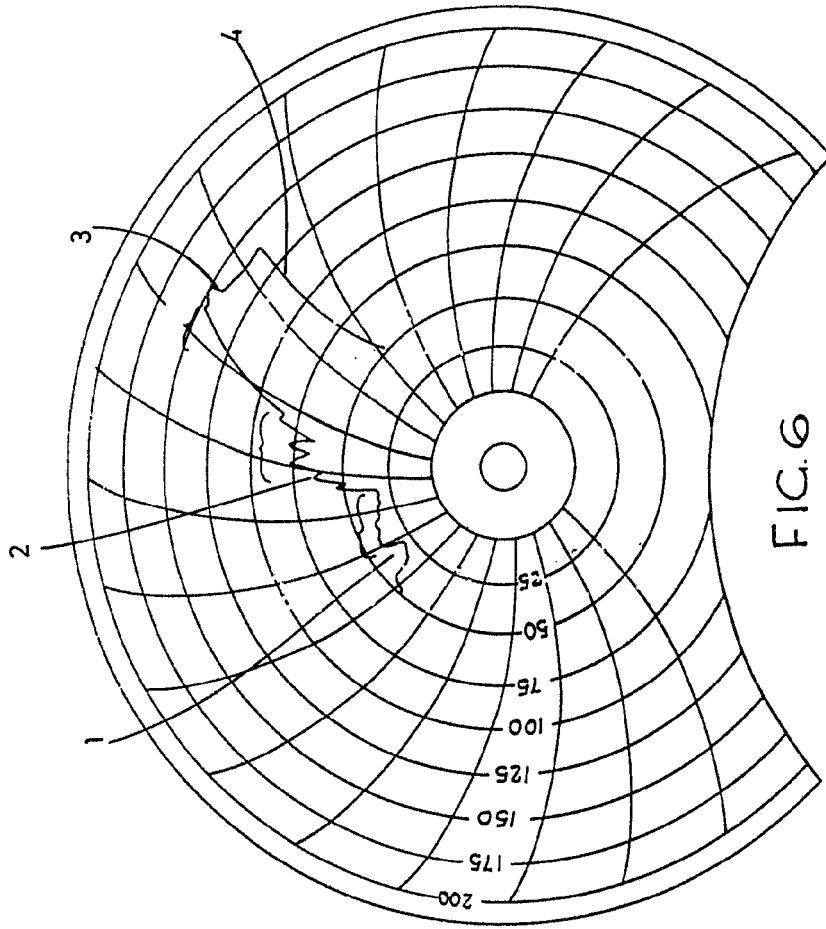



FIG. 6

Madrid. a 12 MAR. 1979
P. a.

