

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-063483- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:50:10 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 154**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:**

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I.☒ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania..Dirección: 67056 Ludwigshafen,
AlemaniaDomicilio: Ludwigshafen,
Alemania**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@camyp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Hans Peter SEELMANN-EGGEBERT** ✓
Weinbietstrasse 2,
67117 Limburgerhof,
Alemania3. **Carlos René Ponce BRODERSEN** ✓
Condominio Chicureo 3, Casa 75,
Colina, Santiago,
Chile5. **Arturo BERAISTAIN** ✓
Mariscal Miller 2606 Lince,
Lima,
Perú2. **Günter OETTER** ✓
Hans-von-Mareestrasse 21,
67227 Frankenthal,
Alemania4. **Ricardo Daniel Lopez PINOCHET** ✓
Dragones de la Reina 588,
La Reina, Santiago,
Chile

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/014004Fecha: 23 de diciembre de 2005Publicación Internacional No. WO 2006/069760 A1Fecha: 6 de julio de 2006

6

Título (54)**USO DE TENSOACTIVOS EN EXTRACCION DE METAL**

7

Clasificación Internacional (51) C22B15/00

8

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐DE24 de diciembre de 200410 2004 063 500.5

9

Comprobante de pago No.: 07-46.925**Fecha:** 12 de junio de 2007.

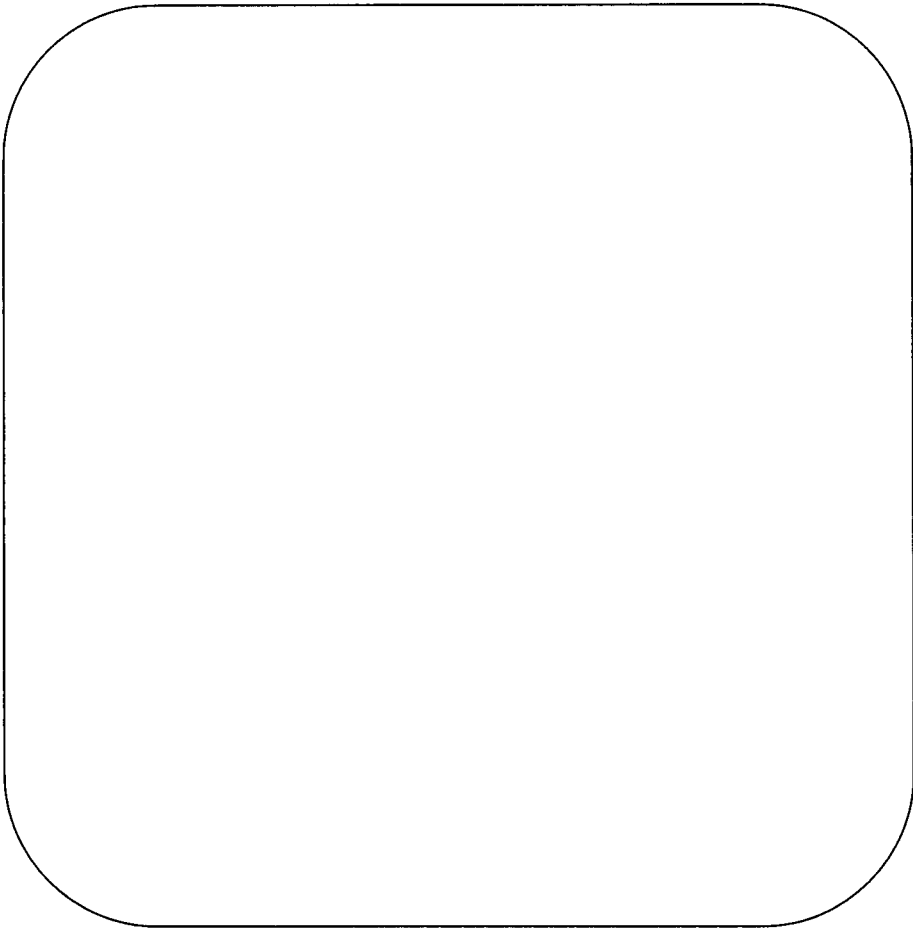
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



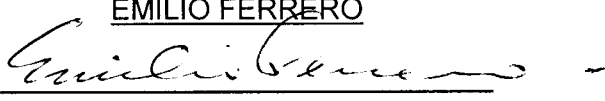
12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :



C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

MGT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/069760 A1

Descripción:

Páginas 36 en el idioma original

Páginas 52 en español

Reivindicaciones: Número (s) 12

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒ Traducción de los anexos del Examen Preliminar Internacional
4. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen und -zeichen).

REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado (s)
BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-39, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

Firma

ppa. Welzel

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)
BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Federal
de Alemania

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-39, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamter, oder Kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendet, einer oder anderen, ordnungswise werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Sammel-, Defensive- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Names und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertraglizenz; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterzeichnet heute am 17. März 1989

in D-6700 Ludwigshafen

Unterschrift

ppa. Richters

U.R.Nr. 1407/89

Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorstehend
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:

1. Dr. Gunther W e l z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein.

Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich
bekannt.

Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



Th. Walter
Notarassessor
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Friedrich Kohler

Die Echtheit der vorstehenden Unterschrift des Notarassessors

Thomas Walter

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM

LUZ ARRAGA DE HEREDIA
DIRECTORA GENERAL DE REGISTROS
Boletín No. 559, Montevideo



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº - 0077

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt
am Main, República Federal de Alemania, vistos los
documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía BASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) fué
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter----
----- es(son) su(s) representan-
te(s) legal(es) en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M 06 APR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Don \$45.60 de los E. G. N. N.

Nº - 0077

Martha Niño de Stand
Cónsul General de Colombia

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá

12 ABR. 1989

No. 85061

MADE CONCTER

Que el señor

Cartha Nino

cuyo firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas

Michael E. Maccosso Acuña
MICHAEL E. MACCOSO ACUÑA

Jefe de Misiones Generales

S. 1000

S. 1000

COLOMBIANO
BOGOTÁ
1950

2. 11. 50

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.

8

LEA LAS INSTRUCCIONES
RESOLVERE QUE TODOS LOS

RESPUESTAS DEBEN ESTAR UNIFICADAS
CON ALGUN VALOR

LA CERO (0)

881051599854

B C C 18
SUCURSAL CORPORATIVA

16 013 01 000045 1
RECIBO DE IMPUESTOS
16 013 01 000045 1

1 Administración de Impuestos de:		Código	2 Teléfono
BOGOTA		0,3	2120100
3 Documento de Identificación (marque X)		4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres).	
C.C. ó T.I. ☐ C ☐	NIT. ☐ A ☒ No. 860041367	D.V. ☐ 3	CAVELIER ABOGADOS
6 C.C. ó T.I. ☐ C ☒ NIT. ☐ A ☐ No. 19' 301.629		D.V. ☐	8 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres).
			FORERO ROCHA JAIME
7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)		Municipio	Departamento
Cra. 4a. No. 72-35		BOGOTA	CUNDINAMARCA
8 Número documentos enviados. 1			

TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER
COLO 0361-52-218-8

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
DIRECCION DE ASUNTOS CONSULARES
DIRECCION DE RELACIONES EXTERIORES

Responsable del pago	
Nombre	
C.C. No.	19301629

VP	
VS	
VM	
TP	

DEM-31-V-88

CONTRIBUYENTE

1-037 *** 750.00

CON PAGO

MH 1680/88

TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.

UZ ARRIAGA DE HERGEN
TRADUCCION E INTERPRETE OFICIAL
Resolución No. 599 Minjusticia

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wlzel y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve

LUZ ARRIAGA DE HENRIK
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Resolución No. 599 Ministerio

COPIA NOTARIAL
COPIA NOTARIAL
COPIA NOTARIAL

L

El Presidente del Tribunal Regional

Fdn.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional

de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No. 0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No. 85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Regulación No. 599 Minjusticia

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAY QUE DAR QUE LA(S) ANTERIORES) RE-
MA(S) PUESTA(S) POR

Luz Arriaga de Herben

IDENTIFICACION C.C. No. (s)

05 AGO. 1999

SANTAFE DE BOGOTA

NOTARIA SEXTO
BOGOTÁ
BOGOTÁ

Se Encargado

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá 28 ABR. 1989 No. 89045

HACE CONSTAR

Que el señor Luz DE Heredia
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

Encargado

ENCARGADO

12

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 49, No. 72-35
BOGOTA 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

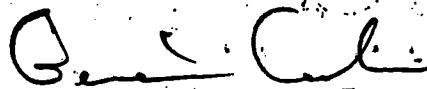
Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER.

T.P.A. No. 832.

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-c. comparecio, el Doctor EMILIO GARCIA

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 428.918
expedida en 11 AGO 94 y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: D. D. MUÑOS (ALFONSO)
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-c. comparecio, el Doctor GARCIA

DANIEL GARCIA
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2872924

expedida en 26 y la tarjeta profesional
número 632 del Ministerio de Justicia, con

el presente documento dirigido a: División Nuevos Creaciones
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

Santafé de Bogotá, D. C. 01 OCT. 1993

AUTORIZO LA ANTERIOR

L



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituída y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Hans-Peter Seelmann-Eggebert
Weinbietstr.2, 67117 Limburgerhof
Germany
Citizen of Germany

Günter Oetter
Hans-von-Marees-Str.21, 67227 Frankenthal
Germany
Citizen of Germany

Carlos René Ponce Brodersen
Condominio Chicureo 3, casa 75, Colina, Santiago
Chile
Citizen of Chile

Ricardo Daniel Lopez Pinochet
Dragones de la Reina 588, La Reina, Santiago
Chile
Citizen of Chile

Arturo Berastain
Mariscal Miller 2606 Lince, Lima
Peru
Citizen of Peru

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Use of surfactants in metal extraction

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Germany

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

14

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

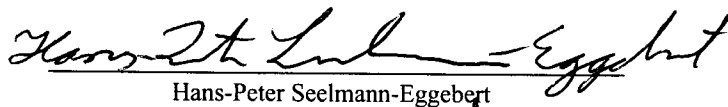
Dado y firmado hoy

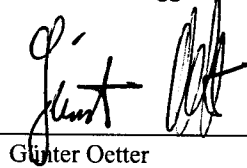
Given and signed this

22. Sep. 2005

Firma

Signature


Hans-Peter Seelmann-Eggebert


Günter Oetter


Carlos René Ponce Brodersen


Ricardo Daniel Lopez Pinochet


Arturo Berastain

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

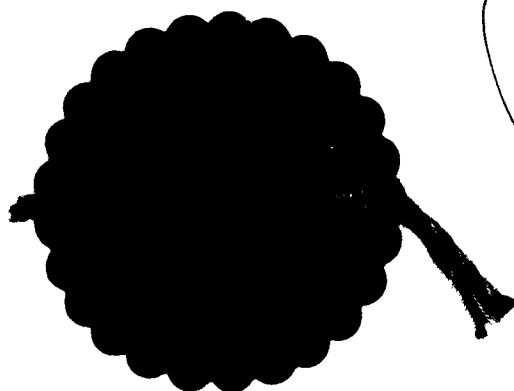
U.R.Nr. 2526/2005

I, Alfred Kluge, notary public at Ludwigshafen/Rhine,
Federal Republic of Germany, hereby testify and
confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Hans-Peter **Seelmann-Eggebert**, residing at
Weinbietstr. 2, 67117 Limburgerhof, Germany,
personally known to me,
2. Mr. Günter **Oetter**, residing at Hans-von-Marees-
Str. 21, 67227 Frankenthal, Germany, personally
known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 22nd day of September, 2005



notary public

Wert 5.112,92 €

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
K l u g e
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Alfred Kluge
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 12. Oktober 2005
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1158-1161/05

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,-- €



todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

MINISTERIO DE JUSTICIA Y FISCALIA
FISCALIA GENERAL DE LA REPUBLICA
CALLE 100 No. 100-100, Bogotá, D.C.

10me Juan Valera

19-1-1902

19-1-1902

Bum

Juan Valera

MINISTERIO DE JUSTICIA Y FISCALIA
FISCALIA GENERAL DE LA REPUBLICA

19-1-1902
10me Juan Valera

19-1-1902
10me Juan Valera

0030

Virgilio Aremaza Pickmans
DIRECCION TRAMITES CONSULARES

19-1-1902
10me Juan Valera
JOSE VICENTE SANCHEZ SOSSA
CONSUL GENERAL DE COLOMBIA

TRADUCCION OFICIAL No. 12099

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de las legalizaciones en alemán que se encuentran a continuación de un documento de cesión, escrito en español e inglés, por medio del cual los señores

Hans-Peter Seelmann-Eggebert
Weinbietstr.2, 67117 Limburgerhof, Alemania
Ciudadano de Alemania

Günter Oetter
Hans-von-Marees-Str.21, 67227 Frankenthal, Alemania
Ciudadano de Alemania

Carlos Rene Ponce Brodersen
Condominio Chicureo 3, casa 75, Colina, Santiago, Chile
Ciudadano de Chile

Ricardo Daniel Lopez Pinochet
Dragones de la Reina 588, La Reina, Santiago, Chile
Ciudadano de Chile

Arturo Berastain
Mariscal Miller 2606 Lince, Lima, Peru
Ciudadano de Peru

declaran bajo juramento ser los únicos y verdaderos inventores de la **invención**

y ceden sin limitación a la sociedad BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia. Hay dos firma ilegibles de los señores Seelmann-Eggebert y Oetter. - Dado y firmado el 22 de septiembre de 2005 en 67056 Ludwigshafen, Alemania.

Sigue certificación notarial en inglés de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Alfred Kluge, bajo U.R.No. 2526/2005 del 22 de septiembre de 2005. Fdo.: firma ilegible, Hilo y oblea notarial.- Valor: 5.112,92 €.

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No.599 Minjusticia

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

618178

2007 JUN 20 P 1:57

Luz Arriaga
CUNA DE LA PAZ
DOCUMENTO DE SEMPERNA
LAS FUNCIONES INDICADAS

LOS
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

Luz Arriaga
Arriaga

7

TRADUCCIÓN OFICIAL 143/2007 DE LOS SELLOS Y AUTENTICACIONES QUE APARECEN EN UN DOCUMENTO ESCRITO EN IDIOMA INGLÉS POR EL CUAL LOS INVENTORES ABAJO FIRMANTES CEDEN A **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** EL INVENTO LLAMADO **USO DE SURFACTANTES EN EXTRACCIÓN DE METALES**, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 Y DEBIDAMENTE INSCRITO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA.

U.R.Nr. 2529/2005

Yo, Alfred Kluge, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por la presente atestigo y confirmo que las firmas precedentes del

1. Señor **Hans-Peter Seelmann-Eggebert**, residente en Weinbietstr. 2, 67117 Limburgerhof Alemania, a quien conozco personalmente,
2. Señor **Günter Oetter**, residente en Hans-von-Marees. Str. 21, 67227 Frankenthal, Alemania, a quien conozco personalmente, son verídicas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, 22 de septiembre de 2005.

Firma ilegible, notario público.

Valor: 5.112, 92 Euros

Apostilla 91 Eb -1158-1161/05

Sello en español fijado por Jaime Tuccio Valverde, de fecha 28 de diciembre de 2005 en Lima, Perú para autenticar las firmas precedentes de **Rusty Arturo Berastain Rodríguez**.

Sello fijado por Maria Jesús Amézaga Valderrama, fiscal del colegio de notarios de Lima, de fecha 28 de diciembre de 2005 para autenticar la firma de Jaime Tuccio Valverde, comprobante F/68202. Firmado por María Jesús Amézaga Valderrama.

Sello fijado por el Ministerio de Relaciones Exteriores, dirección general de asuntos consulares de Lima, Perú, el 29 de diciembre de 2005 para autenticar la firma de Maria Jesús

Amézaga. Firmado: Virgilio Z Arenaza Pickmans, Departamento de Legalizaciones, dirección de trámites consulares.

Sello fijado por el Consulado General de Colombia en Lima, Perú, diligencia 0030 del 6 de enero de 2006 para autenticar la firma de Virgilio Arenaza. Firmado: José Vicente Sánchez Sossa, cónsul general de Colombia.

Sello fijado por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia, diligencia 862514 del 15 de junio de 2007 para autenticar la firma de José Sánchez, cónsul de Colombia. Firmado: Jefe de legalizaciones, Bogotá, Colombia.

COLO-361-841-841-169-2

WPCL002G ID 8941

Bogotá, 20 de junio de 2007.

Eduardo Calado N.

BOGOTÁ, D.C. JUNIO 20 DE 2007

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

b18179

2001 JUN 20 P 1:57

Edyardo Cabada
CUYA FIRMA AGREGA EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

ues
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

Edyardo Cabada
Levi
Wagner

7

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juli 2006 (06.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/069760 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22B 15/00 (2006.01) C22B 3/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/014004

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Dezember 2005 (23.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 063 500.5

24. Dezember 2004 (24.12.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEELMANN-EGGE-
BERT, Hans-Peter [DE/DE]; Weinbietstr. 2, 67117
Limburgerhof (DE). OETTER, Günter [DE/DE];
Hans-von-marees-str. 21, 67227 Frankenthal (DE).
BRODERSEN, Carlos René Ponce [CL/CL]; Con-
dominio Chicureo 3, Casa 75, Colina, Santiago (CL).
PINOCHET, Ricardo Daniel López [CL/CL]; Dragones
De La Reina 588, La Reina, Santiago (CL). BERASTAIN,
Arturo [PE/PE]; Mariscal Miller 2606 Lince, Lima (PE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Patentanwälte,
Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF SURFACTANTS IN THE PRODUCTION OF METAL

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON TENSIDEN BEI DER METALLGEWINNUNG

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous sulfuric acid-containing composition which comprises at least one surfactant,
and to a method for producing metal, in particular copper, from metalliferous materials using said aqueous composition containing
sulfuric acid.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine wässrige schwefelsäurehaltige Zusammensetzung, welche mindestens ein Tensid
enthält, sowie ein Verfahren zur Gewinnung von Metall insbesondere Kupfer, aus metallhaltigen Materialien mit Hilfe dieser wäss-
rigen schwefelsäurehaltigen Zusammensetzung.



WO 2006/069760 A1

"as originally filed"

Use of surfactants in metal extraction

5 Description

The present invention relates to an aqueous sulfuric acid-containing composition which comprises at least one surfactant, and to a process for extracting metals from metal-containing materials with the aid of this aqueous sulfuric acid-containing composition.

10

The present invention is suitable, for example, for extracting copper.

Copper (Cu) is present as a noble metal in relatively small amounts in elemental form in North America, Chile and Australia. In the bound state, it occurs only cationically in the form of oxides, sulfides, arsenides, chlorides and carbonates according to its metallic character. The most important sulfidic copper ores are: *chalkopyrite* CuFeS_2 (= " $\text{Cu}_5\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ "), *peacock ore (bornite)* Cu_3FeS_3 (= " $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ "), *cubanite* CuFe_2S_3 and *copper glance (chalcocite)* Cu_2S . Among the oxidic ores, *red copper ore* (cuprite) Cu_2O , the green *malachite* $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ (= " $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ") and *blue copper ore (azurite)* $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (= " $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ") may be mentioned. Particularly rich deposits of copper ores are to be found in the USA, in Canada, in Asiatic Russia, in Chile, in the Congo region and in Zimbabwe.

Copper yields are obtained from copper-rich starting materials, preferably by flotation. In contrast, flotation is not suitable for starting material having small proportions of copper.

Crude copper is obtained from copper-poor ores and waste products (Cu content < 2%), for example the copper-containing pyrite calcination products obtained in sulfuric acid production, expediently by a wet method, by treating these starting materials - if necessary after prior roasting - with dilute sulfuric acid, and extracting the copper from the resulting copper sulfate solution by further working-up steps.

Usually, the extraction of the copper is effected in such a way that the copper-containing material is formed into a heap and then sprayed from above with dilute sulfuric acid so that the dilute sulfuric acid can percolate or trickle through the copper-

containing material. The mother liquor enriched with copper collects at the bottom of the heap and is fed to the further working-up stage.

5 The working-up of the aqueous copper-containing mother liquor thus obtained is effected in general by extracting the copper from the aqueous solution into an organic solution, with subsequent further extraction by sulfuric acid and electrolytic deposition.

10 The yields in this process for extracting copper are - independently of the usually low copper content in the starting materials - generally low. In order to increase the yield in the copper extraction, the prior art describes the addition of surfactants to the dilute sulfuric acid.

15 US 4,045,084 describes a process for the in situ extraction of copper and nickel starting from underground sulfide-containing ores, a two-phase liquor comprising an aqueous phase and a gaseous phase being used. The gaseous phase of the liquor is formed from oxygen-containing bubbles while the aqueous phase contains a surfactant in addition to ammonia and diammonium sulfate. By using the surfactant in the two-phase liquor, it is intended to ensure that the oxygen-containing bubbles remain stable under the conditions of the extraction and at the same time the coalescence of the oxygen-
20 containing bubbles is minimized. For example, Dowfax® 2A1 is mentioned as a preferred surfactant, said surfactant being an anionic sulfonate surfactant.

EP 0 536 914 describes the use of fluoroaliphatic surfactants of the general formula $(Rf)_n(Q)_xZ$, where Rf corresponds to a fluoroaliphatic radical, Q corresponds to a
25 linking unit and Z corresponds to a water-soluble group, in the extraction of copper (n is 1 or 2 and x is 0 or 1). Moreover, the European patent states that, in addition to the fluoroaliphatic surfactants, further surfactants are suitable for the copper extraction since other hydrocarbon-containing surfactants either would not have a sufficient effect or be unstable under the acidic conditions of the extraction.

30

However, the large amounts of sulfuric acid which are required for separating the copper from the copper-containing material, and the generally unsatisfactory yield of copper during the extraction, which is usually not more than 80%, are disadvantageous. Furthermore, the extraction requires a considerable amount of time of from a few days
35 to a few months.

It is therefore the object to provide a composition and a process for extracting metals from corresponding metal-containing materials which preferably make it possible to increase the yields of metal, based on the metal-containing material used. Moreover, the composition or the process should preferably lead to a reduction in the required duration of extraction and the amount of sulfuric acid required for extraction. Furthermore, the composition should preferably not comprise any substances which could interfere with the working-up of the metal-containing extract.

The object is achieved by an aqueous composition which comprises sulfuric acid and at least one surfactant.

In the composition, the surfactant, in a concentration of from 0.01 to 0.3% by weight, particularly preferably from 0.05 to 0.25% by weight, in particular from 0.1 to 0.2% by weight in a 2% strength aqueous H_2SO_4 solution, at 23°C, leads to a reduction in the contact angle on glass after 1 second, particularly preferably after 0.5 second, in particular after 0.1 second, by at least 10°, particularly preferably at least 20°, in particular at least 30°, especially at least 40°.

According to the invention, it was found that, when used in very low concentrations, the surfactant systems described favor the kinetics of the extraction, increase the metal yield and make it possible to reduce the amount of sulfuric acid used.

The composition according to the invention is suitable for extracting any metal which can be dissolved out of the corresponding starting materials, for example ores, rock or minerals, on treatment with sulfuric acid. Examples of this are the nonferrous metals copper, nickel, lead, zinc, cobalt, antimony, mercury and bismuth, in particular copper.

In a preferred embodiment of the present invention, the resulting aqueous composition comprising the surfactant has a contact angle on glass of less than 40°, particularly preferably less than 30°, in particular less than 20°.

The contact angle is measured on an extra-white glass slide from Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Braunschweig, having a slide thickness of 1 mm. The approximate composition of the glass slide is as follows:

Approximate chemical composition:

Silicon dioxide	SiO ₂	72.20%
Sodium oxide	Na ₂ O	14.30%
Potassium oxide	K ₂ O	1.20%
Calcium oxide	CaO	6.40%
Magnesium oxide	MgO	4.30%
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	1.20%
Iron oxide	Fe ₂ O ₃	0.03%
Sulfur trioxide	SO ₃	0.30%

Other properties of the glass are as follows:

Mean coefficient of expansion	90.6 x 10 ⁻⁷ /C°
(20 – 300°)	
Expansion point log n 14.5	513°C
Littleton softening point	720°C

5

Radiation of second mirror surface:

Total solar reflection (M = 2) as a proportion of the normal reflection of a second mirror surface at solar elevation of 30°: 95.3%

10

Light transmittance:

Total solar transmittance (M = 2) as a proportion of the normal transmittance at solar elevation of 30°: 91.6%

15

Refractive index

At λ = 546.07 nm	1.5171
Impermeability	2.479

20

The glass slide is cleaned with acetone and dried in a drying oven at 70°C for 2 hours before the measurement of the contact angle.

The surfactant used in the composition according to the invention may be anionic, cationic, nonionic or amphoteric. Mixtures of the abovementioned surfactant classes may also be used. Preferred surfactants are those which, after extraction of the metal from the metal-containing material, do not adversely affect the further working-up of the extracted metal in the sulfuric acid-containing copper solution, in particular the transfer thereof from the aqueous extraction phase into an organic phase. Suitable surfactant systems must be good wetting agents but poor emulsifiers. In a preferred embodiment of the present invention, the surfactant used is therefore one which substantially does not prolong the time up to establishment of phase separation during the extraction of the aqueous phase with an organic phase in comparison with a phase separation without surfactant.

