

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-063508- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:53:32 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 149**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

24/8/2007

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. **Arturo BERAISTAIN**
Mariscal Miller 2606 Lince,
Lima,
Perú2. **Günter OETTER**
Hans-von-marees strasse 21,
67227 Frankenthal,
Alemania4. **Cesar OSTOS RIOS**
Calle 25 Nr. 210 Dpto 101,
Urbanización Castilla,
San Borja, Lima,
Perú

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/013909Fecha: 22 de diciembre de 2005Publicación Internacional No. WO2006/069738 A1Fecha: 6 de julio de 2006

6

Título (54)**USO DE TENSOACTIVOS NO IÓNICOS EN EXTRACCION DE METAL**

7

Clasificación Internacional (51) C22B 11/08

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

DE
DE

(32) Fecha

24 de diciembre de 2004
28 de febrero de 2005

(31) Número de Solicitud

10 2004 063 501.3
10 2005 009 574.7

9

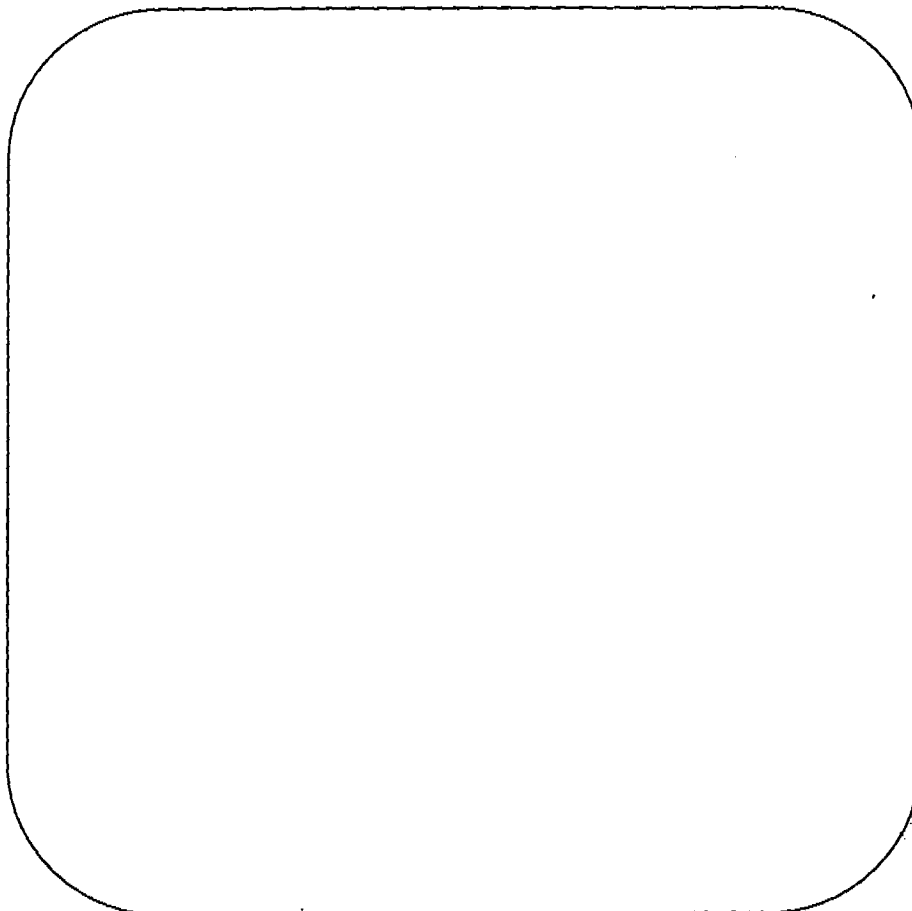
Comprobante de pago No.: 07 46,926**Fecha: 12 de junio de 2007**

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

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° 72-35, 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]
 Firma
 ppa. Welzel

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

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)
BASF Aktiengesellschaft
 wohnhaft in **Ludwigshafen, República 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° 72-35, 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 Beamten, oder Kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittelst 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, beendeten, einer oder anderen, ordnungsgemäss 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 ergreifen, 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**