102

103

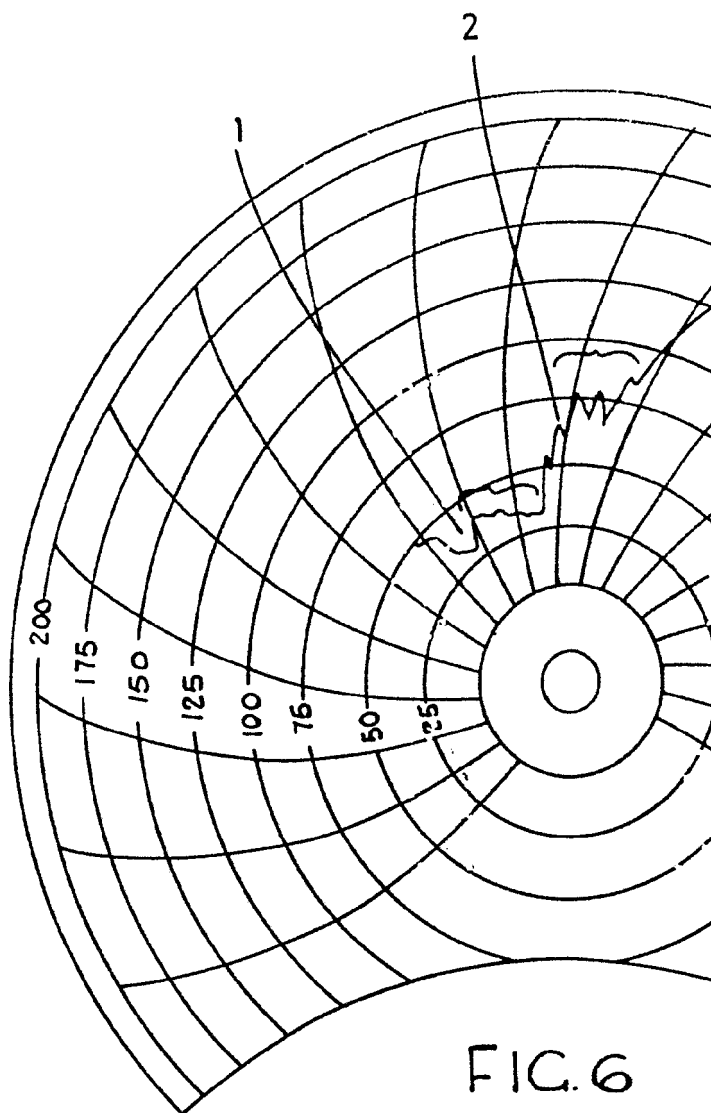


FIG. 6

Escala variable.

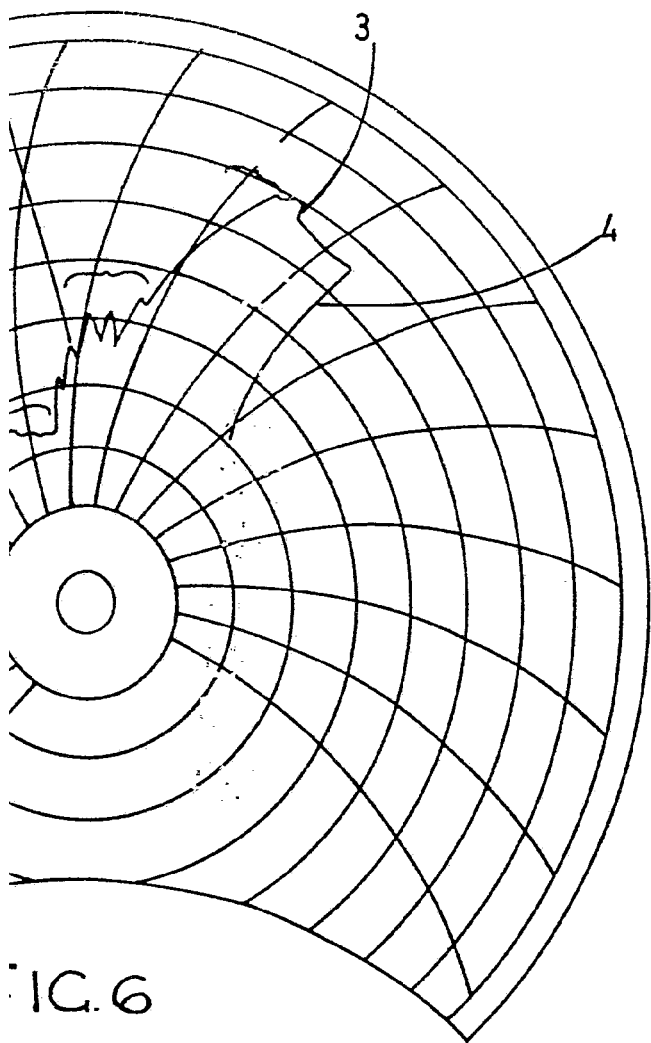



FIG. 6

Madrid. a 12 MAR. 1979
p. a.

ENTRADA 100-10
E. P.