Suitable surfactants should moreover preferably be stable under the acidic conditions of the sulfuric acid in an aqueous phase and should preferably be biodegradable, particularly preferably readily biodegradable.

If a nonionic surfactant is used in the composition according to the invention, this may be selected from the group consisting of alcohol alkoxylates, alkylphenol alkoxylates, alkylpolyglucosides, N-alkylpolyglucosides, N-alkylglucamides, fatty acid alkoxylates, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, fatty acid alkanolamide alkoxylates, N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides, N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene alkoxylates, polyisobutene/maleic anhydride derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid derivatives and bisglycerides.

Suitable nonionic surfactants are in particular:

- alkoxylated C₄- to C₂₂-alcohols, such as fatty alcohol alkoxylates or oxo alcohol alkoxylates. These may be alkoxylated with ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide. Surfactants which may be used here are all alkoxylated alcohols which comprise at least two added molecules of one of the abovementioned alkylene oxides. Block polymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide or adducts which comprise said alkylene oxides in random distribution are suitable here. The nonionic surfactants generally comprise from 2 to 50, preferably from 3 to 20, mol of at least one alkylene oxide per mole of alcohol. They preferably comprise ethylene oxide as alkylene oxide. The alcohols

preferably have 10 to 18 carbon atoms. Depending on the type of alkoxylation catalyst used in the preparation, on the type of preparation process and on the method of working up, the alkoxyates have a broad or narrow alkylene oxide homolog distribution;

- 5 - alkylphenol alkoxyates, such as alkylphenol ethoxyates having C₆- to C₁₄-alkyl chains and from 5 to 30 alkylene oxide units;
- alkylpolyglucosides having 8 to 22, preferably 10 to 18, carbon atoms in the alkyl chain and in general 1 to 20, preferably 1.1 to 5, glucoside units;
- sorbitan alkanoates, including in alkoxyated form;
- 10 - N-alkylglucamides, fatty acid alkoxyates, fatty acid amine alkoxyates, fatty acid amide alkoxyates, fatty acid alkanolamide alkoxyates, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene ethoxyates, polyisobutene/maleic anhydride derivatives, optionally alkoxyated monoglycerides, glyceryl monostearates, sorbitan esters and bisglycerides.

15

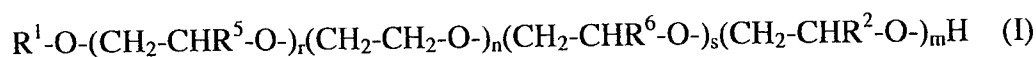
Particularly suitable nonionic surfactants are alkyl alkoxyates or mixtures of alkyl alkoxyates, as described, for example, in DE-A 102 43 363, DE-A 102 43 361, DE-A 102 43 360, DE-A 102 43 365, DE-A 102 43 366, DE-A 102 43 362 or DE-A 43 25 237. These are alkoxylation products which were obtained by reaction of

20 alkanols with alkylene oxides in the presence of alkoxylation catalysts or are mixtures of alkoxylation products. Particularly suitable initiator alcohols are the so-called Guerbet alcohols, in particular ethylhexanol, propylheptanol and butyloctanol. Propylheptanol is particularly preferred. Preferred alkylene oxides are propylene oxide and ethylene oxide, alkyl alkoxyates having a direct link of a preferably short

25 polypropylene oxide block to the initiator alcohol, as described in DE-A 102 43 365, for example, being preferred in particular because of their low residual alcohol content and their good biodegradability.

In a preferred embodiment of the present invention, alcohol alkoxyates of the general

30 formula (I)



where

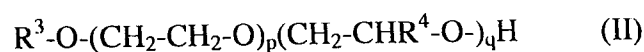
35

- R¹ is at least singly branched C₄₋₂₂-alkyl or -alkylphenol,
- R² is C₃₋₄-alkyl

- R^5 is C_{1-4} -alkyl
 R^6 is methyl or ethyl
 n has a mean value of from 1 to 50
 m has a mean value of from 0 to 20, preferably from 0.5 to 20
5 r has a mean value of from 0 to 50
 s has a mean value of from 0 to 50,
 m being at least 0.5 if R^5 is methyl or ethyl or r has the value 0,
are used.

- 10 A mixture of from 20 to 95% by weight, preferably from 30 to 95% by weight, of at least one alcohol alkoxylate above and from 5 to 80% by weight, preferably from 5 to 70% by weight, of a corresponding alcohol alkoxylate in which R^1 is, however, a straight-chain alkyl radical having the same number of carbon atoms is furthermore possible.

- 15 Alcohol alkoxylates of the general formula (II)



- 20 where

- R^3 is branched or straight-chain C_{4-22} -alkyl or -alkylphenol
 R^4 is C_{3-4} -alkyl
 p has a mean value of from 1 to 50, preferably from 4 to 15
25 q has a mean value of from 0.5 to 20, preferably from 0.5 to 4, more preferably from 0.5 to 2,

are furthermore possible.

- 30 A mixture of from 5 to 95% by weight of at least one branched alcohol alkoxylate (II), as described immediately above, and from 5 to 95% by weight of a corresponding alcohol alkoxylate in which, however, a straight-chain alkyl radical is present instead of a branched alkyl radical is furthermore possible.

- 35 In the alcohol alkoxylates of the general formula (I), R^2 is preferably propyl, in particular n -propyl.

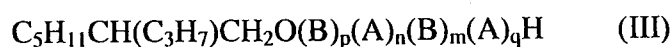
34

Similarly to the alcohol alkoxylates of the general formula (I), the alcohol alkoxylates of the general formula (II) may also be present as mixtures with straight-chain and branched alcohol radicals.

- 5 Suitable alcohol components on which the alcohol alkoxylates are based are not only pure alkanols but also homologous mixtures having a range of carbon atoms. Examples are C_{8/10}-alkanols, C_{10/12}-alkanols, C_{13/15}-alkanols and C_{12/15}-alkanols. Mixtures of a plurality of alkanols are also possible.
- 10 The above alkanol alkoxylates or mixtures according to the invention are preferably prepared by reacting alcohols of the general formula R¹-OH or R³-OH or mixtures of corresponding branched and straight-chain alcohols, if appropriate first with C₃₋₆-alkylene oxide, then with ethylene oxide and subsequently, if appropriate, with C₃₋₄-alkylene oxide and then with a corresponding C₅₋₆-alkylene oxide. The alkoxylations are
- 15 preferably carried out in the presence of alkoxylation catalysts. In particular, basic catalysts, such as potassium hydroxide, are used. By means of special alkoxylation catalysts, such as modified bentonites or hydrotalcites, as described, for example, in WO 95/04024, the random distribution of the amounts of the incorporated alkylene oxides can be greatly restricted so that narrow-range alkoxylates are obtained.

20

A further particular embodiment of the present invention relates to alkoxylate mixtures comprising alkoxylates of the general formula (III)



25

where

A is ethyleneoxy

B, in each case independently, is C₃₋₁₀-alkyleneoxy, preferably propyleneoxy, butyleneoxy, pentyleneoxy or mixtures thereof,

30

groups A and B being present in the form of blocks in the stated sequence,

p is a number from 0 to 10

35 n is a number greater than 0 to 20

m is a number greater than 0 to 20

q is a number greater than 0 to 10

$p + n + m + q$ is at least 1,

from 70 to 99% by weight of alkoxylates A1 in which C_5H_{11} has the meaning n-
 C_5H_{11} and

5

from 1 to 30% by weight of alkoxylates A2 in which C_5H_{11} has the meaning
 $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ and/or $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$

being present in the mixture.

10

In the general formula (III), p is a number from 0 to 10, preferably from 0 to 5, in particular from 0 to 3. If blocks $(B)_p$ are present, p is preferably a number from 0.1 to 10, particularly preferably from 0.5 to 5, in particular from 1 to 3.

15

In the general formula (III), n is preferably a number in the range from 0.25 to 10, in particular from 0.5 to 7, m is preferably a number in the range from 2 to 10, in particular from 3 to 6. B is preferably propyleneoxy and/or butyleneoxy, especially propyleneoxy at both positions.

20

q is preferably a number in the range from 1 to 5, particularly preferably in the range from 2 to 3.

The sum $p + n + m + q$ is at least 1, preferably from 3 to 25, particularly preferably from 5 to 15, in particular from 7 to 13.

25

Preferably 3 or 4 alkylene oxide blocks are present in the alkoxylates. According to an embodiment, adjacent to the alcohol radical are initially ethyleneoxy units, adjacent thereto propylene oxide units and adjacent thereto ethyleneoxy units. According to a further embodiment, adjacent to the alcohol radical are initially propyleneoxy units, then ethyleneoxy units, then propyleneoxy units and finally ethyleneoxy units. Instead of the propyleneoxy units, the other alkyleneoxy units stated can also be present.

30

p , n , m and q have a mean value which is an average for the alkoxylates. p , n , m and q may therefore also deviate from integral values. In the alkoxylation of alkanols, a distribution of the degree of alkoxylation which can be adjusted to a certain extent by using different alkoxylation catalysts is generally obtained. Through the choice of

35

suitable amounts of groups A and B, the property spectrum of the alkoxyate mixtures according to the invention can be adapted according to practical requirements.

- The alkoxyate mixtures are obtained by alkoxylation of the parent alcohols
- 5 $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$. The starting alcohols can be obtained by mixing the individual components so that the ratio according to the invention results. They can be prepared by aldol condensation of valeraldehyde and subsequent hydrogenation. The preparation of valeraldehyde and the corresponding isomers is effected by hydroformylation of butene, as described, for example, in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns
- 10 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A1, pages 323 and 328 et seq. The following aldol condensation is described, for example, in US 5,434,313 and Römpp, Chemie Lexikon, 9th Edition, key word "Aldol-Addition", page 91. The hydrogenation of the aldol condensate follows general hydrogenation conditions.
- 15 Furthermore, 2-propylheptanol can be prepared by condensation of 1-pentanol (as a mixture of the corresponding methylbutan-1-ols) in the presence of KOH at elevated temperatures, cf. for example Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Furthermore, reference may be made to Römpp, Chemie Lexikon, 9th Edition, Georg Thieme Verlag Stuttgart, and the citations mentioned there, and Tetrahedron,
- 20 Vol. 23, pages 1723 to 1733.

In the general formula (III), the radical C_5H_{11} may have the meaning $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ or $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$. The alkoxyates are mixtures,

- 25 from 70 to 99% by weight, preferably from 85 to 96% by weight, of alkoxyates A1 in which C_5H_{11} has the meaning $n-C_5H_{11}$ and

- from 1 to 30% by weight, preferably from 4 to 15% by weight, of alkoxyates A2 in which C_5H_{11} has the meaning $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ and/or $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ being
- 30 present.

The radical C_3H_7 preferably has the meaning $n-C_3H_7$.

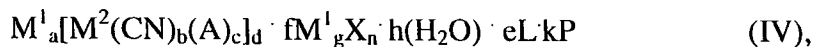
- The alkoxylation is preferably catalyzed by strong bases which are expediently added in
- 35 the form of an alkali metal alcoholate, alkali metal hydroxide or alkaline earth metal hydroxide, as a rule in an amount of from 0.1 to 1% by weight, based on the amount of

37

the alkanol R^2-OH (cf. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), page 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), page 180).

- An acid catalysis of the addition reaction is also possible. In addition to Bronstedt acids,
- 5 Lewis acids, such as, for example, $AlCl_3$ or BF_3 dietherate, BF_3 , $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $SbCl_5 \cdot 2 H_2O$ or hydrotalcite are also suitable (cf. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)). Double metal cyanide (DMC) compounds are also suitable as the catalyst.
- 10 All suitable compounds known to the person skilled in the art can in principle be used as the DMC compound.

- DMC compounds suitable as a catalyst are described, for example, in WO 99/16775 and DE-A-101 17 273. Particularly suitable catalysts for the alkoxylation are double metal
- 15 cyanide compounds of the general formula (IV):



where

- 20
- M^1 is at least one metal ion selected from the group consisting of Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} and Ru^{3+} ,
 - 25 - M^2 is at least one metal ion selected from the group consisting of Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} and Ir^{3+} ,
 - A and X, independently of one another, are an anion selected from the group consisting of halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide,
 - 30 thiocyanate, isocyanate, cyanate, carboxylate, oxalate, nitrate, nitrosyl, hydrogen sulfate, phosphate, dihydrogen phosphate, hydrogen phosphate and bicarbonate,
 - L is a water-miscible ligand selected from the group consisting of
 - 35 alcohols, aldehydes, ketones, ethers, polyethers, esters, polyesters, polycarbonate, ureas, amides, primary, secondary and tertiary amines,

ligands comprising pyridine nitrogen, nitriles, sulfides, phosphides, phosphites, phosphanes, phosphonates and phosphates,

- 5 - k is a fraction or integer greater than or equal to zero and
- P is an organic additive,
- a, b, c, d, g and n are selected so that the electroneutrality of the compound (I) is ensured, it being possible for c to be 0,
- 10 - e, the number of ligand molecules, is a fraction or integer greater than 0 or is 0,
- f and h, independently of one another, are a fraction or integer greater
- 15 than 0 or are 0.

The following may be mentioned as organic additives P: polyether, polyester, polycarbonates, polyalkylene glycol sorbitan ester, polyalkylene glycol glycidyl ether, polyacrylamide, poly(acrylamide-co-acrylic acid), polyacrylic acid, poly(acrylamide-co-

20 maleic acid), polyacrylonitrile, polyalkyl acrylates, polyalkyl methacrylates, polyvinyl methyl ether, polyvinyl ethyl ether, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, poly-N-vinylpyrrolidone, poly(N-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid), polyvinyl methyl ketone, poly(4-vinylphenol), poly(acrylic acid-co-styrene), oxazoline polymers, polyalkyleneimines, maleic acid and maleic anhydride copolymers,

25 hydroxyethylcellulose, polyacetates, ionic surface-active and interface-active compounds, gallic acid or its salts, esters or amides, carboxylic esters of polyhydric alcohols and glycosides.

These catalysts may be crystalline or amorphous. Where k is zero, crystalline double

30 metal cyanide compounds are preferred. Where k is greater than zero, crystalline, semicrystalline and substantially amorphous catalysts are preferred.

Among the modified catalysts, there are various preferred embodiments. A preferred embodiment comprises catalysts of the formula (IV) in which k is greater than zero. The

35 preferred catalyst then comprises at least one double metal cyanide compound, at least one organic ligand and at least one organic additive P.

In another preferred embodiment, k is zero, e is optionally also zero and X is exclusively a carboxylate, preferably formate, acetate and propionate. Such catalysts are described in WO 99/16775. In this embodiment, crystalline double metal cyanide catalysts are preferred. Double metal cyanide catalysts as described in WO 00/74845, which are crystalline or lamellar, are furthermore preferred.

The preparation of the modified catalysts is effected by combining a metal salt solution with a cyanometallate solution which may optionally comprise both an organic ligand L and an organic additive P. The organic ligand and optionally the organic additive are then added. In a preferred embodiment of the catalyst preparation, an inactive double metal cyanide phase is first prepared and this is then converted into an active double metal cyanide phase by recrystallization, as described in PCT/EP01/01893.

In another preferred embodiment of the catalysts, f, e and k are not zero. These are double metal cyanide catalysts which comprise a water-miscible organic ligand (in general in amounts of from 0.5 to 30% by weight) and an organic additive (in general in amounts of from 5 to 80% by weight), as described in WO 98/06312. The catalysts can be prepared either with vigorous stirring (24 000 rpm using a Turrax) or with stirring, as described in US 5,158,922.

Particularly suitable catalysts for the alkoxylation are double metal cyanide compounds which comprise zinc, cobalt or iron or two thereof. For example, Prussian Blue is particularly suitable.

Crystalline DMC compounds are preferably used. In a preferred embodiment, a crystalline DMC compound of the Zn-Co type, which comprises zinc acetate as a further metal salt component, is used as the catalyst. Such compounds are crystallized with a monoclinic structure and have a lamellar habit. Such compounds are described, for example, in WO 00/74845 or PCT/EP01/01893.

DMC compounds suitable as a catalyst can be prepared in principle by all methods known to the person skilled in the art. For example, the DMC compounds can be prepared by direct precipitation, by the incipient wetness method or by preparation of a precursor phase and subsequent recrystallization.

35

The DMC compounds can be used as a powder, paste or suspension or can be shaped to give a molding, introduced into moldings, foams or the like or applied to moldings, foams or the like.

- 5 The catalyst concentration used for the alkoxylation, based on the final quantity range, is typically less than 2000 ppm (i.e. mg of catalyst per kg of product), preferably less than 1000 ppm, in particular less than 500 ppm, particularly preferably less than 100 ppm, for example less than 50 ppm or 35 ppm, particularly preferably less than 25 ppm.

10

The addition reaction is carried out at temperatures of from 90 to 240°C, preferably from 120 to 180°C, in a closed vessel. The alkylene oxide or the mixture of different alkylene oxides is added to the mixture of alkanol mixture according to the invention and alkali under the vapor pressure of the alkylene oxide mixture which prevails at the
15 chosen reaction temperature. If desired, the alkylene oxide can be diluted with up to about 30 to 60% of an inert gas. This provides additional safety with regard to prevention of explosive polyaddition of the alkylene oxide.

- If an alkylene oxide mixture is used, polyether chains in which the different alkylene
20 oxide building blocks are virtually randomly distributed are formed. Variations in the distribution of the building blocks along the polyether chain are the result of different reaction rates of the components and can also be achieved randomly by continuous feeding of an alkylene oxide mixture of program-controlled composition. If the different alkylene oxides are reacted in succession, polyether chains having a block-like
25 distribution of alkylene oxide building blocks are obtained.

The length of the polyether chains varies randomly within the reaction product about a mean value of the stoichiometric value substantially resulting from the added amount.

- 30 Preferred alkoxyate mixtures of the general formula (I) can be obtained by reacting alcohols of the general formula $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ with propylene oxide/ethylene oxide in the abovementioned sequence under alkoxylation conditions. Suitable alkoxylation conditions are described above and in Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH
35 Stuttgart 1984. As a rule, the alkoxylation is carried out in the presence of basic catalysts, such as KOH, in the absence of a solvent. The alkoxylation can, however, also be carried out with the concomitant use of a solvent. A polymerization of the alkylene

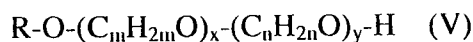
41

oxide is initiated in which a random distribution of homologs inevitably occurs, the mean value of which is specified here with p, n, m and q.

5 In the case of a preferred initially performed propoxylation and subsequent ethoxylation, the content of residual alcohol in the alkoxyates can be reduced since propylene oxide undergoes addition more uniformly at the alcohol component. In contrast, ethylene oxide reacts preferentially with ethoxyates, so that, when ethylene oxide is used initially for the reaction with the alkanols, a broader homolog distribution may result. The alcohol mixtures used according to the invention have, as a rule, a
10 natural odor which can be very substantially suppressed by the complete alkoxylation.

The alkoxyate mixtures according to the invention require only one propylene oxide (PO) block of very short length, preferably directly bonded to the alcohol, in order to reduce the residue alcohol content. This is in particular very advantageous because the
15 biodegradability of the product decreases on lengthening the PO block. Such alkoxyate mixtures therefore permit maximum degrees of freedom in the choice of the length of the PO block, the lower limit of the length being determined by the increase in residue alcohol content and the upper limit by the deterioration in the biodegradability.

20 Furthermore, block-like isotridecanol alkoxyates of the general formula (V)



may be present, where

R is an isotridecyl radical,

25 m is the number 2 and at the same time n is the number 3 or 4 or
m is the number 3 or 4 and at the same time n is the number 2 and
x and y, independently of one another, are numbers from 1 to 20,
the variable x being greater than or equal to y where $m = 2/n = 3$ or 4.

30 These block-like isotridecanol alkoxyates are described, for example, in DE 196 21 843 A1, the entire disclosure content of which in this context is hereby incorporated by reference in the present invention.

35 The isotridecanol on which the alcohol component is based (isotridecyl alcohol) is of synthetic origin and is prepared by oligomerization of suitable lower olefin building blocks and subsequent oxo synthesis (hydroformylation). Thus, isobutylene, 1-butylene, 2-butylene or mixtures thereof can be catalytically trimerized, propylene can be

catalytically tetramerized or 2-methyl-1-pentene can be catalytically dimerized. The C₁₂-olefins thus obtainable are then converted into the homologous C₁₃-alcohol, for example by means of CO and H₂ over a suitable catalyst.

5 The main amount of the isotridecanol consists of primary C₁₃-alkanols having at least 3, in particular 4, branches (alkyl side chains). As a rule, they are tetramethylnonanols, e.g. 2,4,6,8-tetramethyl-1-nonanol or 3,4,6,8-tetramethyl-1-nonanol. Ethyldimethylnonanols, such as 5-ethyl-4,7-dimethyl-1-nonanol, may also be present.

10 However, a suitable parent alcohol component is not only pure isotridecanol but also mixtures of homologs of branched C₁₁- to C₁₄-alkanols which comprise isotridecanol as the main component. Such mixtures of homologs form under certain conditions in the above-described oligomerization of lower olefin building blocks and subsequent oxo synthesis. A typical composition of such a mixture is the following:

- 15 - branched C₁₁-alcohol (isoundecanol) 2-15% by weight,
- branched C₁₂-alcohol (isododecanol) 15-35% by weight,
20 - isotridecanol 55-75% by weight and
- branched C₁₄-alcohol (isotetradecanol) 1-10% by weight.

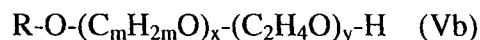
The "C₁₃/C₁₅-oxo alcohols", which are mixtures of corresponding linear olefins, i.e. alpha-dodecene and alpha-tetradecene, which have been hydroformylated, are to be distinguished from the isotridecanol used in the present invention. The C₁₃- and C₁₅-
25 alkanols obtained are linear and have not more than one branch.

The degrees of alkoxylation x and y which, as a rule, are average values since a random distribution of the alkylene oxide units having a frequency maximum is generally
30 present, are preferably, independently of one another, numbers from 1.5 to 12. By means of special alkoxylation catalysts, for example modified bentonites or hydrotalcites, as described in WO-A 95/04024, the random distribution can be greatly restricted so that narrow-range alkoxylates are obtained.

35 The block-like isotridecanol alkoxylates (V) described are either ethylene oxide/propylene oxide or butylene oxide adducts of the formula (Va)



where $n = 3$ or 4 (Va) or propylene oxide or butylene oxide/ethylene oxide adducts of the formula (Vb)



5

where $m = 3$ or 4 (Vb).

If m or n is the number 3 or 4, the number 3 (propylene oxide block) is preferred.

10 The ratio of variables x and y , which is one of the decisive factors with regard to the balance between hydrophilic and hydrophobic molecular moieties, is greater than or equal to 1 in the case of the adducts (Va); preferably the ratio of x to y is from 1 : 1 to 4 : 1, in particular from 1.5 : 1 to 3 : 1.

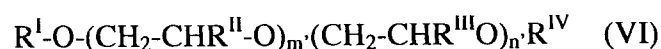
15 The ratio of the variables x and y in the case of the adducts (Vb) is somewhat less critical and is as a rule from 1 : 3 to 3 : 1, preferably from 1 : 1.5 to 3 : 1.

Another suitable class of nonionic surfactants comprises endcapped alcohol alkoxylates, in particular of abovementioned alcohol alkoxylates. In a preferred embodiment, they
20 are the corresponding endcapped alcohol alkoxylates of the alcohol alkoxylates of the general formulae (I), (II), (III) and (V). The endcapping can be effected, for example, with dialkyl sulfate, C_{1-10} -alkyl halides, phenyl halides, preferably chlorides or bromides, particularly preferably cyclohexyl chloride, cyclohexyl bromide, phenyl chloride or phenyl bromide.

25

Examples of endcapped alkoxylates are also described in DE-A 37 26 121, the entire disclosure thereof in this context being hereby incorporated by reference in the present invention. In a preferred embodiment, these alcohol alkoxylates have the general structure (VI)

30

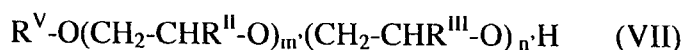


where

35 R^I is hydrogen or C_1 - C_{20} -alkyl,
 R^{II} and R^{III} are identical or different and, in each case independently of one another, are hydrogen, methyl or ethyl,

R^{IV} is C_1 - C_{10} -alkyl, preferably C_1 - C_4 -alkyl, or cyclohexyl or phenyl, m' and n' are identical or different and are greater than or equal to 0, with the proviso that the sum of m' and n' is from 3 to 300.