[Firma]
 Unterschrift
 ppa. Richters

08 JUN 2007

JUAN MANUEL NOTARIO PUBLICO

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
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Justizrat Dr. Kohler

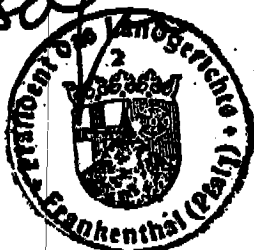
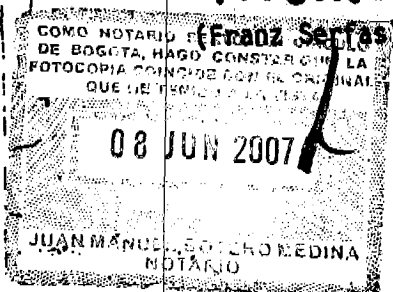
Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

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



Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM

LUZ ARRIAGA DE ARRIAGA
17.03.89
Botschaft No. 559



55



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

Por \$43.64 de Ley E. F. N. N.



Nº - 0077

Marta N. de Stand
Mertha Niño de Stand
Cónsul General de Colombia

77

LEA LAS INSTRUCCIONES
REQUIEREN QUE TODOS LOS

DEBEN ESTAR VIGENTES
CON ALGUN VALOR

SA CERO (0)

881051599954

B C C 16
SUCURSAL CORPORATIVA

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

1 Administración de Impuestos de:		Código	2 Teléfono
BOGOTA		03	2120100
3 Documento de identificación (marque X)		4 Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres).	
C.C. ó T.I. ☐ NIT. ☒ No.	D.V. ☐	CAVELIER ABOGADOS	
860041367	3		
5 Documento de identificación (marque X)		6 Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres).	
C.C. ó T.I. ☒ NIT. ☐ No.	D.V. ☐	FORERO ROCHA JAIME	
19'301.629			
7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)	Municipio	Departamento	8 Número documental
Cra. 4a. No. 72-35	BOGOTA	CUNDINAMARCA	1
9 Relación al (os) titular (es) del documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la operación.			
TIMBRE TRADUCCIÓN OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989			
PAGO DERECHOS TRADUCCIÓN DE UN PODER			
COLO 0361-52-218-8			

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

Responsable del pago
Nombre
C.C. No.