Firma: JESUS P. GARCIA

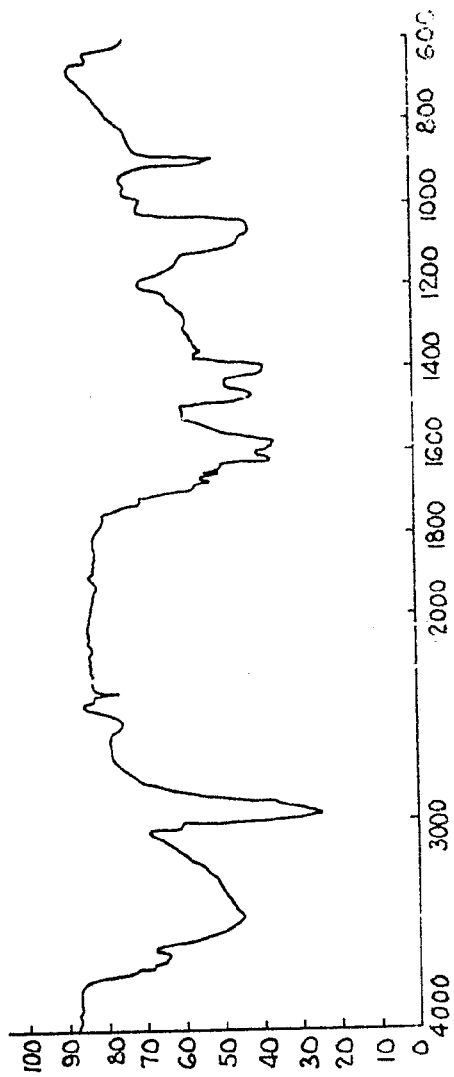


FIG. 7

Madrid. a 12 MAR. 1979
P.A.

JAIMES IZERN
I.P.A.

JAIMES IZERN
P.A.

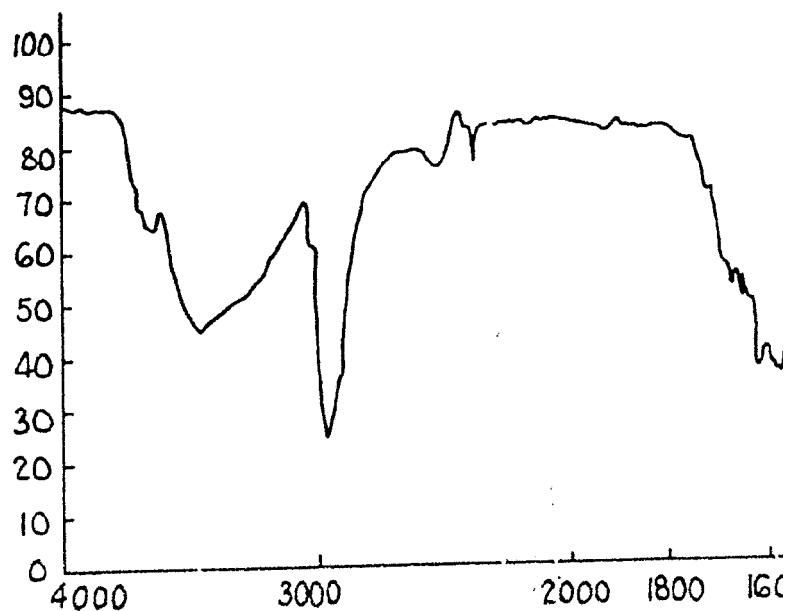
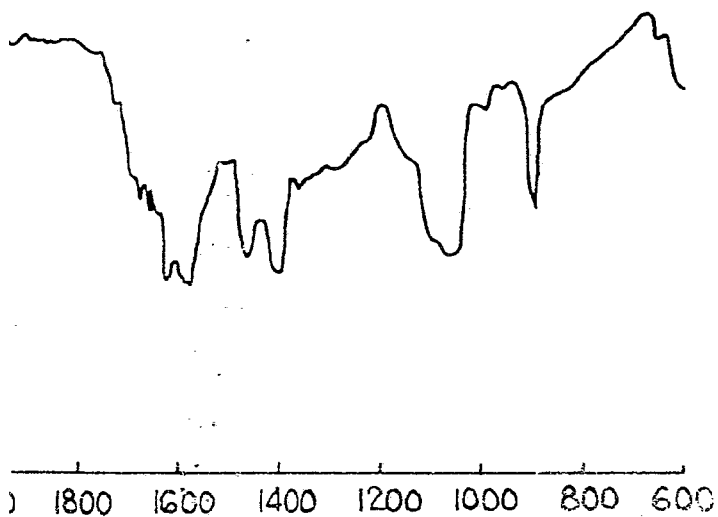


FIG. 7


Escala variable.