- 5 These compounds are prepared by reacting polyoxyalkylene compounds of the formula (VII)



- 10 where R^V is hydrogen or C_1 - C_{20} -alkyl and R^{II} , R^{III} , m' and n' in each case have the abovementioned meaning, with a dialkyl sulfate of the formula (VIII)

$(R^{IV}O)_2SO_2$ (VIII) or a C_1 - C_{10} -alkyl halide, in particular C_1 - C_4 -alkyl halide, preferably chloride or bromide, cyclohexyl or phenyl halide, preferably chloride or bromide,

- 15 where R^{IV} has the abovementioned meaning, in the presence of an alkali metal hydroxide. The reaction is carried out at a temperature of from 20 to 60°C in the presence of an aqueous solution of an alkali metal hydroxide, the concentration of alkali metal hydroxide not being permitted to be less than 35% by weight, based on the aqueous phase, during the entire duration of the reaction and at least 1 mol of dialkyl sulfate of the formula (VIII) and at least one mole of alkali metal hydroxide being used per mole equivalent of organic hydroxyl groups. All alkyl groups occurring in the abovementioned formulae (VI), (VII) and (VIII) may be both straight-chain and branched. R^I , R^{IV} and R^V are, for example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, 20 isobutyl or sec-butyl.

- R^I and R^V are furthermore, for example, pentyl, isopentyl, sec-pentyl, tert-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, isooctyl, nonyl, isononyl, decyl, isodecyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, 3,5,5,7-tetramethylnonyl, isotridecyl, tetradecyl, pentadecyl, 30 hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl or eicosyl (the names isooctyl, isononyl, isodecyl and isotridecyl are trivial names and originate from the alcohols obtained by the oxo synthesis – cf. in this context Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4th Edition, Volume 7, pages 215 to 217, and Volume 11, pages 435 and 436).

- 35 Preferably used starting materials are polyoxyalkylene derivatives of the formula (VI), where R^V is hydrogen or C_8 - C_{16} -alkyl.

45

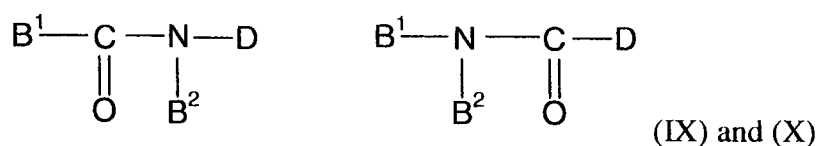
Polyoxyalkylene derivatives of the formula (VII) which are furthermore preferred are those in which the sum of m' and n' is from 3 to 10 or from 50 to 100.

5 A preferred alkylating agent is a dialkyl sulfate of the formula (VIII), where R^{IV} is ethyl or in particular methyl.

10 If such polyoxyalkylene derivatives of the formula (VII), where R^V is hydrogen, are used as starting materials, a dietherification is effected. In this case, etherified polyoxyalkylene derivatives of the formula (VI), where R^I is identical to R^{IV} , are obtained.

15 Another class of nonionic surfactants comprises alkylpolyglucosides having preferably 6 to 22, particularly preferably 10 to 18, carbon atoms in the alkyl chain. These compounds generally comprise from 1 to 20, preferably from 1.1 to 5, glucoside units.

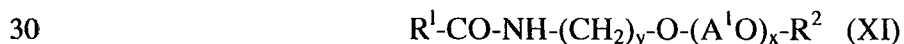
Another class of nonionic surfactants comprises N-alkylglucamides of the general structures (IX) and (X)



20

where B^1 is a C_6 - to C_{22} -alkyl, B^2 is hydrogen or C_1 - to C_4 -alkyl and D is a polyhydroxyalkyl radical having 5 to 12 carbon atoms and at least 3 hydroxyl groups. B^1 is preferably C_{10} - to C_{18} -alkyl, B^2 is CH_3 and D is a C_5 - or C_6 -radical. For example, such compounds are obtained by acylation of reductively aminated sugars with acid
25 chlorides of C_{10} - to C_{18} -carboxylic acids.

Further suitable nonionic surfactants are the endcapped fatty acid amide alkoxylates which are disclosed in WO-A 95/11225 and are of the general formula (XI)



where

R^1 is a C_5 - to C_{21} -alkyl or alkenyl radical,
35 R^2 is a C_1 - to C_4 -alkyl group,

46

A¹ is C₂- to C₄-alkylene,
y is the number 2 or 3 and
x has a value of from 1 to 6.

- 5 Examples of such compounds are the reaction products of n-butyltriglycolamine of the formula H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ with methyl dodecanoate or the reaction products of ethyltetraglycolamine of the formula H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-C₂H₅ with a commercial mixture of saturated C₈- to C₁₈-fatty acid methyl esters.
- 10 Polyhydroxy- or polyalkoxy-fatty acid derivatives, such as polyhydroxy-fatty acid amides, N-alkoxy- or N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, fatty acid amide ethoxylates, in particular encapped ones, and fatty acid alkanolamide alkoxylates are furthermore suitable as nonionic surfactants.
- 15 Block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide (Pluronic[®] and Tetronic[®] brands from BASF AG and BASF Corp., respectively) are furthermore suitable as nonionic surfactants. In a preferred embodiment, they are three-block copolymers having polyethylene/polypropylene/polyethylene blocks and a molecular weight of from 4000 to 16 000, the amount by weight of the polyethylene blocks being
- 20 from 55 to 90%, based on the three-block copolymer. Three-block copolymers having a molecular weight of more than 8000 and a polyethylene content of from 60 to 85% by weight, based on the three-block copolymer, are particularly preferred. These preferred three-block copolymers are commercially available in particular under the names Pluronic F127, Pluronic F108 and Pluronic F98, in each case from BASF Corp., and are
- 25 described in WO 01/47472 A2, the entire disclosure of which in this context is hereby incorporated by reference in the present invention.

In addition, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide which are blocked at one or both ends can also preferably be used. Blocking at one end

30 is achieved, for example, by using an alcohol, in particular a C₁₋₂₂-alkyl alcohol, for example methanol, as a starting compound for the reaction with an alkylene oxide. In addition, for example, endcapping at both ends can be effected by reaction of the free block copolymer with dialkyl sulfate, C₁₋₁₀-alkyl halides, phenyl halides, preferably chlorides or bromides, particularly preferably cyclohexyl chloride, cyclohexyl bromide,

35 phenyl chloride or phenyl bromide.

47

Individual nonionic surfactants or a combination of different nonionic surfactants may additionally be used. It is possible to use nonionic surfactants from only one class, in particular only alkoxyated C₄- to C₂₂-alcohols. Alternatively, however, it is also possible to use surfactant mixtures from different classes.

5

If an anionic surfactant is used in the composition according to the invention, this may preferably be selected from the group consisting of fatty alcohol sulfates, sulfated alkoxyated alcohols, alkanesulfonates, N-acyl sarcosinates, alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates and olefin disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated
10 polycarboxylic acids, alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenol polyglycol ether sulfates, paraffinsulfonates, alkyl phosphates, acyl isothionates, acyl taurates, acylmethyl taurates, alkylsuccinic acids, alkenylsuccinic acids or the monoesters or monoamides thereof, alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of sulfosuccinic acids, sulfated alkylpolyglycosides,
15 alkylpolyglycol carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates.

Suitable anionic surfactants are fatty alcohol sulfates or fatty alcohols having, for example, 8 to 22, preferably 10 to 18, carbon atoms, C₁₂-C₁₈-alcohol sulfates, lauryl sulfate, cetyl sulfate, myristyl sulfate, palmityl sulfate, stearyl sulfate and tallow fatty
20 alcohol sulfate.

Further suitable anionic surfactants are sulfated ethoxyated C₈- to C₂₂-alcohols (alkyl ether sulfates) or the soluble salts thereof. Compounds of this type are prepared, for example, by first alkoxyating a C₈- to C₂₂-alcohol, preferably a C₁₀- to C₁₈-alcohol, e.g.
25 a fatty alcohol, and then sulfating the alkoxylation product. Ethylene oxide is preferably used for the alkoxylation, from 1 to 50, preferably from 1 to 20, mol of ethylene oxide being used per mole of alcohol. The alkoxylation of the alcohols can, however, also be carried out with propylene oxide alone or, if appropriate, butylene oxide. Those alkoxyated C₈- to C₂₂-alcohols which comprise ethylene oxide and propylene oxide or
30 ethylene oxide and butylene oxide or ethylene oxide and propylene oxide and butylene oxide are also suitable. The alkoxyated C₈- to C₂₂-alcohols may comprise the ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide units in the form of blocks or in random distribution. Depending on the type of alkoxylation catalyst, alkyl ether sulfates having a broad or narrow alkylene oxide homolog distribution may be obtained.

35

Further suitable anionic surfactants are alkanesulfonates, such as C₈- to C₂₄-alkanesulfonates, preferably C₁₀- to C₁₈-alkanesulfonates, and soaps, such as, for

Vg8

example, sodium and potassium salts of saturated and/or unsaturated C₈- to C₂₄-carboxylic acids.

- 5 Further suitable anionic surfactants are linear C₈- to C₂₀-alkylbenzenesulfonates ("LAS"), preferably linear C₉- to C₁₃-alkylbenzenesulfonates and C₉- to C₁₃-alkyltoluenesulfonates.

- 10 C₈- to C₂₄-olefinsulfonates and -disulfonates, which may also be mixtures of alkene- and hydroxyalkanesulfonates or -disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated polycarboxylic acids, alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenol polyglycol ether sulfates, paraffinsulfonates having about 20 to about 50 carbon atoms (based on paraffin or paraffin mixtures obtained from natural sources), alkyl phosphates, acyl isethionates, acyl taurates, acylmethyl taurates, alkylsuccinic acids, alkenylsuccinic acids or the monoesters or monoamides thereof,
- 15 alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of sulfosuccinic acids, acyl sarcosinates, sulfated alkylpolyglucosides, alkylpolyglycol carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates are furthermore suitable as anionic surfactants.

- 20 The anionic surfactants are added to the composition according to the invention preferably in the form of salts. Suitable cations in these salts are alkali metal ions, such as sodium, potassium and lithium, and ammonium salts, such as, for example, hydroxyethylammonium, di(hydroxyethyl)ammonium and tri(hydroxyethyl)ammonium salts.

- 25 Individual anionic surfactants or a combination of different anionic surfactants may be used. It is possible to use anionic surfactants from only one class, for example only fatty alcohol sulfates or only alkylbenzenesulfonates, but it is also possible to use surfactant mixtures from different classes, for example a mixture of fatty alcohol sulfates and alkylbenzenesulfonates.

- 30 If a cationic surfactant is used in the composition according to the invention, this is preferably selected from the group consisting of tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides.

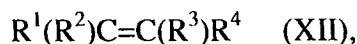
- 35 Furthermore, cationic surfactants as described in WO 99/19435 may be used. Examples are C₈- to C₁₆-dialkyldimethylammonium salts, dialkoxymethylammonium salts and imidazolinium salts having a long-chain alkyl radical.

It is possible to use individual cationic surfactants or a combination of different cationic surfactants. It is possible to use cationic surfactants from only one class, but it is also possible to use surfactant mixtures from different classes.

5

If an amphoteric surfactant is used in the composition according to the invention, it may be selected from the group consisting of the surfactants comprising carboxylic acids, preferably ethylenically unsaturated carboxylic acids, and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the general formula (XII)

10



where R^1 to R^4 , independently of one another, are -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl radical having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl radicals as defined above which are substituted by -NH₂, -OH or -COOH, a heteroatomic group having at least one positively charged group, a quaternized nitrogen atom or at least one amino group having a positive charge in the pH range from 2 to 11 or are -COOH or -COOR⁵, where R⁵ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 12 carbon atoms.

20

Examples of the abovementioned monomer units of the formula (XII) are diallylamine, methyldiallylamine, tetramethylammonium salts, acrylamidopropyl(trimethyl)ammonium salts (R^1 , R^2 and $R^3 = H$, $R^4 = C(O)NH(CH_2)_2N^+(CH_3)_3X^-$), methacrylamidepropyl(trimethyl)ammonium salts (R^1 and $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, H , $R^4 = C(O)NH(CH_2)_2N^+(CH_3)_3X^-$).

25

Particularly preferred amphoteric surfactants comprise, as monomer units, derivatives of diallylamine, in particular dimethyldiallylammonium salt and/or methacrylamidopropyl(trimethyl)ammonium salt, preferably in the form of the chloride, bromide, iodide, hydroxide, phosphate, sulfate, hydrogen sulfate, ethylsulfate, methylsulfate, mesylate, tosylate, formate or acetate, in combination with monomer units from the group consisting of the ethylenically unsaturated carboxylic acids.

30

It is possible to use individual amphoteric surfactants or a combination of different amphoteric surfactants.

35

Moreover, it is possible in the context of the present invention to use surfactants of different classes, for example anionic surfactants with cationic surfactants, amphoteric surfactants with nonionic surfactants, etc., in the composition according to the invention. Surfactants from one, two, three or four different surfactant classes (nonionic, anionic, cationic and amphoteric) may be used.

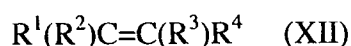
In a preferred embodiment, the sulfuric acid used is dilute sulfuric acid having a content of from 1 to 80 g/l of H_2SO_4 , particularly preferably from 2 to 60 g/l of H_2SO_4 , in particular of from 5 to 40 g/l of H_2SO_4 . In a further preferred embodiment, particularly if the composition according to the invention is used for the pretreatment of the copper-containing starting materials, the sulfuric acid used is concentrated sulfuric acid having a content of, preferably, from 25 to 500 g/l of H_2SO_4 , particularly preferably from 50 to 400 g/l of H_2SO_4 , in particular from 75 to 300 g/l of H_2SO_4 .

The composition according to the invention can, if appropriate, comprise further additives for metal extraction which are known per se to the person skilled in the art. An example of this comprises iron(III) ions for copper extraction, preferably in a concentration of 5 to 50 g/l, based on the composition according to the invention. The iron(III) ions are preferably used in the form of iron(III) sulfate in the composition according to the invention. Further suitable additives are, for example, additives which stabilize Ca^{2+} ions which often occur in association with copper. Examples of these are sodium polyacrylates. Further suitable additives are aluminum ions.

The present invention furthermore relates to an aqueous composition which comprises sulfuric acid and at least one surfactant, the surfactant being selected from the group consisting of

- the group of the nonionic surfactants, the nonionic surfactants being selected from the group consisting of alcohol alkoxylates, alkylphenol alkoxylates, alkylpolyglucosides, N-alkylpolyglucosides, N-alkylglucamides, fatty acid alkoxylates, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, fatty acid alkanolamide alkoxylates, N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides, N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene alkoxylates, polyisobutene/maleic anhydride derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid derivatives and bisglycerides;

- the group of the anionic surfactants, the anionic surfactants being selected from the group consisting of fatty alcohol sulfates, sulfated alkoxyated alcohols, alkanesulfonates, N-acyl sarcosinates, alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates and olefin disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated polycarboxylic acids, alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenol polyglycol ether sulfates, paraffinsulfonates, alkyl phosphates, acyl isothionates, acyl taurates, acylmethyl taurates, alkylsuccinic acids, alkenylsuccinic acids or the monoesters or monoamides thereof, alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of sulfosuccinic acids, sulfated alkylpolyglycosides, alkylpolyglycol carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates;
- the group of the cationic surfactants, the cationic surfactants being selected from the group consisting of tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides;
- the group of the amphoteric surfactants, the amphoteric surfactants being selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the formula (XII)



where R^1 to R^4 , independently of one another, are -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl radical having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl radicals as defined above and substituted by -NH₂, -OH or -COOH, a heteroatomic group having at least one positively charged group, a quaternized nitrogen atom or at least one amino group having a positive charge in the pH range from 2 to 11, or is -COOH or -COOR⁵, where R⁵ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 12 carbon atoms.

The present invention furthermore relates to a process for extracting metals from metal-containing starting materials.

This may be the extraction of copper from preferably copper-poor ores and waste products having a copper content of from, preferably, less than 3%, preferably less than 2%, particularly less than 1%. The waste product may be, for example, the copper-containing calcined pyrites product obtained in sulfuric acid production.

- In addition, the process according to the invention is also suitable for extracting copper from copper-containing oxides, sulfides, arsenides, chlorides and carbonates. The most important sulfidic copper ores are chalkopyrite CuFeS_2 ($= \text{Cu}_5\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), peacock ore (bornite) Cu_3FeS_3 ($= \text{3Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), cubanite CuFe_2S_3 and copper glance (chalcocite) Cu_2S . Among the oxidic ores, red copper ore (cuprite) Cu_2O , the green malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ ($= \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) and blue copper ore (azurite) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ($= \text{2CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) may be mentioned.
- 10 In addition, the process according to the invention is also suitable for extracting copper from copper-poor ores and waste products having a copper content of generally less than 2%. Such waste products are obtained as copper-containing calcined pyrites product, for example in sulfuric acid production.
- 15 The process according to the invention then comprises the following process steps:
- (a) provision of an optionally milled metal-containing material,
 - (b) provision of a composition according to the invention and
 - 20 (c) bringing of the metal-containing material into contact with the above-described composition according to the invention, a mother liquor enriched with metal being obtained.
- 25 Bringing the metal-containing material into contact with the composition according to the invention is preferably understood as meaning that the metal-containing material is heaped up and then the composition according to the invention percolates or trickles through the heaped material. The spraying of the metal-containing material is preferably effected dropwise. After separation of the metal from the composition, this is preferably
- 30 used again for further extraction processes.

In a preferred embodiment, the metal-containing material is first milled before the metal extraction so that particles having a diameter of about 10 μm are obtained. The surfactant provided according to the invention can be added during the milling process

35 itself. The milled particles are then heaped up, usually heaps comprising from 100 000 to 500 000 metric tons of starting material being formed. These are then - as described above - extracted with the aid of the composition according to the invention.

It should be expressly pointed out that the compositions according to the invention can be applied in different concentration ranges during the extraction process (gradient procedure). In addition, the surface-active substances (as part of the composition) can be added partly or completely even before the beginning of the extraction process to the starting material or rock, for example during milling of the material.

According to the invention, the amount of nonionic surfactant used is from 1 to 30 ppm, preferably from 1 to 20 ppm, particularly preferably from 2 to 15 ppm, in particular from 3 to 10 ppm, per metric ton of starting material. It has proven to be advantageous to use a higher concentration at the beginning of the extraction process than before the end of the extraction.

Depending on the starting material to be extracted, it may also be preferable if the starting material to be extracted is first pretreated with a concentrated sulfuric acid for wetting and thereafter the extraction of the metal with a dilute sulfuric acid is effected. Such a procedure is recommended, for example, by US 4,091,070 for copper extraction, the disclosure of which in this context is hereby incorporated by reference into the present invention. In the context of the present invention, the at least one surfactant provided according to the invention can be added to the concentrated and the dilute sulfuric acid. Alternatively, however, it is also possible for the surfactant to be added only to the concentrated or only to the dilute sulfuric acid.

If a concentrated sulfuric acid is used for the pretreatment (wetting) the concentration thereof is preferably from 25 to 500 g/l of H_2SO_4 , particularly preferably from 50 to 400 g/l of H_2SO_4 , in particular from 75 to 300 g/l of H_2SO_4 .

If copper is to be extracted as the metal, a further pretreatment suitable in the context of the present invention for the copper-containing starting material to be extracted is roasting. This is preferably effected by heating in so-called roasting furnaces, for example rotary kilns, multiple-deck furnaces or fluidized-bed roasting furnaces, with admission of air. In general, metal sulfides, arsenides and antimonides of copper and associated metals are converted into the corresponding oxides.

In a preferred embodiment, the metal can be removed from the resulting aqueous mother liquor by extracting with a complexing agent soluble in an organic medium. For this purpose, for example, organic soluble complexing agents from Cognis (Lix® types) and Cytec can be used. These are preferably 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime,

54

which is used in an organic solution (Shellsol®). Thereafter, the copper is transferred from the organic solution, preferably by means of aqueous sulfuric acid, into an aqueous, preferably strongly acidic phase and is obtained therefrom by an electrochemical method. These procedures are known per se to the person skilled in the art and are described, for example, in US 4,120,935 and US 4,091,070, the disclosure of which in this context is hereby incorporated by reference in the present invention.

Alternatively, in the case of copper extraction, the extracted copper can also be precipitated by means of iron scrap from the mother liquor obtained in the process according to the invention. This procedure, which is generally referred to as "carburization", is known per se to the person skilled in the art. The carburization is usually followed by melting of the extracted copper and electrolytic purification.

As already mentioned, particularly preferred surfactants are those which remain in the aqueous sulfuric acid-containing phase during the extraction of the aqueous sulfuric acid-containing mother liquor with the organic complexing agent. In a preferred embodiment of the present invention, the aqueous sulfuric acid-containing solution which contains the at least one surfactant can therefore be used for further extraction passes. It is thus possible to avoid having to add fresh surfactant after each extraction pass. Such recycling is advantageous in particular for economic reasons.

In a further embodiment of the present invention, it is also possible to apply the surfactant provided according to the invention independently of the aqueous sulfuric acid-containing solution, for example as a separate aqueous solution, to the material to be extracted. This can be effected preferably immediately before, after or during the application of the aqueous sulfuric acid-containing solution. Depending on the copper-containing material to be extracted, it may be sufficient if the surfactant provided according to the invention is used only in the first passes of the extraction, while thereafter the amount of surfactant used can be gradually reduced (gradient procedure) or the surfactant addition can be dispensed with.

The extraction of the metal-containing starting material is generally carried out until the content of extracted metal is less than 1 g/l. Periods of from five days to several months are customary for this purpose, depending on the type of material to be extracted and the amount thereof.

The present invention furthermore relates to the use of surfactants which, in a concentration of from 0.01 to 0.3% by weight, preferably from 0.05 to 0.25% by weight, in particular from 0.1 to 0.2% by weight, in a 2% strength aqueous H₂SO₄ solution, at 23°C, lead to a reduction in the contact angle on glass after 1 second, particularly preferably after 0.5 second, in particular after 0.1 second, by at least 10°, particularly preferably at least 20°, in particular at least 30°, especially at least 40°, for extracting metal from metal-containing materials, preferably for extracting copper from copper-containing materials. For further features, reference is made to the above-described composition according to the invention.

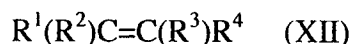
10

In addition, the present invention relates to the use of surfactants for metal extraction from metal-containing materials, in particular for extracting copper from copper-containing materials, the surfactants being selected from the group consisting of

- the group of the nonionic surfactants, the nonionic surfactants being selected from the group consisting of alcohol alkoxylates, alkylphenol alkoxylates, alkylpolyglucosides, N-alkylpolyglucosides, N-alkylglucamides, fatty acid alkoxylates, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, fatty acid alkanolamide alkoxylates, N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides, N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene alkoxylates, polyisobutene/maleic anhydride derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid derivatives and bisglycerides;
- the group of the anionic surfactants, the anionic surfactants being selected from the group consisting of fatty alcohol sulfates, sulfated alkoxylated alcohols, alkanesulfonates, N-acyl sarcosinates, alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates and olefin disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated polycarboxylic acids, alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenol polyglycol ether sulfates, paraffinsulfonates, alkyl phosphates, acyl isothionates, acyl taurates, acylmethyl taurates, alkylsuccinic acids, alkenylsuccinic acids or the monoesters or monoamides thereof, alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of sulfosuccinic acids, sulfated alkylpolyglycosides, alkylpolyglycol carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates;
- the group of the cationic surfactants, the cationic surfactants being selected from the group consisting of tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides;

- the group of the amphoteric surfactants, the amphoteric surfactants being selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the formula (XII)

5



where R^1 to R^4 , independently of one another, are -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl radical having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl radicals as defined above and substituted by -NH₂, -OH or -COOH, a heteroatomic group having at least one positively charged group, a quaternized nitrogen atom or at least one amino group having a positive charge in the pH range from 2 to 11, or is -COOH or -COOR⁵, where R⁵ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 12 carbon atoms.

In addition, the present invention relates to the use of surfactants for purifying earth-like materials, for example contaminated soils. Particularly suitable for this purpose are surfactants which, in a concentration of from 0.01 to 0.2% by weight, particularly preferably from 0.01 to 0.1% by weight, in particular from 0.01 to 0.05% by weight, in an aqueous solution adjusted to pH of from 9.8 to 10.2 with NaOH, at 23°C, lead to a reduction in the contact angle on glass after 1 second, particularly preferably after 0.5 second, by at least 10°, particularly preferably at least 20°, in particular at least 30°, especially at least 40°C. Suitable surfactants belong to the classes of the nonionic, anionic, cationic and amphoteric surfactants.

The present invention is further illustrated by the following examples.

30 Determination of the contact angle:

The contact angle was measured with a video based high velocity measuring instrument for contact angle determination of the type OCAH 200 of the company Dataphysics Instruments GmbH, Raiffeisenstraße 34, Filderstadt, on an extra-white glass slide from Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Braunschweig. The surfactants or surfactant combinations according to the invention listed in Table 1 are used in a 2% aqueous solution of sulphuric acid at the concentrations (% by weight)

listed in Table 2. The contact angel is determined at 23°C one second after application. Under these conditions the contact angel of the 2% sulphuric acid without added surfactant is 50°. Accordingly, examples not according to the invention are listed in Table 3. The statements regarding the ethylene oxide (EO) or propylene oxide (PO) content are to be understood as molar, based on 1 mol of alcohol (Table 1). The alkoxylation was carried out block wise in the indicated order or by random/mix.

Column tests

10 Column tests, where representative samples of the copper containing rocks are packed into columns and extracted with diluted solutions of sulfuric acid, are used a model for the industrially carried out heap leaching.

The addition of surfactants according to the invention results in an increase of the copper yield and/or improved kinetics of the leaching.

To check the improved efficacy of the claimed compositions of containing surfactants, aqueous solutions of 2% sulfuric acid containing 50 – 200 ppm surfactant were used in comparison to the respective solution containing no surfactant. Leaching was carried out for 30 days under continuous or discontinuous addition of surfactant at a flow rate of 140 ml/day per kg ore.

The columns had an inner diameter of 28 cm, a length of 100 cm and were filled with approximately 90 kg of ore. The ore was ground to a particle size x of from $0.2 \leq x \leq 2$, 5 cm and sieved. The copper content was 0.5 – 1.5 g/t of rock. Ores from the mine Minería El Abra, Calama, II Region, Chile (samples taken in February and September 2005) were used. The results are summarized in Table 4.

The cumulated %-values of the copper yield refer to the total copper content of the respective column. The copper content was determined by ICP-OES (Inductively coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) on a Vista MPX of the company Varian, Inc., Darmstadt.

Table 1

Surfactant system Example No.	Chemical Composition
1	C ₁₀ Guerbet-alcohol + 1.2 PO + 4.8 EO
2	C ₁₀ Guerbet-alcohol + 2.5 PO + 6.0 EO (Random/Mix)
3	C ₁₀ Guerbet-alcohol + 6.7 + 6.5 PO (Random/Mix)
4	C ₉ C ₁₁ oxo-alcohol + 7 EO + 1.5 BuO
5	Iso-C ₁₀ oxo-alcohol + 10 EO + 1.6 penteneoxide
6	C ₁₃ -C ₁₅ oxo-alcohol + 6.1 EO + 3.2 PO, end groups capped with DMS (dimethylsulfate)
7	C ₁₃ oxo-alcohol + 5.8 EO + 2.5 EO
8	C ₁₃ oxo-alcohol + 8 EO
9	C ₁₃ oxo-alcohol + 10 EO
10	Iso-C ₁₀ -oxo-alcohol + 10 EO + 1.6 penteneoxide/n-hexanol + 5 EO 60/30 wt.-%
11	C ₁₃ C ₁₅ oxo-alcohol + 6.1 EO + 3.3 PO, end groups capped with DMS (dimethylsulfate) / 44PO + 38EO 60/35 wt.-%
12	Pluronic [®] PE 6400 (PO-EO-blockpolymer, BASF AG Ludwigshafen)
13	Pluronic [®] PE 6800 (PO-EO-blockpolymer, BASF AG Ludwigshafen)
14	Emulan [®] HE 50 (alcholethoxylate, BASF AG Ludwigshafen)
15	Plurafac [®] LF 403 (falty alcholethoxylate, BASF AG Ludwigshafen)
16	Lutensol [®] AT 11 (C ₁₆ C ₁₈ falty alcholethoxylate, BASF AG Ludwigshafen)
17	Texapon [®] NSO (aqueous solution, laurylethersulfate Na-salt, Cognis, Düsseldorf)

Table 2

Surfactant system Example No.	Wt.-% in aqueous 2% sulfuric acid	Contact angle after 1 sec at 23 °C
1	0,15	19
1	0,25	26
2	0,10	12
2	0,30	08
3	0,10	10
4	0,10	17
5	0,15	12
6	0,15	18
6	0,10	19
7	0,15	11
7	0,25	15
8	0,15	28
9	0,20	29
9	0,30	25
10	0,15	13
10	0,20	11
10	0,30	07
11	0,25	17

Tabelle 3

Surfactant system Example	Wt.-% in aqueous 2% sulfuric acid	Contact angle after 1 sec at 23 °C
12	0,25	49
13	0,25	45
14	0,30	44
15	0,25	47
16	0,25	48
17	0,30	45

Table 4

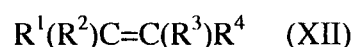
Surfactant system Example No.	Concentrate ppm	Cumulated Au-yield [%] after				Remarks
		5 Days	10 Days	20 Days	30 Days	
-	-	65	72,5	74	74,5	El Abra, February 2005
1	50	67	73	76	77,5	Continuous addition of surfactant
1	200	68	73,5	74,5	78,5	7 days, then without addition of surfactant
2	50	69,5	74	77	78	Continuous addition of surfactant
2	150	70,5	77	77,5	77,5	10 days, then without addition of surfactant
3	50	66	74	76,5	78,5	Continuous addition of surfactant
4	40	67	74	75	76,5	10 days, then without addition of surfactant
-	-	68	74	78	78,5	El Albra, September 2005
11	50	69	75	79	80,5	Continuous addition of surfactant
10	50	70	76	79,5	81	Continuous addition of surfactant

7	30	71	77	80	81,5	Continuous addition of surfactant
---	----	----	----	----	------	---

We claim:-

1. An aqueous composition which comprises sulfuric acid and at least one
5 surfactant, wherein the surfactant, in a concentration of from 0.1 to 0.3% by weight in a 2% strength aqueous H_2SO_4 solution, at 23°C, leads to a reduction in the contact angle on glass after 1 second by at least 10°.
2. The composition according to claim 1, wherein the composition has a contact
10 angle on glass of less than 40°.
3. The composition according to either of claims 1 and 2, wherein the surfactant is
a nonionic surfactant selected from the group consisting of alcohol alkoxylates,
alkylphenol alkoxylates, alkylpolyglucosides, N-alkylpolyglucosides, N-
15 alkylglucamides, fatty acid alkoxylates, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, fatty acid alkanolamide alkoxylates, N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides, N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene alkoxylates, polyisobutene/maleic anhydride
20 derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid derivatives and bisglycerides.
4. The composition according to any of claims 1 to 3, wherein the surfactant is an
anionic surfactant selected from the group consisting of fatty alcohol sulfates,
25 sulfated alkoxylated alcohols, alkanesulfonates, N-acyl sarcosinates, alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates and olefin disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated carboxylic acids, alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenyl polyglycol ether sulfates, paraffinsulfonates, alkyl phosphates, acyl isothionates, acyl taurates, acylmethyl
30 taurates, alkylsuccinic acids, alkenylsuccinic acids or the monoesters or monoamides thereof, alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of sulfosuccinic acids, sulfated alkylpolyglycosides, alkylpolyglycol carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates.
- 35 5. The composition according to any of claims 1 to 4, wherein the surfactant is a cationic surfactant selected from the group consisting of tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides.

6. The composition according to any of claims 1 to 5, wherein the surfactant is an amphoteric surfactant selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the general formula (XII)



where R^1 to R^4 , independently of one another, are -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl radical having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl radicals as defined above and substituted by -NH₂, -OH or -COOH, a heteroatomic group having at least one positively charged group, a quaternized nitrogen atom or at least one amino group having a positive charge in the pH range from 2 to 11, or is -COOH or -COOR⁵, where R⁵ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 12 carbon atoms.

7. An aqueous composition which comprises sulfuric acid and at least one surfactant, the surfactant being selected from the group consisting of
- the group of the nonionic surfactants, the nonionic surfactants being selected from the group consisting of alcohol alkoxylates, alkylphenol alkoxylates, alkylpolyglucosides, N-alkylpolyglucosides, N-alkylglucamides, fatty acid alkoxylates, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, fatty acid alkanolamide alkoxylates, N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides, N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene alkoxylates, polyisobutene/maleic anhydride derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid derivatives and bisglycerides;
 - the group of the anionic surfactants, the anionic surfactants being selected from the group consisting of fatty alcohol sulfates, sulfated alkoxylated alcohols, alkanesulfonates, N-acyl sarcosinates, alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates and olefin disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated polycarboxylic acids, alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenol polyglycol

5 ether sulfates, paraffinsulfonates, alkyl phosphates, acyl isothionates, acyl taurates, acylmethyl taurates, alkylsuccinic acids, alkenylsuccinic acids or the monoethers or monoamides thereof, alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of sulfosuccinic acids, sulfated alkylpolyglycosides, alkylpolyglycol carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates;

- the group of the cationic surfactants, the cationic surfactants being selected from the group consisting of tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides;
- 10 - the group of the amphoteric surfactants, the amphoteric surfactants being selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the formula (XII)

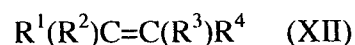


where R^1 to R^4 , independently of one another, are -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl radical
20 having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl radicals as defined above and substituted by -NH₂, -OH or -COOH, a heteroatomic group having at least one positively charged group, a quaternized nitrogen atom or at least one amino group having a positive charge in the pH range from 2 to 11, or is -COOH or -COOR⁵, where R⁵ is a saturated or unsaturated,
25 straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 12 carbon atoms.

8. A process for extracting metal from metal-containing materials, comprising the following process steps:
- 30 (a) provision of an optionally milled metal-containing material,
- (b) provision of a composition according to any of claims 1 to 7, and
- 35 (c) bringing of the metal-containing material into contact with the composition according to any of claims 1 to 7, a mother liquor enriched with metal being obtained.

9. The process according to claim 8, which serves for the extracting of copper.
10. The process according to claim 8 or 9, wherein the copper is transferred from the resulting aqueous mother liquor into an organic phase by extraction with a
5 complexing agent soluble in an organic medium, and the copper is then transferred from the organic solution by means of sulfuric acid into an aqueous phase and is obtained therefrom by an electrochemical method.
11. The use of surfactants which, in a 2% strength aqueous H₂SO₄ solution, at 23°C,
10 lead to a reduction in the contact angle on glass after 1 second by at least 10° for extracting metals from metal-containing materials.
12. The use of surfactants for extracting metal from metal-containing materials, the surfactants being selected from the group consisting of
- 15 - the group of the nonionic surfactants, the nonionic surfactants being selected from the group consisting of alcohol alkoxylates, alkylphenol alkoxylates, alkylpolyglucosides, N-alkylpolyglucosides, N-alkylglucamides, fatty acid alkoxylates, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, fatty acid
20 alkanolamide alkoxylates, N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides, N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene alkoxylates, polyisobutene/maleic anhydride derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid
25 derivatives and bisglycerides;
- the group of the anionic surfactants, the anionic surfactants being selected from the group consisting of fatty alcohol sulfates, sulfated
30 alkoxylated alcohols, alkanesulfonates, N-acyl sarcosinates, alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates and olefin disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated polycarboxylic acids, alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenol polyglycol ether sulfates, paraffinsulfonates, alkyl phosphates, acyl isothionates, acyl taurates, acylmethyl taurates, alkylsuccinic acids, alkenylsuccinic
35 acids or the monoethers or monoamides thereof, alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of sulfosuccinic acids, sulfated alkylpolyglycosides, alkylpolyglycol carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates;

- the group of the cationic surfactants, the cationic surfactants being selected from the group consisting of tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides;
- the group of the amphoteric surfactants, the amphoteric surfactants being selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the formula (XII)



where R^1 to R^4 , independently of one another, are -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl radical having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl radicals as defined above and substituted by -NH₂, -OH or -COOH, a heteroatomic group having at least one positively charged group, a quaternized nitrogen atom or at least one amino group having a positive charge in the pH range from 2 to 11, or is -COOH or -COOR⁵, where R⁵ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 12 carbon atoms.

65

Abstract

5 An aqueous sulfuric acid-containing composition which comprises at least one surfactant, and a process for extracting metal from metal-containing materials with the aid of this aqueous sulfuric acid-containing composition are described.

Uso de Tensioactivos en extracción de metal

Descripción

- 5 La presente invención se relaciona con una composición acuosa que contiene ácido sulfúrico el cual comprende al menos un tensioactivo, y con un proceso para extraer metales de los materiales que contienen metal con la ayuda de esta composición acuosa que contiene ácido sulfúrico.
- 10 La presente invención es adecuada, por ejemplo, para extraer cobre.

El cobre (Cu) está presente como un metal noble en cantidades relativamente pequeñas en forma elemental en Norte América, Chile y Australia. En el estado unido, ocurre solamente catiónicamente en la forma en óxidos, sulfuros, arsénidos, cloruros y carbonatos de acuerdo con su carácter metálico. Los cobres sulfídicos más importantes son: *calcopirita* CuFeS_2 (= " $\text{Cu}_5\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ "), *mineral pavo real* (*bornita*) Cu_3FeS_3 (= " $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ "), *cubanita* CuFe_2S_3 y mineral lustroso de cobre (*calcocita*) Cu_2S . Entre los minerales oxídicos, *mineral de cobre rojo* (*cuprita*) Cu_2O , *la malaquita verde* $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ (= " $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ") y *mineral de cobre azul* (*azurita*) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (= " $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ") se pueden mencionar. Depósitos particularmente ricos de minerales de cobre se encuentran en USA, en Canadá, en Rusia Asiática, en Chile, en la región del Congo y en Zimbabwe.

- 25 Los rendimientos del cobre se obtienen de materiales de partida ricos en cobre, preferencialmente mediante flotación. En contraste, la flotación no es adecuada para material de partida que tenga proporciones pequeñas de cobre.

El cobre crudo se obtiene de minerales pobres en cobre y productos de desperdicio (contenido de Cu < 2%), por ejemplo los productos de calcinación de pirita que contienen cobre obtenidos en producción de ácido sulfúrico, expeditamente mediante un método húmedo, al tratar esos materiales de partida –
5 si es necesario después de calcinamiento previo – con ácido sulfúrico diluido, y extrayendo el cobre de la solución de sulfato de cobre resultante mediante etapas de agitación adicionales.

Usualmente, la extracción de cobre se efectúa de tal forma que el material que
10 contiene cobre se forma en una pila y luego rociado del anterior con ácido sulfúrico diluido de tal forma que el ácido sulfúrico diluido puede percolar o gotear a través del material que contiene cobre. El licor madre enriquecido con cobre se recolecta en el fondo de una pila y se alimenta para la etapa de agitación adicional.

15 La agitación del licor madre que contiene cobre acuoso así obtenido se efectúa en general al extraer el cobre de la solución acuosa en una solución orgánica, con la posterior extracción adicional mediante ácido sulfúrico y la deposición electrolítica.

Los rendimientos en este proceso para extraer cobre son – independientemente
20 del contenido de cobre usualmente bajo en los materiales de partida – en general bajos. Con el fin de incrementar el rendimiento en la extracción del cobre, la técnica anterior describe la adición de tensoactivos para diluir el ácido sulfúrico.

La US 4,045,084 describe un proceso para la extracción in situ de cobre y material
25 de partida de níquel proveniente de minerales que contienen sulfuro subyacentes, un licor de dos fases que comprende una fase acuosa y una fase gaseosa que está siendo utilizada. La fase gaseosa del licor se forma de burbujas que

contienen oxígeno mientras que la fase acuosa contiene un tensoactivo además del amonio y el sulfato de diamonio. Al utilizar el tensoactivo en el licor de dos fases, se intenta asegurar que las burbujas que contienen oxígeno permanezcan estables bajo las condiciones de la extracción y al mismo tiempo la coalescencia de las burbujas que contienen oxígeno se minimiza. Por ejemplo, Dowfax® 2A1 se menciona como un tensoactivo preferido, siendo dicho tensoactivo un tensoactivo de sulfonato aniónico.

La EP 0 536 914 describe el uso de tensoactivos fluoroalifáticos de la fórmula general $(Rf)_n(Q)_xZ$, donde Rf corresponde a un radical fluoroalifático, Q corresponde a una unidad de enlace y Z corresponde a un grupo soluble en agua, en la extracción de cobre (n es 1 o 2 y x es 0 o 1). Más aún, la Patente europea establece que, además de los tensoactivos fluoroalifáticos, los tensoactivos adicionales son adecuados para la extracción de cobre en razón a que otros tensoactivos que contienen hidrocarburo no tendrían un efecto suficiente o serían inestables bajo las condiciones ácidas de la extracción.

Sin embargo, las grandes cantidades de ácido sulfúrico que se requieren para separar el cobre del material que contiene cobre, y el rendimiento en general insatisfactorio del cobre durante la extracción, que es usualmente de no más del 80%, es desventajoso. Adicionalmente, la extracción requiere una cantidad considerable de tiempo de unos pocos días a unos pocos meses.

Es por lo tanto el objeto proporcionar una composición y un proceso para extraer metales de los correspondientes materiales que contienen metal que hacen preferiblemente posible incrementar los rendimientos del metal, con base en el material que contiene metal utilizado. Más aún, la composición o el proceso, debe

conducir preferiblemente a una reducción en la duración requerida de la extracción y la cantidad de ácido sulfúrico requerido para la extracción. Adicionalmente, la composición no debe preferiblemente comprender cualquier sustancia que pudiera interferir con la agitación del extracto que contiene metal.

5

El objeto se logra mediante una composición acuosa que comprende ácido sulfúrico y al menos un tensoactivo.

En la composición, el tensoactivo, en una concentración de 0.01 a 0.3% en peso, particularmente preferiblemente de 0.05 a 0.25% en peso, en particular de 0.1 a 0.2% en peso en una solución de H_2SO_4 acuosa con concentración al 2%, a 23°C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo, particularmente preferiblemente después de 0.5 segundos, en particular después de 0.1 segundos, en al menos 10°, particularmente preferiblemente al menos 20°, en particular al menos 30°, especialmente al menos 40°.

De acuerdo con la invención, se encontró que, cuando se utiliza en concentraciones muy bajas, los sistemas de tensoactivo descritos favorecen las cinéticas de la extracción, incrementan el rendimiento de metal y hacen posible reducir la cantidad de ácido sulfúrico utilizado.

La composición de acuerdo con la invención es adecuada para extraer cualquier metal que se pueda disolver de los correspondientes materiales de partida, por ejemplo minerales, roca o minerales, en tratamiento con ácido sulfúrico. Ejemplos de esto son los metales no ferrosos, cobre, níquel, plomo, zinc, cobalto, antimonio, mercurio y bismuto, en particular cobre.

En una modalidad preferida de la presente invención, la composición acuosa resultante que comprende el tensoactivo tiene un ángulo de contacto sobre vidrio de menos de 40°, particularmente preferiblemente menos de 30°, en particular menos de 20°.

5

El ángulo de contacto se mide sobre un portaobjetos de vidrio extra blanco de Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Braunschweig, que tiene un grosor de portaobjetos de 1 mm. La composición aproximada del portaobjetos de vidrio es como sigue:

10

Composición química aproximada:

Dióxido de Silicio	SiO ₂	72.20%
Óxido de Sodio	Na ₂ O	14.30%
Óxido de Potasio	K ₂ O	1.20%
Óxido de Calcio	CaO	6.40%
Óxido de Magnesio	MgO	4.30%
Óxido de Aluminio	Al ₂ O ₃	1.20%
Óxido de Hierro	Fe ₂ O ₃	0.03%
Trióxido de Azufre	SO ₃	0.30%

Otras propiedades del vidrio son como sigue:

15

Coeficiente medio de expansión (20 - 300°)	90.6 x 10 ⁻⁷ / C°
Log n del punto de expansión 14.5	513°C
Punto de suavizamiento Littleton	720°C

Radiación de la segunda superficie de espejo:

Reflexión solar total ($M = 2$) como una proporción de la reflexión normal de una segunda superficie de espejo a elevación solar de 30° : 95.3%

5

Transmisión de luz:

Transmisión solar total ($M = 2$) como una porción de la transmisión normal en elevación solar de 30° : 91.6%

10

Índice refractivo

En $\lambda = 546.07 \text{ nm}$ 1.5171

Impermeabilidad 2.479

El portaobjetos de vidrio se limpia con acetona y se seca en un horno de secado a 70°C durante 2 horas antes de la medición del ángulo de contacto.

15

El tensoactivo utilizado en la composición de acuerdo con la invención puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfotérico. Las mezclas de las clases de tensoactivo anteriormente mencionadas también se pueden utilizar. Los tensoactivos preferidos son aquellos en los cuales, después de la extracción del metal proveniente del material que contiene metal, no se afecta adversamente la agitación adicional del metal extraído en la solución de cobre que contiene ácido sulfúrico, en particular la transferencia de éste desde la fase de extracción acuosa en una fase orgánica. Los sistemas de tensoactivo adecuados deben ser buenos agentes de humectación pero pobres emulsificadores. En una modalidad preferida

20

25

de la presente invención, el tensoactivo utilizado es por lo tanto aquel que sustancialmente no prolongue el tiempo de establecimiento de la separación de fase durante la extracción de la fase acuosa con una fase orgánica en comparación con una separación de fase sin tensoactivo.

5

Los tensoactivos adecuados deben preferiblemente más aún ser estables bajo condiciones ácidas del ácido sulfúrico en una fase acuosa y deben preferiblemente ser biodegradables, particularmente preferiblemente fácilmente biodegradables.

- 10 Si un tensoactivo no iónico se utiliza en la composición de acuerdo con la invención, éste se puede seleccionar del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de alquilfenol, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidos, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso,
- 15 alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso, amidas de N-alcoxipolihiidroxi-ácido graso, amidas de N-ariloxipolihiidroxi-ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/ anhídrido maléico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de polihidroxi-ácido graso, derivados de polialcoxi-ácido
- 20 graso y bisglicéridos.

Los tensoactivos no iónicos adecuados son en particular:

- Alcoholes C_4 a C_{22} alcoxilados, tales como alcoxilatos de alcohol graso o
- 25 alcoxilatos de alcohol oxo. Estos pueden ser alcoxilados con óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno. Los tensoactivos que se pueden utilizar aquí son todos alcoholes alcoxilados que comprenden al

menos dos moléculas agregadas de uno de los óxidos de alquileo anteriormente mencionados. Los polímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno o aductos que comprenden dichos óxidos de alquileo en distribución aleatoria son adecuados aquí. Los

5 tensoactivos no iónicos comprenden generalmente de 2 a 50, preferiblemente de 3 a 20, moles de al menos un óxido de alquileo por mol de alcohol. Ellos comprenden preferiblemente óxido de etileno como óxido de alquileo. Los alcoholes preferiblemente tienen 10 a 18 átomos de carbono. Dependiendo del tipo de catalizador de alcoxilación utilizado en la

10 preparación, un tipo de proceso de preparación y del método de agitación, los alcoxilatos tienen una amplia o estrecha distribución homóloga de óxido de alquileo;

- Alquilfenol alcoxilatos, tales como alquilfenol etoxilatos que tienen cadenas de alquilo C_6 a C_{14} y de unidades de óxido de alquileo 5 a 30;

15 - Alquilpoliglucósidos que tienen 8 a 22, preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono en la cadena de alquilo y en general 1 a 20, preferiblemente 1.1 a 5, unidades de glucósido;

- Alcanoatos de sorbitán, incluyendo en la forma alcoxilada;

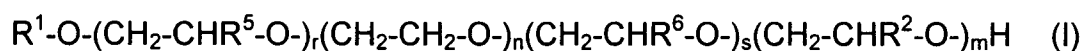
- N-alquilglucámidos, alcoxilatos de ácido graso, alcoxilatos de amina de

20 ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamina de ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, etoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/anhídrido maléico, opcionalmente monoglicéridos alcoxilados, monostearatos de glicerilo, ésteres de sorbitán

25 y bisglicéridos.

Los tensoactivos no iónicos particularmente adecuados son alquil alcoxilatos o mezclas de alquil alcosilatos, como se describieron, por ejemplo, en la DE-A 102 43 363, DE-A 102 43 361, DE-A 102 43 360, DE-A 102 43 365, DE-A 102 43 366, DE-A 102 43 362, o DE-A 43 25 237. Estos son productos de alcoxilación que se obtuvieron mediante reacción de alcanos con óxidos de alquileo en la presencia de catalizadores de alcoxilación o son mezclas de productos de alcoxilación. Particularmente los alcoholes iniciadores adecuados son los así llamados alcoholes Guerbet, en particular etilhexanol, propilheptanol y butilooctanol. El propilheptanol es particularmente preferido. Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, alquil alcoxilatos que tienen un enlace directo de un bloque de óxido de polipropileno preferiblemente corto al alcohol iniciador, como se describe en la DE-A 102 43 365, por ejemplo, siendo preferidos en particular por su contenido de alcohol residual bajo y su buena biodegradabilidad.

En una modalidad preferida de la presente invención, los alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (I)



donde

R^1 es al menos alquilo C_{4-22} simplemente ramificado o alquilfenol,

R^2 es alquilo C_{3-4}

R^5 es alquilo C_{1-4}

R^6 es metilo o etilo

n tiene un valor medio de 1 a 50

m tiene un valor medio de 0 a 20, preferiblemente de 0.5 a 20

r tiene un valor medio de 0 a 50

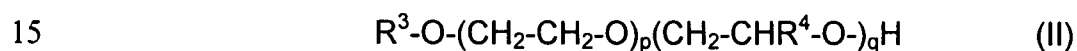
s tiene un valor medio de 0 a 50,

m es al menos 0.5 si R⁵ es metilo o etilo o r tiene el valor 0,

5 se utilizan.