IG. 7

Madrid. a 12 MAR. 1979
p.a.

JAI ME ICERN
P. P.


JESUS PICAZO

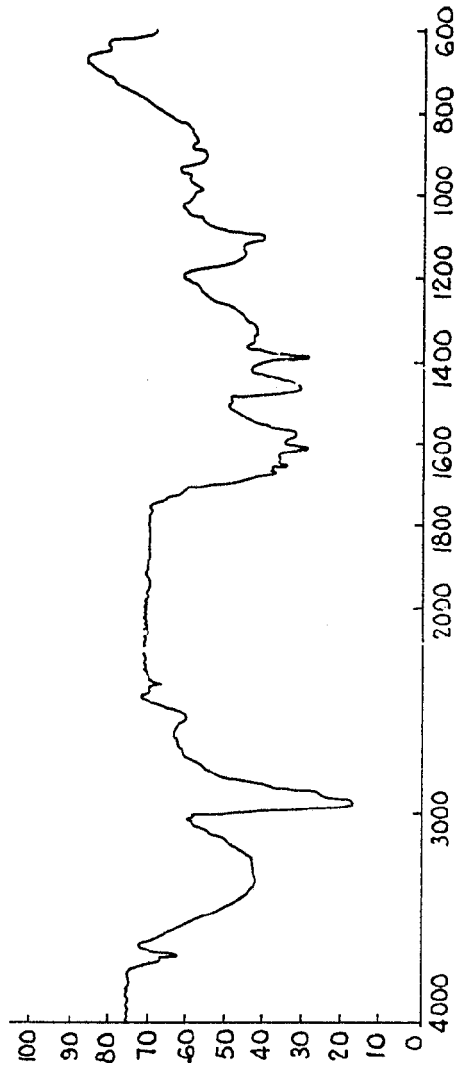


FIG. 8

Madrid. a
p. a.

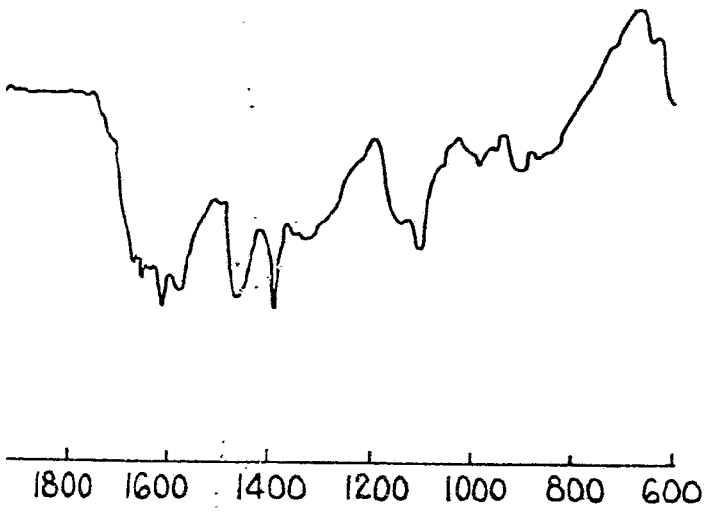
12 MAR. 1979

[Signature]
Instituto Químico Físico



FIG. 8

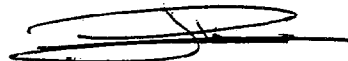
Escala variable.



2.8

Madrid. a
p.a.

12 MAR. 1979

INSTITUTO TECNICO
12.

JESUS PIZARRO

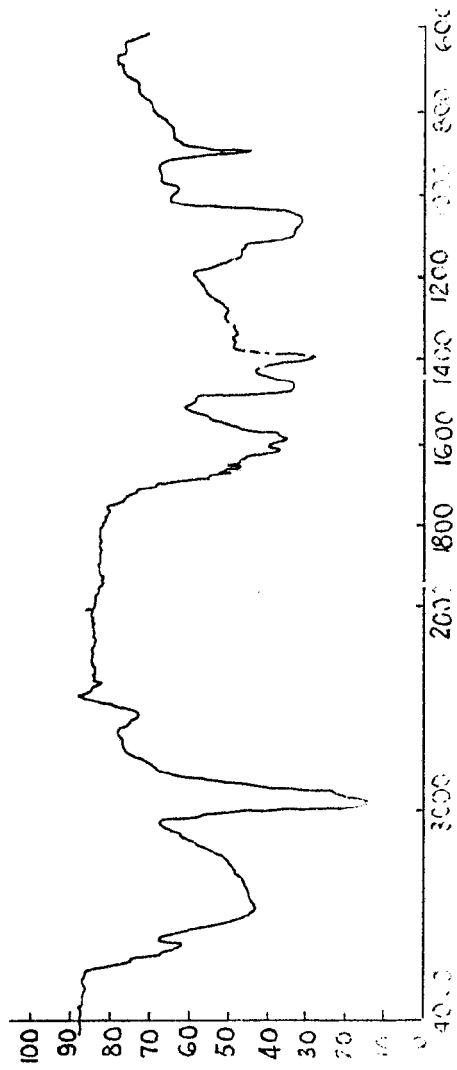


FIG. 9

Madrid. a 12 MAR. 1978
P. a.

J. J. P. P.

Director: JESUS PICAZO

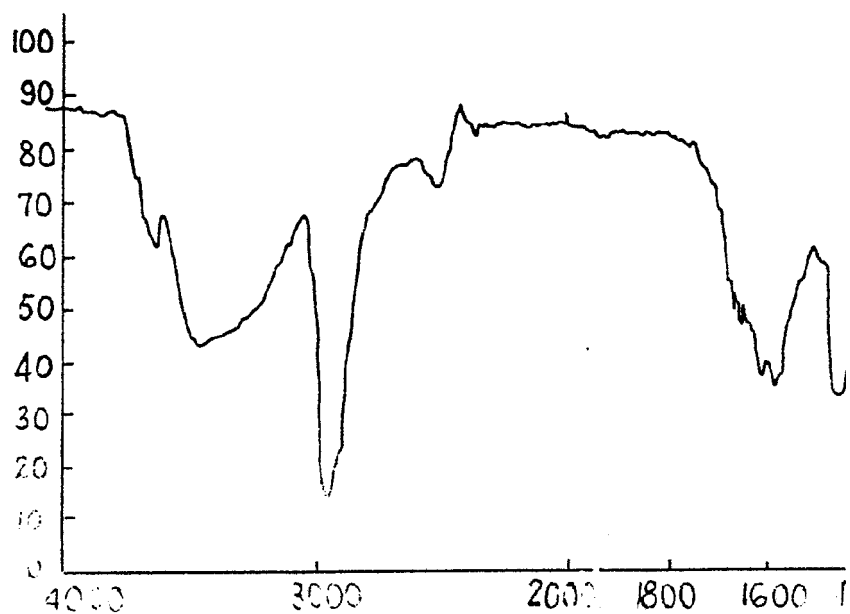
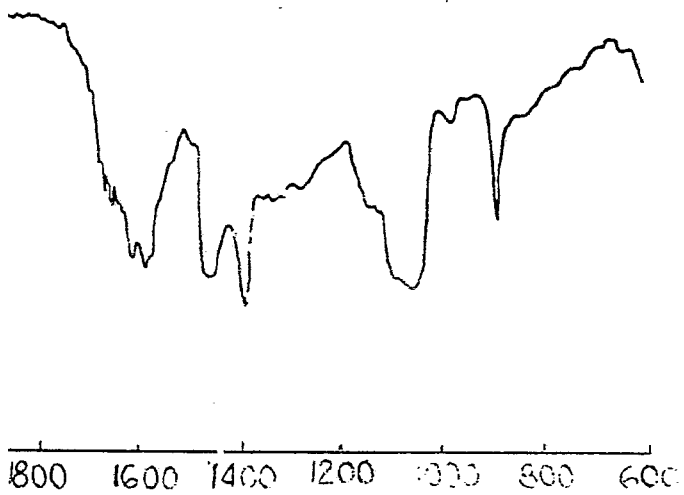


FIG. 9

Escala variable.



2.9

Madrid. a 12 MAR. 1973
p.a.

JAIMÉ ISERIK
P. P.

Firmado: JESUS PICAZO