Una mezcla de 20 a 95% en peso, preferiblemente de 30 a 95% en peso, de al menos un alcoxilato de alcohol por encima y desde 5 a 80% en peso, preferiblemente de 5 a 70% en peso, de un alcoxilato de alcohol correspondiente
10 en el cual R¹ es, sin embargo, un radical alquilo de cadena recta que tiene el mismo número de átomos de carbono es adicionalmente posible.

Los alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (II)



donde

R³ es un alquilo C₄₋₂₂ o alquilfenol de cadena ramificada o recta

20 R⁴ es alquilo C₃₋₄

p tiene un valor medio de 1 a 50, preferiblemente de 4 a 15

q tiene un valor medio de 0.5 a 20, preferiblemente de 0.5 a 4, más preferiblemente de 0.5 a 2,

25 son adicionalmente posibles.

Una mezcla de 5 a 95% en peso de al menos un alcoxilato de alcohol ramificado (II), como se describe inmediatamente antes, y de 5 a 95% en peso de un alcoxilato de alcohol correspondiente en el cual, sin embargo, está presente un radical alquilo de cadena recta en lugar de un radical alquilo ramificado es adicionalmente posible.

5

En alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (I), R^2 es preferiblemente propilo, en particular n-propilo.

En los alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (II), n preferiblemente tiene un
10 valor medio de 4 a 15, particularmente preferiblemente de 6 a 12, en particular de 7 a 10.

Preferiblemente, m tiene un valor medio de 0.5 a 4, particularmente preferiblemente de 0.5 a 2, en particular de 1 a 2. La expresión "valor medio" se relaciona con
15 productos industriales en los cuales diferentes números de unidades de óxido de alquileo pueden estar presentes en las moléculas individuales. Ésta describe la proporción de las unidades de óxido de alquileo correspondientes presentes en promedio en productos industriales. Un valor de 0.5 por lo tanto significa que en promedio cada segunda molécula lleva una unidad correspondiente. De acuerdo a
20 una modalidad preferida de la invención, el límite inferior 1 reemplaza el límite inferior de 0.5 para los índices n, m, p y q.

r es preferiblemente 0. s es preferiblemente 0.

25 El radical R^1 es preferiblemente un alquilo C_{8-15} , particularmente preferible alquilo C_{8-13} , en particular el radical alquilo C_{8-12} , que es al menos simplemente ramificado. Una pluralidad de ramas, también pueden estar presentes.

R^5 es preferiblemente metilo o etilo, en particular metilo.

R^6 es preferiblemente etilo.

Los compuestos que tienen cadena recta y que tienen radicales de alcohol
5 ramificados R^1 están presentes en las mezclas. Este es el caso, por ejemplo, con
alcoholes oxo que tienen una proporción de cadenas de alcohol lineales y una
proporción de cadenas de alcohol ramificado. Por ejemplo, un alcohol oxo $C_{13/15}$
frecuentemente tiene aproximadamente 60% en peso de cadenas de alcohol
completamente lineales pero además aproximadamente 40% en peso de cadenas
10 de alcohol ramificadas α -metilo y ramificadas- C_{22} .

En los alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (II), R^3 es preferiblemente un
radical alquilo C_{8-15} de cadena ramificada o recta, particularmente preferiblemente
un radical alquilo C_{8-13} de cadena ramificada o recta y en particular un radical
15 alquilo C_{8-12} de cadena ramificada o recta. R^4 es preferiblemente propilo, en
particular n-propilo. Preferiblemente p tiene un valor medio de 4 a 15,
particularmente preferiblemente un valor medio de 6 a 12 y en particular un valor
medio de 7 a 10. Preferiblemente q tiene un valor medio de 0.5 a 4, particularmente
preferible de 0.5 a 2, en particular de 1 a 2.

20

De manera similar a los alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (I), los
alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (II) también pueden estar presentes
como mezclas con radicales de alcohol de cadena recta y ramificada.

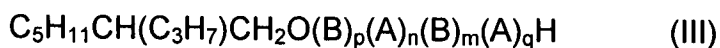
25 Los componentes de alcohol adecuado en los cuales los alcoxilatos de alcohol
están basados no son solamente alcanos puros sino también mezclas homólogas
que tienen un rango de átomos de carbono. Ejemplos son alcanos $C_{8/10}$, alcanos

C_{10/12}, alcoholes C_{13/15} y alcoholes C_{12/15}. Las mezclas de una pluralidad de alcoholes también son posibles.

Los alcoxilatos de alcohol anteriores o las mezclas de acuerdo con la invención son
 5 preferiblemente preparadas al hacer reaccionar alcoholes de la fórmula general R¹-OH o R³-OH o mezclas de alcoholes de cadena ramificada y recta correspondientes, si son apropiados primero con óxido de alquileo C₃₋₆, luego con óxido de etileno y posteriormente, si es apropiado, con óxido de alquileo C₃₋₄ y luego con un óxido de alquileo C₅₋₆ correspondiente. Las alcoxilaciones son
 10 preferiblemente llevadas a cabo en la presencia de catalizadores de alcoxilación. En particular, los catalizadores básicos, tales como el hidróxido de potasio son utilizados. Por medio de los catalizadores de alcoxilación especiales, tales como las bentonitas modificadas o las hidrotalcitas, como se describieron, por ejemplo, en la WO 95/04024, la distribución aleatoria de las cantidades de los óxidos de alquileo
 15 incorporado se puede restringir grandemente de tal forma que se obtienen alcoxilatos de rango estrecho.

Una modalidad particular adicional de la presente invención se relaciona con las mezclas de alcoxilato que comprenden los alcoxilatos de la fórmula general (III)

20



donde

25 A es etilenoxi

B, en cada caso independientemente, es alquilenoxi C₃₋₁₀, preferiblemente propilenoxi, butilenoxi, pentilenoxi o mezclas de éstos,

Los grupos A y B están presentes en la forma de bloques en la secuencia establecida,

p	es un número de 0 a 10
n	es un número mayor de 0 a 20
m	es un número mayor de 0 a 20
q	es un número mayor de 0 a 10
p + n + m + q	es al menos 1
de 70 a 99% en peso	de los alcoxilatos A1 en los cuales C_5H_{11} tiene el significado $n-C_5H_{11}$ y
de 1 a 30% en peso	de los alcoxilatos A2 en los cuales C_5H_{11} tiene el significado $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ y/o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$

5 Están presentes en la mezcla.

En la fórmula general (III), p es un número de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 5, en particular de 0 a 3. Si los bloques $(B)_p$ están presentes, p es preferiblemente un número de 0.1 a 10, particularmente preferiblemente de 0.5 a 5, en particular de 1 a 3.

En la fórmula general (III), n es preferiblemente un número en el rango de 0.25 a 10, en particular de 0.5 a 7, m es preferiblemente un número en el rango de 2 a 10, en particular de 3 a 6. B es preferiblemente propilenoxi y/o butilenoxi, especialmente propilenoxi en ambas posiciones.

q es preferiblemente un número en el rango de 1 a 5, particularmente preferiblemente en el rango de 2 a 3.

La suma $p + n + m + q$ es al menos 1, preferiblemente de 3 a 25, particularmente
5 preferiblemente de 5 a 15, en particular de 7 a 13.

Preferiblemente 3 o 4 bloques de óxido de alquileo están presentes en los alcoxilatos. De acuerdo a una modalidad, adyacentes al radical alcohol están inicialmente las unidades etilenoxi, adyacentes a éstas las unidades de óxido de
10 propileno y adyacentes a éstas las unidades de etilenoxi. De acuerdo a una modalidad adicional, adyacentes al radical alcohol están inicialmente las unidades de propilenoxi, luego las unidades de etilenoxi, luego las unidades de propilenoxi y finalmente las unidades de etilenoxi. En lugar de las unidades de propilenoxi, las otras unidades de alquilenoxi establecidas también pueden estar presentes.

15

p, n, m y q tienen un valor medio que es un promedio para los alcoxilatos. p, n, m y q pueden por lo tanto también desviarse de los valores integrales. En la alcoxilación de alcoholes, una distribución en el grado de alcoxilación se puede ajustar en una cierta proporción al utilizar diferentes catalizadores de alcoxilación
20 es en general obtenida. A través de la escogencia de las cantidades adecuadas de los grupos A y B, el espectro de propiedad de las mezclas de alcoxilato de acuerdo con la invención se pueden adaptar de acuerdo a los requisitos prácticos.

Las mezclas de alcoxilato se obtienen mediante alcoxilación de los alcoholes
25 padre $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$. Los alcoholes de partida se pueden obtener al mezclar los componentes individuales de tal forma que resulte la proporción de acuerdo con la invención. Ellos se pueden preparar mediante condensación de

- aldol de valeraldehído y la posterior hidrogenación. La preparación de valeraldehído y los isómeros correspondientes se efectúa mediante la hidroformilación de buteno, como se describe, por ejemplo, en la US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32, 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ta Edición, Volumen A1, páginas 323 y 328 et seq. La siguiente condensación de aldol se describe, por ejemplo, en la US 5,434,313 y Römpp, Chemie Lexikon, 9na Edición, palabra clave "Aldol-Adición", página 91. La hidrogenación del condensado de aldol sigue las condiciones de hidrogenación generales.
- 10 Adicionalmente, el 2-propilheptanol se puede preparar mediante condensación de 1-pentanol (como una mezcla de los correspondientes metilbutan-1-oles) en la presencia de KOH a temperaturas elevadas, cf. por ejemplo, Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899)). Adicionalmente, se hace referencia a Römpp, Chemie Lexikon, 9na Edición, Georg Thieme Verlag Stuttgart, y las citas
- 15 mencionadas allí, y Tetrahedron, Vol. 23, páginas 1723 a 1733.

En la fórmula general (III), el radical C_5H_{11} puede tener el significado $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$. Los alcoxilatos son mezclas.

- 20 De 70 a 99% en peso, preferiblemente de 85 a 96% en peso, de los alcoxilatos A1 en los cuales C_5H_{11} tienen el significado $n-C_5H_{11}$ y

- De 1 a 30% en peso, preferiblemente de 4 a 15% en peso, de los alcoxilatos A2 en los cuales C_5H_{11} tienen el significado $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ y/o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$
- 25 están presentes.

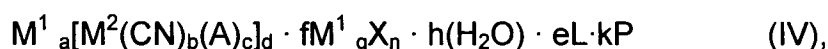
El radical C_3H_7 tiene preferiblemente el significado $n-C_3H_7$.

La alcoxilación es preferiblemente catalizada mediante bases fuertes que son expeditamente agregadas en la forma de un alcoholato de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino terreo, como una regla en una cantidad de 0.1 a 1% en peso, con base en la cantidad del alcohol R^2-OH (cf. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), página 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), página 180).

Un catalizador ácido de la reacción de adición también es posible. Además de los ácidos Bronstedt, los ácidos Lewis, tales como, por ejemplo, $AlCl_3$ o BF_3 dietarato, BF_3 , $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $SbCl_5 \cdot 2 H_2O$ o hidrotalcita también son adecuados (cf. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)). Los compuestos de cianuro de metal doble (DMC) también son adecuados como el catalizador.

Todos los compuestos adecuados conocidos por la persona experta en la técnica pueden en principio ser utilizados como el compuesto DMC.

Los compuestos DMC adecuados como un catalizador se describen, por ejemplo, en la WO 99/16775 y DE-A-101 17 273. Los catalizadores particularmente adecuados para la alcoxilación son compuestos de cianuro de metal doble de la fórmula general (IV):



donde

- 5
- M^1 es al menos un ión de metal seleccionado del grupo que consiste de Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} y Ru^{3+} ,
 M^2 es al menos un ión de metal seleccionado del grupo que consiste de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} e Ir^{3+} ,
- 10
- A y X, independientemente uno del otro, son un anión seleccionado del grupo que consiste de haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, sulfato de hidrógeno, fosfato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno y bicarbonato.
- 15
- L es un ligando miscible en agua seleccionado del grupo que consiste de alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos que comprenden nitrógeno de
- 20
- piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos.
- k es una fracción o entero mayor a o igual a cero y
- 25
- P es un aditivo orgánico,

- a, b, c, d, g y n se seleccionan de tal forma que la electroneutralidad del compuesto (I) se asegura, siendo posible para c ser 0,
 - e, el número de moléculas de ligando, es una fracción o un entero mayor de 0 o es 0,
 - f y h, independientemente uno del otro, son una fracción o entero mayor de 0 o son 0.
- 10 Los siguientes se pueden mencionar como aditivos orgánicos P: poliéter, poliéster, policarbonatos, polialquilenglicol sorbitán éster, polialquilenglicol glicidil éter, poliacrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli(acrilamida-co-ácido maléico), poliacrilonitrilo, polialquil acrilatos, polialquil metacrilatos, polivinilmetiléter, poliviniletiléter, polivinil acetato, polivinil alcohol, poli-N-
- 15 vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolina, polialquilenioiminas, ácido maléico y copolímeros de anhídrido maléico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos de superficie activa e interfase activa iónica, ácido gálico o sus sales, ésteres o amidas, ésteres carboxílicos o alcoholes
- 20 polihídricos y glicósidos.

Estos catalizadores pueden ser cristalinos o amorfos. Donde k es cero, los compuestos de cianuro de metal doble cristalino son preferidos. Donde k es mayor de cero, se prefieren los catalizadores cristalinos, semi-cristalinos y

25 sustancialmente amorfos.

Entre los catalizadores modificados, existen varias modalidades preferidas. Una modalidad preferida comprende los catalizadores de la fórmula (IV) en la cual k es mayor de cero. El catalizador preferido comprende entonces al menos un compuesto de cianuro metálico doble, al menos un ligando orgánico y al menos un
5 aditivo orgánico P.

En otra modalidad preferida, k es cero, e es también opcionalmente cero y X es exclusivamente un carboxilato, preferiblemente formato, acetato y propionato. Tales catalizadores se describen en la WO 99/16775. En esta modalidad, los
10 catalizadores de cianuro de metal doble cristalinos se prefieren. Los catalizadores de cianuro de metal doble como se describen en la WO 00/74845, que son cristalino o lamelar, son adicionalmente preferidos.

La preparación de los catalizadores modificados se efectúa al combinar una
15 solución de sal metálica con una solución de cianometalato que puede comprender opcionalmente tanto un ligando L orgánico como un aditivo P orgánico. El ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico son entonces agregados. En una modalidad preferida de la preparación del catalizador, una fase de cianuro metálica doble inactiva se prepara primero y luego es convertida a una
20 fase de cianuro de metal doble activa mediante recristalización, como se describe en la PCT/EP01/01893.

En otra modalidad preferida de los catalizadores, f , e y k no son cero. Estos son catalizadores de cianuro de metal doble que comprenden un ligando orgánico
25 miscible en agua (en general en cantidades de 0.5 a 30% en peso) y un aditivo orgánico (en general en cantidades de 5 a 80% en peso), como se describe en la WO 98/06312. Los catalizadores se pueden preparar con agitación vigorosa (24

000 rpm utilizando un Turrax) o con agitación, como se describe en la US 5,158,922.

Los catalizadores particularmente adecuados para la alcoxilación son compuestos de cianuro de metal doble que comprenden zinc, cobalto o hierro o dos de éstos. Por ejemplo, el Azul Prusiano es particularmente adecuado.

Los compuestos DMC cristalinos son preferiblemente utilizados. En una modalidad preferida, un compuesto DMC cristalino del tipo Zn-Co, que comprende acetato de zinc como un componente de sal de metal adicional, se utiliza como el catalizador. Tales compuestos son cristalizados con una estructura monoclinica y tienen un hábito lamelar. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en la WO 00/74845 o la PCT/EP01/01893.

Los compuestos DMC adecuados como un catalizador se pueden preparar en principio mediante todos los métodos conocidos por la persona experta en la técnica. Por ejemplo, los compuestos DMC se pueden preparar mediante precipitación directa, mediante un método de humedecimiento incipiente o mediante la preparación de una fase precursora y la recristalización posterior.

20

Los compuestos DMC se pueden utilizar como un polvo, pasta o suspensión o se pueden conformar para dar un molde, introducido en moldes, espumas o similares o aplicar a moldes, espumas o similares.

La concentración de catalizador utilizada para la alcoxilación, con base en el rango de la cantidad final, es típicamente menos de 2000 ppm (es decir, mg de catalizador por kg de producto), preferiblemente menos de 1000 ppm, en particular

menos de 500 ppm, particularmente preferiblemente menos de 100 ppm, por ejemplo, menos de 50 ppm o 35 ppm, particularmente preferiblemente menos de 25 ppm.

- 5 La reacción de adición se lleva a cabo a temperaturas de 90 a 240°C, preferiblemente de 120 a 180°C, en un recipiente cerrado. El óxido de alquileno o la mezcla de diferentes óxidos de alquileno, se agrega a la mezcla de alcohol de acuerdo con la invención y álcalis bajo la presión de vapor de la mezcla de óxido de alquileno que prevalece a la temperatura de reacción escogida. Si se desea, el
- 10 óxido de alquileno se puede diluir con hasta aproximadamente 30 a 60% de un gas inerte. Esto suministra seguridad adicional con relación a la prevención de la poliadición explosiva del óxido de alquileno.

- Si se utiliza una mezcla de óxido de alquileno, se forman las cadenas de poliéter
- 15 en las cuales los diferentes bloques de construcción de óxidos de alquileno son distribuidos virtualmente de manera aleatoria. Las variaciones en la distribución de los bloques de construcción junto con la cadena de poliéter son el resultado de diferentes proporciones de reacción de los componentes y también se pueden lograr aleatoriamente mediante la alimentación continua de una mezcla de óxido
- 20 de alquileno de la composición controlada por programa. Si los diferentes óxidos de alquileno reaccionan en sucesión, las cadenas de poliéter que tienen una distribución similar a bloque de los bloques de construcción de óxido de alquileno se obtienen.

- 25 La longitud de las cadenas de poliéter varía aleatoriamente dentro del producto de reacción aproximadamente un valor medio del valor estequiométrico sustancialmente resultando en la cantidad agregada.

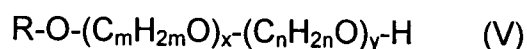
Las mezclas de alcoxilato preferidas de la fórmula general (I) se pueden obtener al hacer reaccionar los alcoholes de la fórmula general $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ con el óxido de propileno/óxido de etileno en la secuencia anteriormente mencionada bajo condiciones de alcoxilación. Las condiciones de alcoxilación adecuadas se describen anteriormente en Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1984. Como una regla, la alcoxilación se lleva a cabo en la presencia de catalizadores básicos, tales como KOH, en ausencia de un solvente. La alcoxilación puede, sin embargo, también ser llevada a cabo con el uso concomitante de un solvente. Una polimerización del óxido de alquileo se inicia en la cual una distribución aleatoria de los homólogos ocurre inevitablemente, el valor medio de la cual se especifica aquí con p, n, m y q.

En el caso de la propoxilación desarrollada inicialmente preferida y la posterior etoxilación, el contenido de alcohol residual de los alcoxilatos se puede reducir en razón a que el óxido de propileno sufre la adición más uniformemente del componente de alcohol. En contraste, el óxido de etileno reacciona preferencialmente con etoxilatados, de tal forma, que cuando el óxido de etileno se utiliza inicialmente para la reacción con los alcanos, puede resultar una distribución homóloga más amplia. Las mezclas de alcohol utilizadas de acuerdo con la invención tienen, como regla, un olor natural que puede ser muy sustancialmente suprimido por la alcoxilación completa.

Las mezclas de alcoxilato de acuerdo con la invención requieren solamente un bloque de óxido de propileno (PO) de longitud muy corta, preferiblemente directamente unido al alcohol, con el fin de reducir el contenido de alcohol residual. Esto es en particular muy ventajoso porque la biodegradabilidad del

producto disminuye al alargamiento del bloque de PO. Tales mezclas de alcoxilato permiten por lo tanto grados máximos de libertad en la escogencia de la longitud del bloque PO, el límite inferior de la longitud se determina al incrementar el contenido de alcohol residual y el límite superior del deterioro en la biodegradabilidad.

Adicionalmente, los alcoxilatos de isotridecanol similares a bloque de la fórmula general (V)



10

pueden estar presentes, donde

R es un radical isotridecilo,

m es el número 2 y al mismo tiempo n es el número 3 o 4 o

m es el número 3 o 4 y al mismo tiempo n es el numero 2 y

15 x y y, independientemente el uno del otro, son números de 1 a 20,

la variable x es mayor o igual a y donde $m = 2/n = 3$ o 4.

Estos alcoxilatos de isotridecanol similares a bloque se describen, por ejemplo, en la DE 196 21 843 A1, cuyo contenido descrito completo en este contexto se incorpora aquí como referencia en la presente invención.

El isotridecanol en el cual está basado el componente alcohol (alcohol isotridecilo) es de origen sintético y se prepara mediante la oligomerización de bloques de construcción de olefina inferiores adecuados y la síntesis oxo posterior (hidroformilación). Así, el isobutileno, 1-butileno, 2-butileno o mezclas de éstos se puede trimerizar catalíticamente, el propileno se puede tetramerizar catalíticamente o el 2-metil-1-penteno se puede dimerizar catalíticamente. Las

25

olefinas C_{12} así obtenibles son entonces convertidas al alcohol C_{13} homólogo, por ejemplo por medio de CO y H_2 sobre un catalizador adecuado.

La cantidad principal de isotridecanol consiste de alcoholes C_{13} primarios que tienen al menos 3, en particular 4, ramas (cadenas laterales de alquilo). Como regla, ellos son tetrametilnonanoles, por ejemplo, 2,4,6,8-tetrametil-1-nonanol o 3,4,6,8-tetrametil-1-nonanol. Los etildimetilnonanoles, tales como el 5-etil-4,7-dimetil-1-nonanol, también pueden estar presentes.

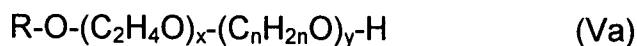
Sin embargo, un componente de alcohol padre adecuado no es solamente isotridecanol puro sino también mezclas de homólogos de alcoholes C_{11} a C_{14} ramificados que comprenden isotridecanol como el componente principal. Tales mezclas de homólogos se forman bajo ciertas condiciones en la oligomerización anteriormente descrita de los bloques de construcción de olefina inferiores y la posterior síntesis oxo. Una composición típica de tal mezcla es la siguiente:

- alcohol C_{11} ramificado (isoundecanol) 2-15% en peso,
- alcohol C_{12} ramificado (isododecanol) 15-35% en peso,
- isotridecanol 55-57% en peso y
- alcohol C_{14} ramificado (isotetradecanol) 1-10% en peso.

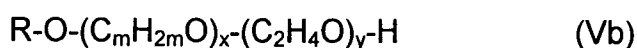
Los "alcoholes oxo C_{13}/C_{15} ", que son mezclas de olefinas lineales correspondientes, es decir, alfa-dodeceno y alfa-tetradeceno, que se han hidroformilado se deben distinguir del isotridecanol utilizado en la presente invención. Los alcoholes C_{13} y C_{15} obtenidos son lineales y tienen no más de una rama.

Los grados de alcoxilación x y y que, como regla, son valores promedio en razón a la distribución aleatoria de las unidades de óxido de alquileo que tienen una frecuencia máxima están generalmente presentes, son preferiblemente, independientemente uno del otro, números de 1.5 a 12. Por medio de los catalizadores de alcoxilación especiales, por ejemplo las bentonitas modificadas o las hidrotalcitas, como se describe en la WO-A 95/04024, la distribución aleatoria se puede restringir mayormente de tal forma que se obtienen alcoxilatos de rango estrecho.

- 10 Los alcoxilatos de isotridecanol similares a bloque (V) descritos son óxido de etileno/óxido de propileno o aductos de óxido de butileno de la fórmula (Va)



- 15 donde n = 3 o 4 (Va) o óxido de propileno o aductos de óxido de butileno/óxido de etileno de la fórmula (Vb)



- 20 donde m = 3 o 4 (Vb)

Si m o n es el número 3 o 4, el número 3 (bloque de óxido de propileno) se prefiere.

- 25 La proporción de las variables x y y, que es uno de los factores decisivos con relación al balance entre las proporciones moleculares hidrofílica e hidrófoba, es

mayor que o igual a 1 en el caso de los aductos (Va); preferiblemente la proporción de x a y es de 1:1 a 4:1, en particular de 1.5:1 a 3:1.

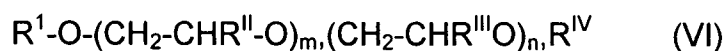
La proporción de las variables x y y en el caso de los aductos (Vb) es algo menos crítica y es como regla de 1:3 a 3:1, preferiblemente de 1:1.5 a 3:1.

Otra clase adecuada de tensoactivos no iónicos comprende alcoxilatos de alcohol desactivados, en particular de los alcoxilatos de alcohol anteriormente mencionados. En una modalidad preferida, ellos son los correspondientes alcoxilatos de alcohol desactivados de los alcoxilatos de alcohol de las fórmulas general (I), (II), (III) y (V). Los desactivados se pueden efectuar, por ejemplo, con dialquil sulfato, haluros de alquilo C₁₋₁₀, haluros de fenilo, preferiblemente cloruros o bromuros, particularmente preferiblemente cloruro de ciclohexilo, bromuro de ciclohexilo, fenil cloruro o fenil bromuro.

15

Ejemplos de alcoxilatos desactivados también se describen en la DE-A 37 26 121, la descripción completa de ésta en este contexto se incorpora aquí como referencia en la presente invención. En una modalidad preferida, estos alcoxilatos de alcohol tienen la estructura general (VI)

20



donde

25

R^I es hidrógeno o alquilo C₁ - C₂₀,

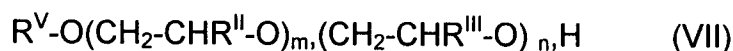
R^{II} y R^{III} son idénticos o diferentes y, en cada caso independientemente uno del otro, son hidrógeno, metilo o etilo,

R^{IV} es alquilo $C_1 - C_{10}$, preferiblemente alquilo $C_1 - C_4$, o ciclohexilo o fenilo,

m' y n' son idénticos o diferentes y son mayores o iguales a 0, con la condición de que la suma m' y n' es de 3 a 300.

5

Estos compuestos se preparan al hacer reaccionar compuestos de polioxialquileno de la fórmula (VII)



10

donde R^V es hidrógeno o alquilo $C_1 - C_{20}$ y R^{II} , R^{III} , m' y n' en cada caso tienen el significado anteriormente mencionado, con un sulfato de dialquilo de la fórmula (VIII).

15 $(R^{IV}O)_2SO_2$ (VIII) o un haluro de alquilo $C_1 - C_{10}$, en particular haluro de alquilo $C_1 - C_4$, preferiblemente cloruro o bromuro, ciclohexilo o haluro de fenilo, preferiblemente cloruro o bromuro,

donde R^{IV} tiene el significado anteriormente mencionado, en la presencia de un
20 hidróxido de metal alcalino. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 60°C en la presencia de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, la concentración del hidróxido de metal alcalino no se permite que sea menos del 35% en peso, con base en la fase acuosa, durante la duración completa de la reacción y al menos 1 mol de sulfato de dialquilo de la fórmula (VIII) y al menos un
25 mol de hidróxido de metal alcalino que se utiliza por mol equivalente de grupos de hidroxilo orgánicos. Todos los grupos alquilo que ocurren en las fórmulas anteriormente mencionadas (VI), (VII) y (VIII) pueden ser tanto de cadena recta

como ramificados. R^I , R^{IV} y R^V son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o sec-butilo.

R^I y R^V son adicionalmente, por ejemplo, pentilo, isopentilo, sec-pentilo, terc-
5 pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, 3,5,5,7-tetrametilnonilo, isotridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo o eicosilo (los nombres isooctilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo son nombres triviales de origen de los alcoholes obtenidos mediante la síntesis oxo – cf. en este contexto
10 Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ta Edición, Volumen 7, páginas 215 a 217, y Volumen 11, páginas 435 y 436).

Los materiales de partida preferiblemente utilizados son derivados de polioxialquileno de la fórmula (VI), donde R^V es hidrógeno o alquilo $C_8 - C_{16}$.

15

Los derivados de polioxialquileno de la fórmula (VII) que son adicionalmente preferidos son aquellos en los cuales la suma m' y n' es de 3 a 10 o de 50 a 100.

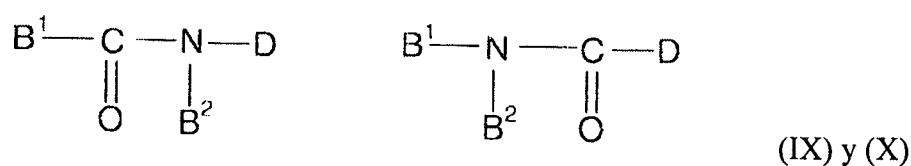
Un agente de alquilación preferido es un sulfato de dialquilo de la fórmula (VIII),
20 donde R^{IV} es etilo o en particular metilo.

Si tales derivados de polioxialquileno de fórmula (VII), donde R^V es hidrógeno, se utilizan como materiales de partida, se efectúa una dieterificación. En este caso, los derivados de polioxialquileno eterificados de la fórmula (VI), donde R^I es
25 idéntico a R^{IV} , se obtienen.

Otra clase de tensoactivos no iónicos comprenden alquilpoliglucósidos que tienen preferiblemente 6 a 22, particularmente preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono en la cadena de alquilo. Estos compuestos generalmente comprenden de 1 a 20, preferiblemente de 1.1 a 5, unidades de glucósido.

5

Otra clase de tensoactivos no iónicos comprenden N-alquilglucamidas de las estructuras generales (IX) y (X)



- 10 donde B¹ es un alquilo C₆ a C₂₂, B² es hidrógeno o alquilo C₁ a C₄ y D es un radical polihidroxialquilo que tiene 5 a 12 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo. B¹ es preferiblemente alquilo C₁₀ a C₁₈, B² es CH₃ y D es un radical C₅ o C₆. Por ejemplo, tales compuestos se obtienen mediante acilación de azúcares reductivamente aminados con cloruros ácidos de ácidos carboxílicos C₁₀ a C₁₈.

15

Los tensoactivos no iónicos adecuados son alcoxilatos de amida de ácido graso desactivados que se describen en la WO-A 95/11225 y son de la fórmula general (XI)



donde

R¹ es un radical alquilo o alquenilo C₅ a C₂₁,

25 R² es un grupo alquilo C₁ a C₄,

A¹ es un alquileo C₂ a C₄,

y es el número 2 o 3 y

x tiene un valor de 1 a 6.

Ejemplos de tales compuestos son los productos de reacción de n-
5 butiltriglicolamina de la fórmula H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ con metil dodecanoato o
los productos de reacción de etiltetraglicolamina de la fórmula H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-
C₂H₅ con una mezcla comercial de ésteres de metilo de ácido graso C₈ a C₁₈
saturados.

10 Los derivados de ácido graso polihidróxi o polialcoxi, tales como amidas de ácido
graso polihidroxi, amidas de ácido graso N-alcoxi o N-ariloxipolihidroxi, etoxilados
de amida de ácido graso, en particular aquellos desactivados, y los alcoxilatos de
alcanolamina de ácido graso son adicionalmente adecuados como tensoactivos no
iónicos.

15

Los copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de
butileno (las marcas Pluronic[®] y Tetronic[®] de BASF AG y BASF Corp.,
respectivamente) son adicionalmente adecuados como tensoactivos no iónicos.
En una modalidad preferida, ellos son copolímeros tri-bloque que tienen bloques
20 de polietileno/polipropileno/polietileno y un peso molecular de 4000 a 16 000, la
cantidad del peso de los bloques de polietileno es de 55 a 90%, con base en el
copolímero tri-bloque. Los copolímeros tri-bloque que tienen un peso molecular de
mas de 8000 y un contenido de polietileno de 60 a 85% en peso, con base en el
copolímero tri-bloque, son particularmente preferidos. Estos copolímeros tri-bloque
25 preferidos están comercialmente disponibles en particular bajo los nombres
Pluronic F127, Pluronic F108 y Pluronic F98, en cada caso de BASF Corp., y se

describen en la WO 01/47472 A2, cuya descripción completa en este contexto se incorpora aquí como referencia en la presente invención.

Además, los copolímeros de bloque del óxido de etileno, óxido de propileno y/o
5 óxido de butileno que están bloqueados en uno o ambos extremos también pueden ser preferiblemente utilizados. El bloqueo en un extremo se logra, por ejemplo, al utilizar un alcohol, en particular un alcohol alquilo C_{1-22} , por ejemplo metanol, como un compuesto de partida para la reacción con un óxido de alquilenos. Además, por ejemplo, los desactivados en ambos extremos se pueden
10 efectuar mediante la reacción de un copolímero en bloque libre con un sulfato de dialquilo, haluros de alquilo C_{1-10} , haluros de fenilo, preferiblemente cloruros o bromuros, particularmente preferiblemente cloruro de ciclohexilo, bromuro de ciclohexilo, cloruro de fenilo o bromuro de fenilo.

15 Los tensoactivos no iónicos individuales o una combinación de diferentes tensoactivos no iónicos pueden adicionalmente ser utilizadas. Es posible utilizar tensoactivos no iónicos de solamente una clase, en particular solamente alcoholes C_4 a C_{22} alcoxilados. Alternativamente, sin embargo, es también posible utilizar mezclas de tensoactivo de diferentes clases.

20

Si se utiliza un tensoactivo aniónico en la composición de acuerdo con la invención, éste puede preferiblemente ser seleccionado del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanosulfonatos, sarcosinatos N-acilo, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de olefina y disulfonatos
25 de olefina, sulfonatos de alquil éster, ácidos policarboxílicos sulfonatados, sulfonatos de alquilglicerilo, sulfonatos de éster glicerilo de ácido graso, sulfatos de éter poliglicol alquilfenol, parafinsulfonatos, fosfonatos de alquilo, isotionatos de

acilo, tauratos de acilo, tauratos de acilmentilo, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos, o los monoésteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e

5 hidroxialquil sarcosinatos.

Los tensoactivos aniónicos adecuados son sulfatos de alcohol graso o alcoholes grasos que tienen, por ejemplo, 8 a 22, preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono, sulfatos de alcohol C_{12} - C_{18} , lauril sulfato, cetil sulfato, miristil sulfato,

10 palmitil sulfato, estearil sulfato y sulfato de alcohol graso de cebo.

Los tensoactivos aniónicos adecuados adicionales son alcoholes C_8 a C_{22} etoxilados sulfatados (sulfatos de alquil éter) o las sales solubles de éstos. Los compuestos de este tipo se preparan, por ejemplo, al alcoxilar primero un alcohol

15 C_8 a C_{22} , preferiblemente un alcohol C_{10} a C_{18} , por ejemplo, un alcohol graso, y luego sulfatar el producto de alcoxilación. El óxido de etileno se utiliza preferiblemente para la alcoxilación, de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 20, mol de óxido de etileno que es utilizado por mol de alcohol. La alcoxilación de los alcoholes puede, sin embargo, también llevarse a cabo con óxido de propileno

20 sólo o, si es apropiado, óxido de butileno. Aquellos alcoholes C_8 a C_{22} alcoxilados que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de etileno y óxido de butileno u óxido de etileno y óxido de propileno y óxido de butileno también son adecuados. Los alcoholes C_8 a C_{22} alcoxilados pueden comprender las unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno en la forma de bloques

25 o en distribución aleatoria. Dependiendo del tipo de catalizadores de alcoxilación, los sulfatos de alquil éter que tienen una distribución homóloga de óxido de alquilenos amplia y estrecha se pueden obtener.

Los tensoactivos no iónicos adecuados adicionales son alcanosulfonatos, tales como alcanosulfonatos C_8 a C_{24} , preferiblemente alcanosulfonatos C_{10} a C_{18} , y jabones, tales como, por ejemplo, sales de sodio y potasio de ácidos carboxílicos

5 C_8 a C_{24} saturados y/o no saturados.

Los tensoactivos aniónicos adecuados adicionales son alquilbencenosulfonatos C_8 a C_{20} lineales ("LAS"), preferiblemente alquilbencenosulfonatos C_9 a C_{13} lineales y alquiltoluenosulfonatos C_9 a C_{13} .

10

Los olefinsulfonatos C_8 a C_{24} y los disulfonatos, que también pueden ser mezclas de alqueno e hidroxialcanosulfonatos o disulfonatos, alquil éster sulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonatados, sulfonatos de alquilglicerilo, sulfonatos de gliceril éster de ácido graso, sulfatos de poliglicol éter alquilfenol, parafinsulfonatos que

15 tienen aproximadamente 20 a aproximadamente 50 átomos de carbono (con base en parafina o mezclas de parafina obtenidas de fuentes naturales), alquil fosfatos, acil isetionatos, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los monoésteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos

20 sulfosuccínicos, acil sarcosinatos, alquilpoliglucósidos sulfatados, carboxilatos alquilpoliglicol y sarcosinatos hidroxialquilo son adecuados adicionalmente como tensoactivos aniónicos.

Los tensoactivos aniónicos se agregan a la composición de acuerdo con la

25 invención preferiblemente en la forma de sales. Los cationes adecuados en estas sales son los iones de metal alcalino, tales como sales de sodio, potasio y litio, y

amonio, tales como, por ejemplo, sales de hidroxietilamonio, di(hidroxietil)amonio y tri(hidroxietil)amonio.

Los tensoactivos aniónicos individuales o una combinación de diferentes tensoactivos aniónicos se pueden utilizar. Es posible utilizar tensoactivos aniónicos provenientes solamente de una clase, por ejemplo, sulfatos de alcohol graso o alquilbencenosulfonatos solamente, pero también es posible utilizar mezclas de tensoactivo de diferentes clases, por ejemplo, una mezcla de sulfatos de alcohol graso y alquilbencenosulfonatos.

10

Si se utiliza un tensoactivo catiónico en la composición de acuerdo con la invención, éste se selecciona preferible del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina.

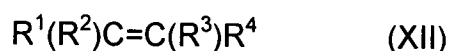
15 Adicionalmente, los tensoactivos catiónicos como se describen en la WO 99/19435 se pueden utilizar. Ejemplos de sales de dialquildimetilamonio C_8 a C_{16} , sales de dialcoxidimetilamonio y sales de imidazolinio que tienen un radical alquilo de cadena larga.

20 Es posible utilizar tensoactivos catiónicos individuales o una combinación de diferentes tensoactivos catiónicos. Es posible utilizar tensoactivos catiónicos provenientes solamente una clase, pero también es posible utilizar mezclas de tensoactivo de diferentes clases.

25 Si un tensoactivo anfotérico se utiliza en la composición de acuerdo con la invención, éste se puede seleccionar del grupo que consiste de los tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos, preferiblemente ácidos carboxílicos



etilénicamente insaturados, y adicionalmente al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula general (XII)



5

donde R^1 a R^4 , independientemente uno del otro, son $-H$, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenilo como se definieron
10 anteriormente que son sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$, un grupo heteroatómico que tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o son $-COOH$ o $-COOR^5$, donde R^5 es un radical de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 12
15 átomos de carbono.

Ejemplos de las unidades de monómero anteriormente mencionadas de la fórmula (XII) son dialilamina, metildialilamina, sales de tetrametilamonio, sales de acrilamidopropil(trimetil)amonio (R^1 , R^2 y $R^3 = H$, $R^4 = C(O)NH(CH_2)_2N^+(CH_3)_3X^-$),
20 sales de metacrilamidopropil(trimetil)amonio (R^1 y $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, H , $R^4 = C(O)NH(CH_2)_2N^+(CH_3)_3X^-$).

Los tensoactivos anfotéricos particularmente preferidos comprenden, como unidades de monómero, derivados de dialilamina, en particular sal de
25 dimetildialilamonio y/o sal de metacrilamidopropil(trimetil)amonio, preferiblemente en la forma de cloruro, bromuro, yoduro, hidróxido, fosfato, sulfato, hidrógen sulfato, etilsulfato, metilsulfato, mesilato, tosilato, formato o acetato, en

combinación con unidades de monómero provenientes del grupo que consiste de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

Es posible utilizar tensoactivos anfotéricos individuales o una combinación de
5 diferentes tensoactivos anfotéricos.

Más aún, es posible en el contexto de la presente invención utilizar tensoactivos de diferentes clases, por ejemplo tensoactivos aniónicos con tensoactivos catiónicos, tensoactivos anfotéricos con tensoactivos no iónicos, etc., en la
10 composición de acuerdo con la invención. Los tensoactivos de uno, dos, tres o cuatro diferentes clases de tensoactivo (no iónico, aniónico, catiónico y anfotérico) se pueden utilizar.

En una modalidad preferida, el ácido sulfúrico utilizado es ácido sulfúrico diluido
15 que tiene un contenido de 1 a 80 g/l de H_2SO_4 , particularmente preferiblemente de 2 a 60 g/l de H_2SO_4 , en particular de 5 a 40 g/l de H_2SO_4 . En una modalidad preferida adicional, particularmente si la composición de acuerdo con la invención se utiliza para el pretratamiento de los materiales de partida que contienen cobre, el ácido sulfúrico utilizado es ácido sulfúrico concentrado que tiene un contenido
20 de, preferiblemente, de 25 a 500 g/l de H_2SO_4 , particularmente preferiblemente de 50 a 400 g/l de H_2SO_4 , en particular de 75 a 300 g/l de H_2SO_4 .

La composición de acuerdo con la invención puede, si es apropiada, comprender aditivos adicionales para extracción de metal que son conocidos per se por la
25 persona experta en la técnica. Un ejemplo de esto comprende iones de hierro (III) para extracción de cobre, preferiblemente en una concentración de 5 a 50 g/l, con base en la composición de acuerdo con la invención. Los iones de hierro (III) se

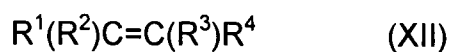
utilizan preferiblemente en la forma de sulfato de hierro (III) en la composición de acuerdo con la invención. Los aditivos adecuados adicionales son, por ejemplo, aditivos que estabilizan iones de Ca^{2+} que a menudo ocurren en asocio con cobre. Ejemplos de estos son poliacrilatos de sodio. Los aditivos adecuados adicionales son iones de aluminio.

La presente invención se relaciona además con una composición acuosa que comprende ácido sulfúrico y al menos un tensoactivo, siendo el tensoactivo seleccionado del grupo que consiste de

- el grupo de los tensoactivos no iónicos, los tensoactivos no iónicos que se seleccionan del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de alquilfenol, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidas, alcoxilatos de ácido graso, ésteres de poliglicol de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso, amidas de N-alcoxipolihipdroxi-ácido graso, amidas de N-ariloxipolihipdroxi-ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/anhídrido maléico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de polihidroxi-ácido graso, derivados de polialcoxi-ácido graso y bisglicéridos;
- el grupo de los tensoactivos aniónicos, los tensoactivos aniónicos son seleccionados del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanosulfonatos, N-acil sarcosinatos, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de olefina y disulfonatos de olefina, sulfonatos de alquil éster, ácidos policarboxílicos sulfonatados, sulfonatos

de alquiglicerilo, sulfonatos de gliceril éster de ácido graso, sulfatos de alquilfenol poliglicol éter, parafinsulfonatos, alquil fosfatos, acil isotionatos, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los monoéteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e hidroxialquil sarcosinatos;

- El grupo de tensoactivos catiónicos, siendo los tensoactivos catiónicos seleccionados del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina;
- El grupo de tensoactivos anfotéricos, siendo los tensoactivos anfotéricos seleccionados del grupo que consiste de tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos y adicionalmente al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula (XII)



donde R^1 a R^4 , independientemente uno del otro, son $-H$, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, los radicales alquilo o alquenilo como se definieron anteriormente y sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$, un grupo heteroatómico que tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o es $-$

COOH o $-\text{COOR}^5$, donde R^5 es un radical de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

La presente invención se relaciona además con un proceso para extraer metales
5 provenientes de materiales de partida que contienen metal.

Esta puede ser la extracción de cobre proveniente preferiblemente de minerales pobres en cobre y productos de desperdicio que tienen un contenido de cobre de desde, preferiblemente, menos del 3%, preferiblemente menos del 2%,
10 particularmente menos del 1%. El producto de desperdicio puede ser, por ejemplo, producto de piritas calcinadas que contienen cobre obtenidas en la producción de ácido sulfúrico.

Además, el proceso de acuerdo con la invención también es adecuado para
15 extraer cobre de óxidos que contienen cobre, sulfuros, arsénidos, cloruros y carbonatos. Los minerales de cobre sulfídico más importantes son la calcopirita CuFeS_2 (= " $\text{Cu}_5\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ "), mineral pavo real (bornita) Cu_3FeS_3 (= " $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ "), cubanita CuFe_2S_3 y mineral lustroso de cobre (calcocita) Cu_2S . Entre los minerales oxídicos, el mineral de cobre rojo (cuprita) Cu_2O , la malaquita verde Cu_2
20 $(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ (= " $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ") y el mineral de cobre azul (azurita) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (= " $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ") se pueden mencionar.

Además, el proceso de acuerdo con la invención también es adecuado para extraer cobre de minerales pobres en cobre y productos de desperdicio que tienen
25 contenido de cobre de generalmente menos del 2%. Tales productos de desperdicio se obtienen como producto de piritas calcinadas que contienen cobre, por ejemplo en la producción de ácido sulfúrico.

El proceso de acuerdo con la invención comprende entonces las siguientes etapas de proceso:

- (a) suministro de un material que contiene metal opcionalmente molido,
 - 5 (b) suministro de una composición de acuerdo con la invención y
 - (c) llevar el material que contiene metal a contacto con la composición anteriormente descrita de acuerdo con la invención, en licor madre enriquecido con metal que está siendo obtenido.
- 10 Llevar el material que contiene metal a contacto con la composición de acuerdo con la invención se entiende preferiblemente como significando que ese material que contiene metal es calentado y luego la composición de acuerdo con la invención percola o gotea a través de material apilado. El rociado del material que contiene metal es preferiblemente efectuado gota a gota. Después de la
- 15 separación del metal de la composición, éste se utiliza preferiblemente de nuevo para procesos de extracción adicionales.

En una modalidad preferida, el material que contiene metal es primero molido antes de la extracción del metal de tal forma que se obtienen partículas que tienen

20 un diámetro de aproximadamente 10 cm. El tensoactivo suministrado de acuerdo con la invención se puede agregar durante el proceso de molienda mismo. Las partículas molidas son entonces apiladas, usualmente en pilas que comprenden 100 000 a 500 000 toneladas métricas de material de partida que se forman. Estas son entonces – como se describe anteriormente – extraídas con la ayuda de la

25 composición de acuerdo con la invención.

Se debe puntualizar expresamente que las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar en diferentes rangos de concentración durante el proceso de extracción (procedimiento de gradientes). Además, las sustancias de superficie activa (como parte de la composición) se pueden agregar parcial o completamente aún antes de iniciar el proceso de extracción al material de partida o roca, por ejemplo durante la molienda del material.

De acuerdo con la invención, la cantidad de tensoactivo no iónico utilizado es de 1 a 30 ppm, preferiblemente de 1 a 20 ppm, particularmente preferiblemente de 2 a 15 ppm, en particular de 3 a 10 ppm, por tonelada métrica de material de partida. Se ha probado ventajoso el uso de una concentración superior al inicio del proceso de extracción que antes del final de la extracción.

Dependiendo del material de partida a ser extraído, puede ser también preferible si el material de partida a ser extraído es primero pretratado con un ácido sulfúrico concentrado para la humectación y posteriormente se efectúa la extracción del metal con un ácido sulfúrico diluido. Tal procedimiento se recomienda, por ejemplo, por la US 4,091,070 para extracción de cobre, cuya descripción en este contexto se incorpora aquí como referencia en la presente invención. En el contexto de la presente invención, el al menos un tensoactivo suministrado de acuerdo con la invención se puede agregar al ácido sulfúrico concentrado y el diluido. Alternativamente, sin embargo, también es posible que el tensoactivo sea agregado solamente al ácido sulfúrico concentrado o solamente al diluido.

Si un ácido sulfúrico concentrado se utiliza para el pretratamiento (humectación) la concentración de éste es preferiblemente de 25 a 500 g/l de H_2SO_4 ,

particularmente preferiblemente de 50 a 400 g/l de H_2SO_4 , en particular de 75 a 300 g/l de H_2SO_4 .

Si se extrae cobre como el metal, un pretratamiento adicional adecuado en el
5 contexto de la presente invención para el material de partida que contiene cobre a ser extraído es tostado. Éste es preferiblemente efectuado al calentar en los así llamados hornos de tostado, por ejemplo, hornos rotatorios, hornos de muelle múltiple u hornos de tostado de lecho fluidizado, con la admisión de aire. En general, los sulfuros de metal, arsénidos y antimónidos de cobre y metales
10 asociados se convierten en los óxidos correspondientes.

En una modalidad preferida, el metal se puede remover del licor madre acuoso resultante al extraer con un agente complejante soluble en un medio orgánico. Para este propósito, por ejemplo, se pueden utilizar los agentes complejantes
15 solubles orgánicos de Cognis (tipos Lix®) y Cytec. Estos son preferiblemente 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima, que se utiliza en una solución orgánica (Shellsol®). Posteriormente, el cobre se transfiere de la solución orgánica, preferiblemente por medio de ácido sulfúrico acuoso, en una fase acuosa, preferiblemente fuertemente ácida y se obtiene de ésta de un método
20 electroquímico. Estos procedimientos son conocidos per se por la persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en la US 4,120,935 y la US 4,091,070, cuya descripción en este contexto se incorpora aquí como referencia en la presente invención.

25 Alternativamente, en el caso de la extracción de cobre, el cobre extraído también se puede precipitar por medio de peladuras de hierro provenientes del licor madre obtenido en el proceso de acuerdo con la invención. Este procedimiento, que es

generalmente denominado como "carburización", es conocido per se por la persona experta en la técnica. La carburización es usualmente seguida al fundir el cobre extraído y la purificación electrolítica.

- 5 Como ya se mencionó, los tensoactivos particularmente preferidos son aquellos que permanecen en la fase que contiene ácido sulfúrico acuoso durante la extracción del licor madre que contiene ácido sulfúrico acuoso con el agente complejante orgánico. En una modalidad preferida de la presente invención, la solución que contiene ácido sulfúrico acuoso que contiene al menos un
- 10 tensoactivo puede ser por lo tanto utilizada para pasos de extracción adicional. Es así posible evitar tener que agregar tensoactivo fresco después de cada paso de extracción. Tal reciclamiento es ventajoso en particular por razones económicas.

En una modalidad adicional de la presente invención, también es posible aplicar el

15 tensoactivo suministrado de acuerdo con la invención independientemente de la solución que contiene ácido sulfúrico acuoso, por ejemplo como una solución acuosa separada, al material a ser extraído. Esto se puede efectuar preferiblemente inmediatamente antes, después o durante la aplicación de la solución que contiene ácido sulfúrico acuoso. Dependiendo del material que

20 contiene cobre a ser extraído, éste puede ser suficiente si el tensoactivo suministrado de acuerdo con la invención se utiliza solamente en los primeros pasos de la extracción, aunque posteriormente la cantidad de tensoactivo utilizada se puede reducir gradualmente (procedimiento de gradiente) o la adición de tensoactivo con la que se puede dispensar.

25

La extracción del material de partida que contiene metal generalmente se lleva a cabo hasta que el contenido de metal extraído es de menos de 1 g/l. Los períodos

de cinco días a varios meses son costumbre para este propósito, dependiendo del tipo de material a ser extraído y de la cantidad de éste.

La presente invención se relaciona adicionalmente con el uso de tensoactivos los cuales, en una concentración de 0.01 a 0.3% en peso, preferiblemente de 0.05 a 0.25% en peso, en particular de 0.1 a 0.2% en peso, en una solución de H_2SO_4 acuosa con concentración al 2%, a 23°C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo, particularmente preferiblemente después de 0.5 segundos, en particular después de 0.1 segundos, en al menos 10°, particularmente preferiblemente al menos 20°, en particular al menos 30°, especialmente al menos 40°, para extraer metal proveniente de materiales que contienen metal, preferiblemente para extraer cobre proveniente de materiales que contienen cobre. Para las características adicionales, se hace referencia a la composición anteriormente descrita de acuerdo con la invención.

15

Además, la presente invención se relaciona con el uso de tensoactivos para la extracción de metal provenientes de materiales que contienen metal, en particular para extraer cobre de materiales que contiene cobre, siendo los tensoactivos seleccionados del grupo que consiste de

20

- el grupo de tensoactivos no iónicos, los tensoactivos no iónicos son seleccionados del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de alquilfenol, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidas, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso, amidas de N-alcoxipolihiidroxi-ácido graso, amidas de N-ariloxipolihiidroxi-ácido graso,

25

copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/anhídrido maléico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de polihidroxi-ácido graso, derivados de polialcoxi-ácido graso y bisglicéridos;

5

- el grupo de los tensoactivos aniónicos, tensoactivos aniónicos que son seleccionados del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanosulfonatos, N-acil sarcosinatos, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de olefina y disulfonatos de olefina, alquil éster sulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonatados, sulfonatos alquilglicerilo, sulfonatos de éster glicerilo de ácido graso, sulfatos de alquilfenol poliglicol éter, parafinsulfonatos, alquil fosfatos, acil isotionatos, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los monoéteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e hidroxialquil sarcosinatos;

10

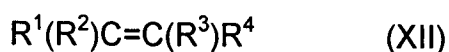
15

20

- El grupo de tensoactivos catiónicos, los tensoactivos catiónicos que son seleccionados del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina;

25

- El grupo de tensoactivos anfotéricos, los tensoactivos anfotéricos que son seleccionados del grupo que consiste de tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos y adicionalmente al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula (XII)



donde R^1 a R^4 , independientemente uno del otro, son $-H$, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, los radicales alquilo o alquenilo como se definieron anteriormente y sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$, un grupo heteroatómico que tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o es $-COOH$ o $-COOR^5$, donde R^5 es un radical de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

- Además, la presente invención se relaciona con el uso de tensoactivos para purificar materiales similares como la tierra, por ejemplo suelos contaminados. Particularmente adecuado para este propósito son tensoactivos los cuales, en una concentración de 0.01 a 0.2% en peso, particularmente preferiblemente de 0.01 a 0.1% en peso, en particular de 0.01 a 0.05% en peso, en una solución acuosa ajustada a pH desde 9.8 a 10.2 con NaOH, a 23°C, conduce a una reducción del ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo, particularmente preferiblemente después de 0.5 segundos, por al menos 10°, particularmente preferiblemente al menos 20°, en particular al menos 30°, especialmente al menos 40°C. Los tensoactivos adecuados pertenecen a las clases de los tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos.

La presente invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

Determinación del ángulo de contacto:

5

El ángulo de contacto se midió con un video basado en un instrumento de medición de alta velocidad para determinación del ángulo de contacto del tipo OCAH 200 de la compañía Dataphysics Instruments GmbH, Raiffeisenstraße 34, Filderstadt, sobre un portaobjetos de vidrio extra blanco de Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Braunschweig. Los tensoactivos o combinaciones de tensoactivo de acuerdo con la invención listados en la Tabla 1 se utilizan en una solución acuosa al 2% de ácido sulfúrico a concentraciones (% en peso) listado en la Tabla 2. El ángulo de contacto se determina a 23°C un segundo después de la aplicación. Bajo estas condiciones el ángulo de contacto del ácido sulfúrico al 2% sin agregar tensoactivo es 50°. De acuerdo con esto, ejemplos no de acuerdo con la invención se listan en la Tabla 3. Las declaraciones con relación al contenido de óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO) deben ser entendidas como molar, con base en 1 mol de alcohol (Tabla 1). La alcoxilación se llevó a cabo a la manera de bloque en el orden indicado o mediante aleatorio/mezcla.

10

15

20

Ensayo de columna

Los ensayos de columna, fueron muestras representativas de rocas que contienen cobre son empacados en columnas y extraídos con soluciones diluidas de ácido sulfúrico, se utiliza un modelo para llevar a cabo industrialmente el lixiviado de pila.

25

La adición de los tensoactivos de acuerdo con la invención da como resultado un incremento del rendimiento del cobre y/o las cinéticas mejoradas del lixiviado.

Para revisar la eficacia mejorada de las composiciones reivindicadas de los tensoactivos contenidos, soluciones acuosas de ácido sulfúrico al 2% que contienen 50 – 200 ppm de tensoactivo se utilizaron en comparación con la solución respectiva que no contiene tensoactivo. La lixiviación se llevó a cabo durante 30 días bajo adición continua o discontinua de tensoactivo a una tasa de flujo de 140 ml/día por kg de mineral.

10

Las columnas tenían un diámetro interior de 28 cm, una longitud de 100 cm y se llenaron con aproximadamente 90 kg de mineral. El mineral se molió a un tamaño de partícula x de desde $0.2 \leq x \leq 2,5$ cm y se tamizaron. El contenido de cobre fue de 0.5 – 1.5 g/t de roca. Los minerales de la mina Minería El Abra, Calama, II Región, Chile (muestras tomadas en febrero y septiembre de 2005) se utilizaron. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

15

Los valores porcentuales acumulados del rendimiento de cobre se refieren al contenido de cobre total de la columna respectiva. El contenido de cobre se determinó mediante ICP-OES (Plasma Inductivamente acoplado – Espectroscopia de Emisión Óptica) sobre un Vista MPX de la compañía Varian, Inc., Darmstadt.

20

25

Tabla 1

Sistema de Tensoactivo Ejemplo No.	Composición Química
1	Alcohol Guerbet C ₁₀ + 1.2 PO + 4.8 EO
2	Alcohol Guerbet C ₁₀ + 2.5 PO + 6.0 EO (Aleatorio/Mezcla)
3	Alcohol Guerbet C ₁₀ + 6.7 + 6.5 PO (Aleatorio/Mezcla)
4	Alcohol oxo C ₉ C ₁₁ + 7 EO + 1.5 BuO
5	Iso-Alcohol oxo C ₁₀ + 10 EO + 1.6 pentenóxido
6	Alcohol oxo C ₁₃ -C ₁₅ + 6.1 EO + 3.2 PO, grupos de extremo taponados con DMS (dimetilsulfato)
7	Alcohol oxo C ₁₃ + 5.8 EO + 2.5 EO
8	Alcohol oxo C ₁₃ + 8 EO
9	Alcohol oxo C ₁₃ + 10 EO
10	Iso-Alcohol oxo C ₁₀ + 10 EO + 1.6 pentenóxido/n-hexanol + 5 EO 60/30 % en peso.
11	Alcohol oxo C ₁₃ C ₁₅ + 6.1 EO + 3.3 PO, grupos de extremo taponados con DMS (dimetilsulfato) / 44PO + 38EO 60/35 % en peso
12	Pluronic [®] PE 6400 (polímero en bloque PO -EO, BASF AG Ludwigshafen)
13	Pluronic [®] PE 6800 (polímero en bloque PO-EO, BASF AG Ludwigshafen)
14	Emulan [®] HE 50 (alcoholetoxilato, BASF AG Ludwigshafen)
15	Plurafac [®] LF 403 (alcoholetoxilato graso, BASF AG Ludwigshafen)
16	Lutensol [®] AT 11 (alcoholetoxilato graso C ₁₆ C ₁₈ , BASF AG Ludwigshafen)
17	Texapon [®] NSO (solución acuosa, sal de Lauriletersulfato Na, Cognis, Düsseldorf)

Tabla 2

Sistema de Tensoactivo Ejemplo No.	% en peso en ácido sulfúrico acuoso al 2%	Ángulo de contacto después de 1 seg a 23°C
1	0,15	19
1	0,25	26
2	0,10	12
2	0,30	08
3	0,10	10
4	0,10	17
5	0,15	12
6	0,15	18
6	0,10	19
7	0,15	11
7	0,25	15
8	0,15	28
9	0,20	29
9	0,30	25
10	0,15	13
10	0,20	11
10	0,30	07
11	0,25	17

Tabla 3

5

Sistema de Tensoactivo Ejemplo	% en peso en ácido sulfúrico acuoso al 2%	Ángulo de contacto después de 1 seg a 23°C
12	0,25	49
13	0,25	45
14	0,30	44
15	0,25	47
16	0,25	48
17	0,30	45

Tabla 4

Sistema de Tensoactivo Ejemplo No.	Concentrado ppm	Acumulado Cu-rendimiento [%] después				Observaciones
		5 Días	10 Días	20 Días	30 Días	
-	-	65	72,5	74	74,5	El Abra, Febrero 2005
1	50	67	73	76	77,5	Adición continua de tensoactivo
1	200	68	73,5	74,5	78,5	7 días, luego sin adición de tensoactivo
2	50	69,5	74	77	78	Adición continua de tensoactivo
2	150	70,5	77	77,5	77,5	10 días, luego sin adición de tensoactivo
3	50	66	74	76,5	78,5	Adición continua de tensoactivo
4	40	67	74	75	76,5	10 días, luego sin adición de tensoactivo
-	-	68	74	78	78,5	El Abra, Septiembre 2005
11	50	69	75	79	80,5	Adición continua de tensoactivo
10	50	70	76	79,5	81	Adición continua de tensoactivo
7	30	71	77	80	81,5	Adición continua de tensoactivo

Reivindicaciones:

1. Una composición acuosa que comprende ácido sulfúrico y al menos un tensoactivo, en donde el tensoactivo, en una concentración de 0.1 a 0.3% en peso en una solución de H_2SO_4 acuosa con concentración al 2%, a 23°C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de un segundo en al menos 10°.
2. La composición de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la composición tiene un ángulo de contacto sobre vidrio de menos de 40°.
3. La composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el tensoactivo es un tensoactivo no iónico seleccionado del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos de alquilfenol, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidos, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso, amidas de N-alcoxipolihiidroxi-ácido graso, amidas de N-ariloxipolihiidroxi-ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/ anhídrido maléico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de polihidroxi-ácido graso, derivados de polialcoxi-ácido graso y bisglicéridos.
4. La composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el tensoactivo es un tensoactivo aniónico seleccionado del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados,

alcanosulfonatos, N-acil sarcosinatos, alquilbencenosulfonatos, olefin sulfonatos y olefin disulfonatos, sulfonatos de alquil éster, ácidos carboxílicos sulfonatados, alquilgliceril sulfonatos, sulfonatos de gliceril éster de ácido graso, alquilfenil poliglicol éter sulfatos, parafinsulfonatos, alquil fosfatos, acil isotionatos, acil tauratos, acilmentil tauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos, o los monoésteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e hidroxialquil sarcosinatos.

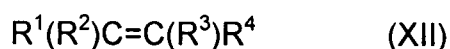
10

5. La composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el tensoactivo es un tensoactivo catiónico seleccionado del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina.

15

6. La composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el tensoactivo es un tensoactivo anfotérico seleccionado del grupo que consiste de tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos y además al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula general (XII)

20



donde R^1 a R^4 , independientemente uno del otro, son $-H$, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, los radicales alquilo o

25

alquenilo como se definieron anteriormente que son sustituidos por $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ o $-\text{COOH}$, un grupo heteroatómico que tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o es $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^5$, donde R^5 es un radical de hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

7. Una composición acuosa que comprende ácido sulfúrico y al menos un tensoactivo, siendo el tensoactivo seleccionado del grupo que consiste de

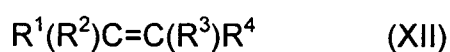
- el grupo de tensoactivos no iónicos, los tensoactivos no iónicos que se seleccionan del grupo que consiste de alcohol alcoxilatos, alquilfenol alcoxilatos, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidos, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso, amidas de N-alcoxipolihiidroxi-ácido graso, amidas de N-ariloxipolihiidroxi-ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/anhídrido maléico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de polihidroxi-ácido graso, derivados de polialcoxi-ácido graso y bisglicéridos;

- el grupo de tensoactivos aniónicos, siendo los tensoactivos aniónicos seleccionados del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso,

alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanosulfonatos, N-acil
 sarcosinatos, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de olefina y
 disulfonatos de olefina, alquil éster sulfonatos, ácidos policarboxílicos
 sulfonatados, sulfonatos de alquilglicerilo, sulfonatos de gliceril éster
 5 de ácido graso, alquilfenol poliglicol éter sulfatos, parafinsulfonatos,
 alquil fosfatos, acil isotionatos, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos
 alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los monoéteres o
 monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de
 éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos,
 10 alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e
 hidroxialquil sarcosinatos;

- El grupo de tensoactivos catiónicos, siendo los tensoactivos
 catiónicos seleccionados del grupo que consiste de sales de
 15 tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina;

- El grupo de tensoactivos anfotéricos, siendo los tensoactivos
 anfotéricos seleccionados del grupo que consiste de tensoactivos
 que comprenden ácidos carboxílicos y adicionalmente al menos una
 20 unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula (XII)



donde R^1 a R^4 , independientemente uno del otro, son $-H$, $-CH_3$, un
 25 radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado que tiene 2 a 12
 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de
 cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, los

radicales alquilo o alquenilo como se definieron anteriormente y sustituidos por -NH_2 , -OH o -COOH , un grupo heteroatómico que tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o es -COOH o -COOR^5 , donde R^5 es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

8. Un proceso para extraer metal proveniente de materiales que contienen metal, que comprende las siguientes etapas de proceso:

- (a) suministro de un material que contiene metal opcionalmente molido,
- (b) suministro de una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y
- (c) llevar el material que contiene metal a contacto con la composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, siendo obtenido un licor madre enriquecido con metal.

9. El proceso de acuerdo a la reivindicación 8, que sirve para extraer cobre.

10. El proceso de acuerdo a la reivindicación 8 o 9, en donde el cobre se transfiere desde el licor madre acuoso resultante a una fase orgánica mediante la extracción con un agente complejante soluble en un medio orgánico, y el cobre es luego transferido de la solución orgánica por medio de ácido sulfúrico en una fase acuosa y se obtiene de éste mediante un método electroquímico.

11. El uso de tensoactivos los cuales, en una solución de H_2SO_4 acuosa con concentración al 2%, a $23^\circ C$, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo de al menos 10° para extraer metales provenientes de materiales que contienen metal.

5

12. El uso de tensoactivos para extraer metal proveniente de materiales que contienen metal, siendo los tensoactivos seleccionados del grupo que consiste de

- 10 - el grupo de tensoactivos no iónicos, los tensoactivos no iónicos siendo seleccionados del grupo que consiste de alcohol alcoxilatos, alquilfenol alcoxilatos, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidos, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso, amidas de N-alcoxipolihidroxi-ácido graso, amidas de N-ariloxipolihidroxi-ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/anhídrido maléico, 15 glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de polihidroxi-ácido graso, derivados de polialcoxi-ácido graso y bisglicéridos;
- 20
- 25 - el grupo de tensoactivos aniónicos, siendo los tensoactivos aniónicos seleccionados del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanosulfonatos, N-acil sarcosinatos, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de olefina y

disulfonatos de olefina, alquil éster sulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonatados, alquilgliceril sulfonatos, sulfonatos de gliceril éster de ácido graso, alquilfenol poliglicol éter sulfatos, parafinsulfonatos, alquil fosfatos, acil isotionatos, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los monoéteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e hidroxialquil sarcosinatos;

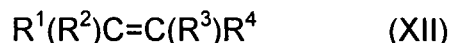
10

- El grupo de tensoactivos catiónicos, siendo los tensoactivos catiónicos seleccionados del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina;

15

- El grupo de tensoactivos anfotéricos, siendo los tensoactivos anfotéricos seleccionados del grupo que consiste de tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos y adicionalmente al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula (XII)

20



25

donde R^1 a R^4 , independientemente uno del otro, son $-H$, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, los radicales alquilo o alquenilo como se definieron anteriormente y sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$, un grupo heteroatómico que

tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o es $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^5$, donde R^5 es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

Resumen

Se describe una composición que contiene ácido sulfúrico acuoso que comprende al menos un tensoactivo, y un proceso para extraer metal proveniente de

5 materiales que contienen metal con la ayuda de esta composición que contiene ácido sulfúrico acuoso.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C22B15/00 C22B3/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C22B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 080 419 A (ENGELMANN ET AL) 21. März 1978 (1978-03-21)	1,2,7-9, 11,12
Y	Anspruch 1; Beispiel 1; Tabelle 2	3-7,10
X	EP 0 536 914 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 14. April 1993 (1993-04-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,2,7-9, 11,12
X	WO 92/17614 A (THE BROKEN HILL PROPRIETARY COMPANY LIMITED) 15. Oktober 1992 (1992-10-15) Ansprüche	1,5
X	GB 1 567 765 A (FLUOR UTAH INC) 21. Mai 1980 (1980-05-21) Ansprüche 1-4	1,2,8,11
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. April 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/05/2006

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bjoerk, P

130

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 102 43 365 A1 (BASF AG) 1. April 2004 (2004-04-01) in der Anmeldung erwähnt	3
Y	ED. BY FATHI HABASHI: "Handbook of Extractive Metallurgy" 1997, WILEY-VCH, GERMANY, XP002375391 Seite 525 - Seite 529	10
Y	ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Interfacial phenomena" [Online] 15. Juni 2000 (2000-06-15), WILEY- VCH , GERMANY, XP002375392 Gefunden im Internet: URL:www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/ar ticles/a25_747/sect1.html> [gefunden am 2006-03-31] das ganze Dokument	3-7
Y	ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Overview of Surfactants" [Online] 15. Juni 2000 (2000-06-15), WILEY- VCH , GERMANY, XP002375393 Gefunden im Internet: URL:www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/ar ticles/a25_747/sect2.html> [gefunden am 2006-03-31] das ganze Dokument	3-7
Y	ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Anionic Surfactants" 15. Juni 2000 (2000-06-15), WILEY- VCH , GERMANY, XP002375394 Gefunden im Internet: URL:www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/ar ticles/a25_747/sect6.html> [gefunden am 2006-03-31] das ganze Dokument	3-7
Y	ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Nonionic Surfactants" [Online] 15. Juni 2000 (2000-06-15), WILEY- VCH , GERMANY, XP002375395 Gefunden im Internet: URL:www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/ar ticles/a25_747/sect7.html> [gefunden am 2006-03-31] das ganze Dokument	3-7
	----- -/--	

131

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Cationic Surfactants" [Online] 15. Juni 2000 (2000-06-15), WILEY- VCH , GERMANY , XP002375396 Gefunden im Internet: URL:www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a25_747/sect8.html> [gefunden am 2006-03-31] das ganze Dokument	3-7
Y	----- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Amphoteric Surfactants" [Online] 15. Juni 2000 (2000-06-15), WILEY- VCH , GERMANY , XP002375397 Gefunden im Internet: URL:www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a25_747/sect9.html> [gefunden am 2006-03-31] das ganze Dokument	3-7
Y	----- ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Surfactants with Heteroatoms in the Hydrophobic Group" [Online] 15. Juni 2000 (2000-06-15), WILEY- VCH , GERMANY , XP002375398 Gefunden im Internet: URL:www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a25_747/sect10.html> [gefunden am 2006-03-31] das ganze Dokument	3-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

JP/EP2005/014004

132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4080419	A	21-03-1978	KEINE
EP 0536914	A	14-04-1993	AU 648436 B2 21-04-1994
			AU 2521492 A 22-04-1993
			CA 2078048 A1 11-04-1993
			DE 69210161 D1 30-05-1996
			DE 69210161 T2 28-11-1996
			JP 5214461 A 24-08-1993
			MX 9205711 A1 01-04-1993
			RU 2060283 C1 20-05-1996
			US 5207996 A 04-05-1993
			ZA 9206902 A 16-03-1993
WO 9217614	A	15-10-1992	ZA 9202544 A 31-03-1993
			ZW 5792 A1 17-06-1992
GB 1567765	A	21-05-1980	AU 509567 B2 15-05-1980
			AU 1920476 A 11-05-1978
			BR 7607300 A 13-09-1977
			CA 1085172 A1 09-09-1980
			DE 2649708 A1 05-05-1977
			DE 2660422 C2 01-10-1981
			DE 2660423 C2 01-10-1981
			FR 2329352 A1 27-05-1977
			JP 1075821 C 25-12-1981
			JP 52086977 A 20-07-1977
			JP 56018657 B 30-04-1981
			ZA 7606304 A 28-09-1977
DE 10243365	A1	01-04-2004	AU 2003227678 A1 04-05-2004
			BR 0314399 A 19-07-2005
			CA 2499351 A1 22-04-2004
			CN 1688529 A 26-10-2005
			WO 2004033405 A1 22-04-2004
			EP 1542955 A1 22-06-2005
			JP 2005539133 T 22-12-2005
			MX PA05002906 A 27-05-2005
			US 2005272626 A1 08-12-2005

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

133

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B04/1028PC	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/IPEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/014004	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23.12.2005	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24.12.2004
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C22B15/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt <u>7</u> Blätter einschließlich dieses Deckblatts. 3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen a. ☒ (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt <u>3</u> Blätter; dabei handelt es sich um ☒ Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften). ☐ Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht. b. ☐ (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in elektronischer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).		
4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: ☒ Feld Nr. I Grundlage des Berichts ☐ Feld Nr. II Priorität ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung ☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 2006-10-24	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 27.03.2007	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Björk, Pia Tel. +49 89 2399-8452	



134

Feld Nr. 1 Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde.
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 a) und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4 a))
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 a) und/oder 55.3 a))

2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt*):

Beschreibung, Seiten

1-34 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-5 eingegangen am 26.10.2006 mit Schreiben vom 24.10.2006

- ☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigefügten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

135

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/014004

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche <u>4</u>
	Nein: Ansprüche <u>1,2,3,5</u>
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ja: Ansprüche
	Nein: Ansprüche <u>1-5</u>
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ja: Ansprüche: <u>1-5</u>
	Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

1. Änderungen

Der neue Anspruch 1 enthält die Merkmale der ursprünglich eingereichten Ansprüchen 2 bis 6. Alkylphenolalkoxylaten wurde aus der Liste der nichtionischen Tensiden gestrichen. Diese Änderungen sind mit Hinblick auf Art.34(2)(b) PCT zulässig.

2. Beanspruchte Erfindung

Die Anmeldung betrifft eine wässrige Zusammensetzung, die Schwefelsäure und mindestens ein Tensid enthält. Das Tensid kann entweder nichtionisch, anionisch, kationisch oder amphoter sein (Anspruch 1). Ein Verfahren zur Gewinnung von Metall (Anspruch 2), insbesondere Kupfer (Anspruch 3), durch Verwendung der wässrigen Zusammensetzung, sowie die Verwendung von Tensiden zur Gewinnung von Metall (Anspruch 5) werden auch beansprucht.

Aufgabe der Erfindung ist die Ausbeutung an Metall zu erhöhen, die Extraktionsdauer zu erniedrigen, die erforderliche Menge an Schwefelsäure zu reduzieren und keine Stoffe einzuführen, die die Aufarbeitung des metallhaltigen Extrakts stören (Seite 2, Zeile 38 - Seite 3, Zeile 5).

3. Auslegung von Anspruch 1

Die wässrige Zusammensetzung wird im Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid in einer Konzentration von 0,1 bis 0,3 Gew.-% in einer 2%igen wässrigen H₂SO₄-Lösung bei 23°C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde um mindestens 10° führt (Merkmal 1). Ein zweites Merkmal ist, daß die Zusammensetzung einen Kontaktwinkel auf Glas von kleiner 40° aufweist.

Das Merkmal 1 entspricht ein erwünschtes Ergebnis bei einer besonderen Auswahl von Parametern (23°C, 2%igen Lösung, 1 Sekunde). Das zweite Merkmal ist auch ein erwünschtes Ergebnis beim Test auf Glas. Der Anmelder argumentiert, daß diese Merkmale funktionelle Merkmale seien. Dies mag für das zweite Merkmal zutreffen aber beim ersten ist die Definition einfach parametrisch und ein Versuch, eine

139

fehlende Neuheit zu verbergen (siehe auch PCT Richtlinien, 5.37). Gemäß Art.6 und Regel 6.3(a) PCT soll der Gegenstand durch technischen Merkmale beansprucht werden. Bei einer Zusammensetzung ist dies die vorhandenen Komponenten und ihren Zusammensetzungsbereiche.

Im vorliegenden Anspruch 1 steht lediglich, daß die Zusammensetzung Schwefelsäure und mindestens ein Tensid aus den Listen a), b), c) und d) beinhaltet.

Somit ist die Auslegung des Anspruchs 1 sehr breit zu fassen.

Genauere Angaben zu der chemischen Zusammensetzung der Anmeldung sind in der Tabelle 1 auf Seite 32 zu finden.

Diese Argumentation gilt auch für die anderen unabhängigen Ansprüchen 2 und 5.

4. Stand der Technik

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US-A-4 080 419

D2: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Surfactants, Sections 1,2,6,7,8,9,10

D3: Handbook of Extractive Metallurgy, Ed. by Fathi Habashi, 1997, Seiten 525-529

5. Neuheit - Anspruch 1

D1 beschreibt ein Verfahren zur Laugung von Erzen wobei das Erz in Kontakt mit einer Zusammensetzung von Ammoniumkarbonat oder Schwefelsäure und ein Tenside gestellt wird und eine mit Metall angereicherte Mutterlauge erhalten wird (Anspruch 1). Für sulfidische Kupfererze wird verdünnte Schwefelsäure verwendet. Tabelle 2 zeigt der schaumende Effekt von 0,05 bis 3,20% Tensid in einer 0,2 normal Schwefelsäurelösung. Als Beispiel von einem Tensid wird Tergitol NPX erwähnt (Spalte 3, Zeile 50). D1 ist jedoch nicht auf diesem Tensid begrenzt.

138

D1 erwähnt weiter, daß Tenside normalerweise die Oberflächenspannung von Wasser und anderen Lösungen schon bei niedrigen Konzentrationen von 0,1% mit Werten von 50 bis 70% erniedrigen (Spalte 2, Zeilen 64-67). D1 erwähnt weiter, daß Tenside zur Bildung einer Schaum bei der Metallgewinnung eingesetzt werden.

D1 beschreibt somit nicht nur eine wässrige Zusammensetzung von Schwefelsäure und Tensid, sondern auch die vernetzende Eigenschaft von Tensiden. Obwohl das genaue Wert von kleiner 40° eines Kontaktwinkels auf Glas in D1 nicht zu finden ist, wird dieses Merkmal als implizit durch D1 erfüllt gesehen, insbesondere in Bezug auf der obenerwähnten Textstelle. Die Streichung von Alkylphenolalkoxylaten aus der Liste der nichtionischen Tensiden seitens der Anmelder (wegen Tergitol NPX in D1) wird auch als Bestätigung für diese Auslegung bewertet.

Es wird angemerkt, daß die Liste der nichtionischen Tenside in Anspruch 1 auch "Blockpolymeren aus Ethylenoxid" beinhaltet. Da Tergitol NPX ein "nonyl-phenol-polyethyleneoxide" (Spalte 3, Fußnote (i)) ist, fällt dieses Tensid unter der breiten Definition von "Blockpolymeren aus Ethylenoxid". Somit ist der Gegenstand in Anspruch 1 nicht neu gegenüber D1 (Art.33(2) PCT).

6. Erfinderische Tätigkeit - Anspruch 1

D2 ist eine Information aus einem Handbuch und die erwähnten Seiten beschreiben die Natur der Tenside samt die vier Klassen von nichtionischen, anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden.

Wie oben erwähnt, ist D1 nicht auf Tergitol NPX als Tensid begrenzt. Der Fachmann, der ausgehend vom Verfahren in D1, verschiedene Tenside ausprobieren will, wird dies ohne erfinderisches Zutun, basierend auf D2, machen. Somit erfüllt der Gegenstand des Anspruchs 1 auch nicht die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

7. Ansprüche 2,3 und 5

139

D1 bezieht sich auf der Gewinnung von Metall, insbesondere Kupfer, durch Laugung mit einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure und Tensid. Somit trifft die Analyse zur Patentierbarkeit des Gegenstandes des Anspruchs 1 auch dem Gegenstand der Verfahrens- und Verwendungsansprüchen 2, 3 und 5 (Art.33(2) und (3) PCT).

8. Anspruch 4

D3 ist ein Auszug aus einem Handbuch und beschreibt insbesondere die hydrometallurgische Gewinnung von Kupfer durch Extraktion mit einem organisch löslichen Komplexbildner und die weitere Gewinnung auf elektrochemischem Weg.

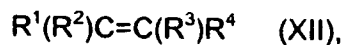
Die Extraktionsschritte des Anspruchs 4 sind bekannt aus D3 und dem Fachmann geläufig. Der Gegenstand dieses Anspruchs erfüllt somit auch nicht die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

9. Beschreibung

Es wird angemerkt, daß die Tabelle 4 auf Seite 34 der vorliegenden Anmeldung sich auf der Ausbeute von Au (Gold) konzentriert, während die Beschreibung auf Seite 31 nur Cu (Kupfer) erwähnt.

Patentansprüche

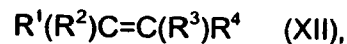
1. Wässrige Zusammensetzung, die Schwefelsäure und mindestens ein Tensid
 5 enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid in einer Konzentration von 0,1 bis 0,3 Gew.-% in einer 2%igen wässrigen H₂SO₄-Lösung bei 23 °C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde um mindestens 10 ° führt, wobei die Zusammensetzung einen Kontaktwinkel auf Glas von kleiner 40 ° aufweist und das Tensid
- 10 a) ein nichtionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholalkoxylaten, Alkylpolyglucosiden, N-Alkylpolyglucosiden, N-Alkylglucamiden, Fettsäurealkoxylaten, Fettsäurepolyglykolestern, Fettsäureaminalkoxylaten, Fettsäure-amidalkoxylaten, Fettsäurealkanolamidalkoxylaten, N-Alkoxy-
 15 polyhydroxyfettsäureamiden, N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamiden, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/ oder Butylenoxid, Polyisobutenalkoxylaten, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivaten, Fettsäureglyceriden, Sorbitanestern, Polyhydroxyfettsäurederivaten, Polyalkoxyfettsäurederivaten und Bisglyceriden,
- 20 b) ein anionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Fettalkoholsulfaten, sulfatierten alkoxylierten Alkoholen, Alkansulfonaten, N-Acylsarkosinaten, Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten und -disulfonaten, Alkylestersulfonaten, sulfonierten Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonaten, Fettsäureglycerinestersulfonaten, Alkylphenolpolyglykoethersulfaten, Parafinsulfonaten, Alkylphosphaten, Acylisothionaten, Acyltauraten, Acylmethyltauraten, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbster oder Halbamide, Alkylsulfonbernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfonbernsteinsäuren, sulfatierte Alkylpolyglycosiden, Alkylpolyglykolcarboxylaten und Hydroxyalkylsarkosinaten,
- 25 c) ein kationisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tetraalkylammuniumsalze, Imidazoliniumsalze und Aminoxiden oder
- 30 d) ein amphoterer Tensid ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tensiden, enthaltend Carbonsäuren sowie weiterhin mindestens eine ethylenisch ungesättigte Monomereinheit der allgemeinen Formel (XII)



- in der R^1 bis R^4 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert, eine heteroatomare Gruppe mit mindestens einer positiv geladenen Gruppe, einem quaternisierten Stickstoffatom oder zumindest einer Amingruppe mit einer positiven Ladung im pH-Bereich zwischen 2 und 11 oder für -COOH oder -COOR⁵ steht, wobei R⁵ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
2. Verfahren zur Gewinnung von Metall aus metallhaltigen Materialien, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:
- (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls gemahlten metallhaltigen Materials,
- (b) Bereitstellen einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 und
- (c) Inkontaktbringen des metallhaltigen Materials mit der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei eine mit Metall angereicherte Mutterlauge erhalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zur Gewinnung von Kupfer dient.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass aus der erhaltenen wässrigen Mutterlauge das Kupfer durch Extraktion mit einem organisch löslichen Komplexbildner in eine organische Phase überführt wird, im Anschluss das Kupfer aus der organischen Lösung durch Schwefelsäure in eine wässrige Phase überführt und hieraus auf elektrochemischem Weg gewonnen wird.
5. Verwendung von Tensiden, welche in einer 2%igen wässrigen H₂SO₄-Lösung bei 23 °C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde um mindestens 10° führen, zur Gewinnung von Metallen aus metallhaltigen Materialien, wobei die Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus
- der Gruppe der nichtionischen Tenside, wobei die nichtionischen Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholalkoxylaten, Alkylpolyglucosiden, N-Alkylpolyglucosiden, N-Alkylglucamiden, Fettsäurealkoxylaten, Fettsäurepolyglykolestern, Fettsäureaminalkoxylaten, Fettsäureamidalkoxylaten, Fettsäurealkanolamidalkoxylaten, N-Alkoxypolyhydroxyfettsäureamiden, N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamiden, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, Polyisobutenalkoxylaten,

Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivaten, Fettsäureglyceriden, Sorbitanestern, Polyhydroxyfettsäurederivaten, Polyalkoxyfettsäurederivaten und Bisglyceriden;

- 5 - der Gruppe der anionischen Tenside, wobei die anionischen Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Fettalkoholsulfaten, sulfatierten alkoxylierten Alkoholen, Alkansulfonaten, N-Acylsarkosinaten, Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten und -disulfonaten, Alkylestersulfonaten, sulfonierten Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonaten, Fettsäureglycerinestersulfonaten, Alkylphenolpolyglykoethersulfaten, Paraffinsulfonaten, Alkylphosphaten, Acylisothionaten, Acyltauraten, Acylmethyltauraten, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbster oder Halbamide, Alkylsulfonbernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfonbernsteinsäuren, sulfatierte Alkylpolyglycosiden, Alkylpolyglykolcarboxylaten und Hydroxyalkylsarkosinaten;
- 10 - der Gruppe der kationischen Tenside, wobei die kationischen Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Tetraalkylammoniumsalze, Imidazoliniumsalze und Aminoxiden und
- 15 - der Gruppe der amphoteren Tenside, wobei die amphoteren Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Tensiden, enthaltend Carbonsäuren sowie weiterhin mindestens eine ethylenisch ungesättigte Monomereinheit der allgemeinen Formel (XII)
- 20



- 25 in der R^1 bis R^4 unabhängig voneinander für -H, -CH₃, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH₂, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert, eine heteroatomare Gruppe
- 30 mit mindestens einer positiv geladenen Gruppe, einem quaternisierten Stickstoffatom oder zumindest einer Amingruppe mit einer positiven Ladung im pH-Bereich zwischen 2 und 11 oder für -COOH oder -COOR⁵ steht, wobei R⁵ ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
- 35

"as enclosed to IPRP"

We claim:-

- 5 1. An aqueous composition which comprises sulfuric acid and at least one
surfactant, wherein the surfactant, in a concentration of from 0.1 to 0.3% by
weight in a 2% strength aqueous H_2SO_4 solution, at 23°C, leads to a reduction in
the contact angle on glass after 1 second by at least 10°, wherein the composition
has a contact angle on glass of less than 40°, and the surfactant is
- 10
- a) a nonionic surfactant selected from the group consisting of alcohol
alkoxylates, alkylpolyglucosides, N-alkylpolyglucosides, N-
alkylglucamides, fatty acid alkoxylates, fatty acid polyglycol esters, fatty
acid amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, fatty acid
15 alkanolamide alkoxylates, N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides, N-
aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, block copolymers of ethylene oxide,
propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene alkoxylates,
polyisobutene/maleic anhydride derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan
esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid derivatives
20 and bisglycerides,
- b) an anionic surfactant selected from the group consisting of fatty alcohol
sulfates, sulfated alkoxylated alcohols, alkanesulfonates, N-acyl
sarcosinates, alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates and olefin
25 disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated carboxylic acids,
alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenyl
polyglycol ether sulfates, paraffinsulfonates, alkyl phosphates, acyl
isothionates, acyl taurates, acylmethyl taurates, alkylsuccinic acids,
alkenylsuccinic acids or the monoesters or monoamides thereof,
30 alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of
sulfosuccinic acids, sulfated alkylpolyglycosides, alkylpolyglycol
carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates,
- c) a cationic surfactant selected from the group consisting of
35 tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides, or

144

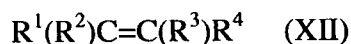
- d) an amphoteric surfactant selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the general formula (XII)



10 where R^1 to R^4 , independently of one another, are -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl radical having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl radicals as defined above and substituted by -NH₂, -OH or -COOH, a heteroatomic group having at least one positively charged group, a quaternized nitrogen atom or at least one amino group having a positive charge in the pH range from 2 to 11, or is -COOH or -COOR⁵, where R⁵ is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 12 carbon atoms.

2. A process for extracting metal from metal-containing materials, comprising the following process steps:
- 20 (a) provision of an optionally milled metal-containing material,
- (b) provision of a composition according to claim 1, and
- 25 (c) bringing of the metal-containing material into contact with the composition according to claim 1, a mother liquor enriched with metal being obtained.
3. The process according to claim 2, which serves for the extracting of copper.
- 30 4. The process according to claim 2 or 3, wherein the copper is transferred from the resulting aqueous mother liquor into an organic phase by extraction with a complexing agent soluble in an organic medium, and the copper is then transferred from the organic solution by means of sulfuric acid into an aqueous phase and is obtained therefrom by an electrochemical method.
- 35 5. The use of surfactants which, in a 2% strength aqueous H₂SO₄ solution, at 23°C, lead to a reduction in the contact angle on glass after 1 second by at least 10° for extracting metals from metal-containing materials, the surfactants being selected from the group consisting of

- 5 - the group of the nonionic surfactants, the nonionic surfactants being selected from the group consisting of alcohol alkoxylates, alkylphenol alkoxylates, alkylpolyglucosides, N-alkylpolyglucosides, N-alkylglucamides, fatty acid alkoxylates, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates, fatty acid alkanolamide alkoxylates, N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides, N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide, polyisobutene alkoxylates, polyisobutene/maleic anhydride derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid derivatives and bisglycerides;
- 10 - the group of the anionic surfactants, the anionic surfactants being selected from the group consisting of fatty alcohol sulfates, sulfated alkoxylated alcohols, alkanesulfonates, N-acyl sarcosinates, alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates and olefin disulfonates, alkyl ester sulfonates, sulfonated polycarboxylic acids, alkylglyceryl sulfonates, fatty acid glyceryl ester sulfonates, alkylphenol polyglycol ether sulfates, paraffinsulfonates, alkyl phosphates, acyl isothionates, acyl taurates, acylmethyl taurates, alkylsuccinic acids, alkenylsuccinic acids or the monoethers or monoamides thereof, alkylsulfosuccinic acids or the amides thereof, mono- and diesters of sulfosuccinic acids, sulfated alkylpolyglycosides, alkylpolyglycol carboxylates and hydroxyalkyl sarcosinates;
- 15 - the group of the cationic surfactants, the cationic surfactants being selected from the group consisting of tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides;
- 20 - the group of the amphoteric surfactants, the amphoteric surfactants being selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the formula (XII)
- 25 - the group of the amphoteric surfactants, the amphoteric surfactants being selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the formula (XII)
- 30 - the group of the amphoteric surfactants, the amphoteric surfactants being selected from the group consisting of surfactants comprising carboxylic acids and furthermore at least one ethylenically unsaturated monomer unit of the formula (XII)



35 where R^1 to R^4 , independently of one another, are -H, -CH₃, a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 2 to 12 carbon atoms, a straight-chain or branched, mono- or polyunsaturated alkenyl radical having 2 to 12 carbon atoms, alkyl or alkenyl radicals as defined above

146

5

and substituted by -NH_2 , -OH or -COOH , a heteroatomic group having at least one positively charged group, a quaternized nitrogen atom or at least one amino group having a positive charge in the pH range from 2 to 11, or is -COOH or -COOR^5 , where R^5 is a saturated or unsaturated, straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 12 carbon atoms.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS
PARA REALIZAR EL EXAMEN DE
PATENTABILIDAD

"Tal como se incluyeron en el IPRP"

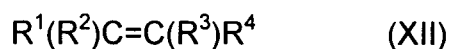
Reivindicaciones:

- 5 1. Una composición acuosa que comprende ácido sulfúrico y al menos un
tensoactivo, en donde el tensioactivo, en una concentración desde 0.1 a
0.3% en peso en una solución de H_2SO_4 acuosa con concentración al 2%, a
23°C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio
después de un segundo en al menos 10°, en donde la composición tiene un
10 ángulo de contacto sobre vidrio de menos de 40°, y el tensioactivo es
- a) un tensioactivo no iónico seleccionado del grupo que consiste de
alcohol alcoxilatos, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-
alquilglucamidas, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de
15 ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de
amida de ácido graso, alcanolamida alcoxilatos de de ácido graso,
amidas de N-alcoxipolihidroxi-ácido graso, amidas de N-
ariloxipolihidroxi-ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de
etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de
20 poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/anhídrido maléico,
glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de
polihidroxi-ácido graso, derivados de polialcoxi-ácido graso y
bisglicéridos;
- 25 b) un tensioactivo aniónico seleccionado del grupo que consiste de
sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados,
alcanosulfonatos, N-acil sarcosinatos, alquilbencenosulfonatos,

Reivindicaciones mod.

sulfonatos de olefina y disulfonatos de olefina, alquil éster sulfonatos, ácidos carboxílicos sulfonatados, alquilgliceril sulfonatos, gliceril éster sulfonatos de ácido graso, alquilfenil poliglicol éter sulfatos, parafinsulfonatos, alquil fosfatos, acil isotionatos, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los monoéteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e hidroxialquil sarcosinatos;

- c) un tensoactivo catiónico seleccionado del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina o
- d) un tensoactivo anfotérico seleccionado del grupo que consiste de tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos y adicionalmente al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula (XII)



donde R^1 a R^4 , independientemente uno del otro, son $-H$, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, los radicales alquilo o alquenilo como se definieron anteriormente y sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$, un grupo heteroatómico que tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo

amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o es $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}^5$, donde R^5 es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

5

2. Un proceso para extraer metal proveniente de materiales que contienen metal, que comprende las siguientes etapas de proceso:

10

- (a) suministro de un material que contiene metal opcionalmente molido,
- (b) suministro de una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y
- (c) llevar el material que contiene metal a contacto con la composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, siendo obtenido un licor madre enriquecido con metal.

15

3. El proceso de acuerdo a la reivindicación 2, que sirve para extraer cobre.

20

4. El proceso de acuerdo a la reivindicación 2 o 3, en donde el cobre se transfiere desde el licor madre acuoso resultante a una fase orgánica mediante la extracción con un agente complejante soluble en un medio orgánico, y el cobre es luego transferido desde la solución orgánica por medio de ácido sulfúrico en una fase acuosa y se obtiene de éste mediante un método electroquímico.

25

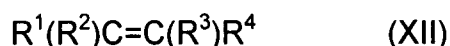
5. El uso de tensoactivos los cuales, en una solución de H_2SO_4 acuosa con concentración al 2%, a 23°C , conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo de al menos 10° para extraer

metales provenientes de materiales que contienen metal, siendo el tensoactivo seleccionado del grupo que consiste de

- el grupo de tensoactivos no iónicos, los tensoactivos no iónicos
5 siendo seleccionados del grupo que consiste de alcohol alcoxilatos, alquilfenol alcoxilatos, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidas, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcanolamida alcoxilatos de ácido graso,
10 amidas de N-alcoxipolihiproxi-ácido graso, amidas de N-ariloxipolihiproxi-ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, poliisobuteno alcoxilatos, derivados de poliisobuteno/anhídrido maléico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de polihidroxi-ácido
15 graso, derivados de polialcoxi-ácido graso y bisglicéridos;
- el grupo de tensoactivos aniónicos, siendo los tensoactivos aniónicos seleccionados del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanosulfonatos, N-acil
20 sarcosinatos, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de olefina y disulfonatos de olefina, alquil éster sulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonatados, alquilgliceril sulfonatos, gliceril éster sulfonatos de ácido graso, alquilfenol poliglicol éter sulfatos, parafinsulfonatos, alquil fosfatos, acil isotionatos, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos
25 alquilsuccínicos, ácidos alquensuccínicos o los monoéteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos,

alquilpoliglicósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e hidroxialquil sarcosinatos;

- El grupo de tensoactivos catiónicos, siendo los tensoactivos catiónicos seleccionados del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina;
- El grupo de tensoactivos anfotéricos, siendo los tensoactivos anfotéricos seleccionados del grupo que consiste de tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos y adicionalmente al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula (XII)



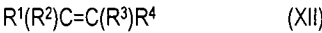
donde R^1 a R^4 , independientemente uno del otro, son $-H$, $-CH_3$, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificado que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, los radicales alquilo o alquenilo como se definieron anteriormente y sustituidos por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$, un grupo heteroatómico que tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o es $-COOH$ o $-COOR^5$, donde R^5 es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C22B 15/00	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BASF AKTIENGESSELLSCHAFT	
(30) Prioridad	(31) Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	102004063500.5	24/12/04	DE
		(72) Inventor(es) HANS PETER SEELMANN-EGGEBERT Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 24/07/2007		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 06/07/ 2006
	Fecha de presentación de la solicitud: 23/12/2005		N° publicación: WO 2006/069760 A1
	No. de solicitud PCT/EP2005/014004		
(54) Titulo: USO DE TENSOACTIVOS EN EXTRACCION DE METAL			

REIVINDICACIONES:

1. Una composición acuosa que comprende ácido sulfúrico y al menos un tensoactivo, en donde el tensoactivo, en una concentración desde 0.1 a 0.3% en peso en una solución de H₂SO₄ acuosa con concentración al 2%, a 23°C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de un segundo en al menos 10°, en donde la composición tiene un ángulo de contacto sobre vidrio de menos de 40°, y el tensoactivo es
- a) un tensoactivo no iónico seleccionado del grupo que consiste de alcohol alcoxilatos, alquilpoliglucósidos, N-alquilpoliglucósidos, N-alquilglucamidas, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de ácido graso, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcanolamida alcoxilatos de de ácido graso, amidas de N-alcoxipolihipdroxi-ácido graso, amidas de N-ariloxipolihipdroxi-ácido graso, copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de poliisobuteno/anhidrido maléico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de polihidroxi-ácido graso, derivados de polialcoxi-ácido graso y bisglicéridos;
 - b) un tensoactivo aniónico seleccionado del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanosulfonatos, N-acil sarcosinatos, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos de olefina y disulfonatos de olefina, alquil éster sulfonatos, ácidos carboxílicos sulfonatados, alquilgliceril sulfonatos, gliceril éster sulfonatos de ácido graso, alquilfenil poliglicol éter sulfatos, parafinsulfonatos, alquil fosfatos, acil isotionatos, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o los monoéteres o monoamidas de éstos, ácidos alquilsulfosuccínicos o las amidas de éstos, mono y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, alquilpoliglucósidos sulfatados, alquilpoliglicol carboxilatos e hidroxialquil sarcosinatos;
 - c) un tensoactivo catiónico seleccionado del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos de amina o
 - d) un tensoactivo anfotérico seleccionado del grupo que consiste de tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos y

adicionalmente al menos una unidad de monómero etilénicamente insaturada de la fórmula (XII)



donde R¹ a R⁴, independientemente uno del otro, son -H, -CH₃, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono o poliinsaturado de cadena recta o ramificada, que tiene 2 a 12 átomos de carbono, los radicales alquilo o alquenilo como se definieron anteriormente y sustituidos por -NH₂, -OH o -COOH, un grupo heteroatómico que tiene al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternarizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o es -COOH o -COOR⁵, donde R⁵ es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

2. Un proceso para extraer metal proveniente de materiales que contienen metal, que comprende las siguientes etapas de proceso:
- (a) suministro de un material que contiene metal opcionalmente molido,
 - (b) suministro de una composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y
 - (c) llevar el material que contiene metal a contacto con la composición de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, siendo obtenido un licor madre enriquecido con metal.