19301629

PAGO EN BANCOS	VP
CURVA VALORES	VS
	IM
	TP

1-037

DEM-31-V-88

CONTRIBUYENTE

CON PAGO

COPIA DEL TITULO DE PROPIEDAD DE BOGOTA, MARCA CONSTA EN LA FOTOCOPIA CONFORME CON EL ORIGINAL QUE SE ENVIÓ A LA AGENCIA

08 JUN 2007

JUAN MANUEL FORERO MEDINA
NOTARIO

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

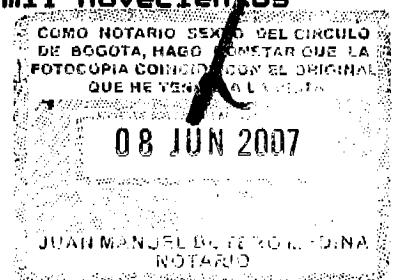
Notario de Ludwigshafen

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



70

El Presidente del Tribunal Regional

Fdo.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

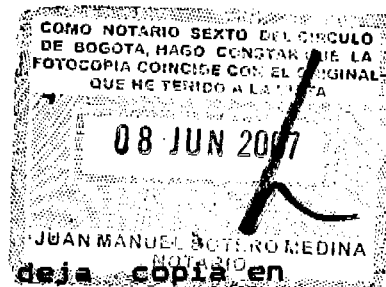
Nota: Derrechos 20,-- DM

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

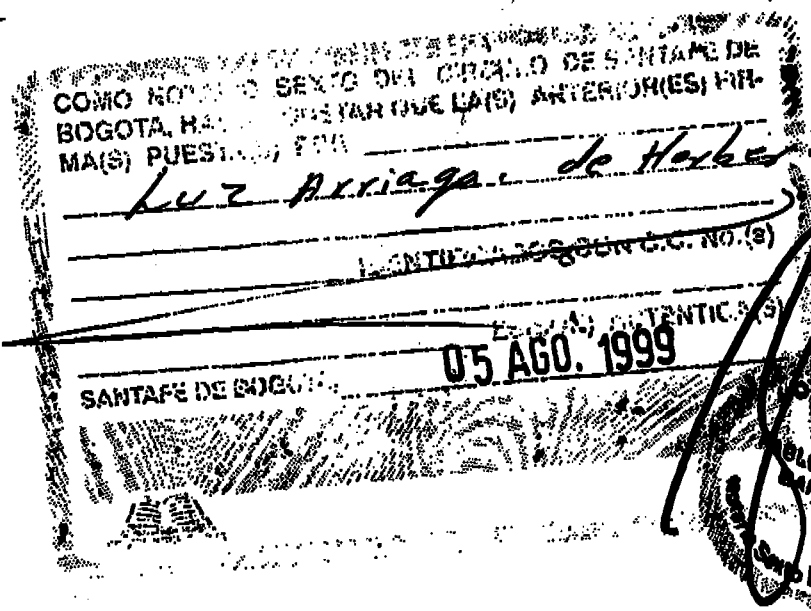
ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989



LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Escripción No. 599 Minjusticia

Luz Arriaga de Herben



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCUITO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

08 JUN 2007

JUAN MARCELO GARCIA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá 28 ABR 1985 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.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

División Consular

Encargado

RECEIVED

RECEIVED

RECEIVED

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª, No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL CAVE

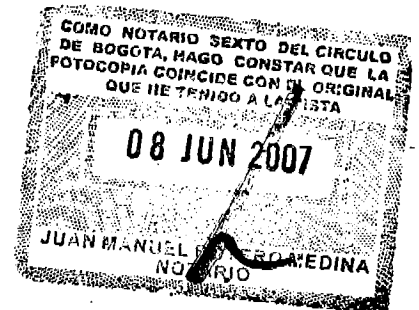
TELEFONO (57) (1) 2120100

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, atestadamente 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, comparecio, el Doctor EMILIO + GARCIA

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 429.918
expedida en VAQUERIA y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigida a: P.D. MURRAY CHACON
y declaró que la firma que aparece en el 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)

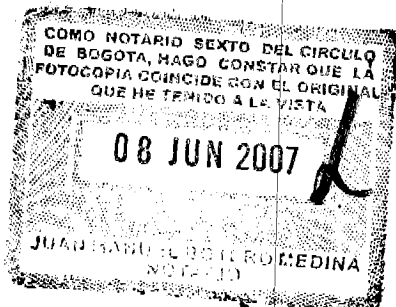
Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá, comparecio, el Doctor GARCIA

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2872924
expedida en VAQUERIA y la tarjeta profesional
número 637 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nueva Creación
y declaró que la firma que aparece en el es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

Santafé de Bogotá, D. C. 01 OCT. 1993

AUTORIZO LA ANTERIOR



BO110952 PC
PF56214/Wei
22.9.06
12

(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 2006/069738 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C22B 11/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/013909

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Dezember 2005 (22.12.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 063 501.3
24. Dezember 2004 (24.12.2004) DE
10 2005 009 574.7
28. Februar 2005 (28.02.2005) 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 Lim-
burgerhof (DE). OETTER, Günter [DE/DE]; Hans-von-
marees-str. 21, 67227 Frankenthal (DE). BERASTAIN,
Arturo [PE/PE]; Mariscal Miller 2606 Lince, Lima (PE).
OSTOS RIOS, Cesar [PE/PE]; Calle 25 Nr. 210 Dpto 101
- Urb Castilla, San Borja, Lima (PE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AF, AG, AI.,
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, SI, 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 NON-IONIC SURFACTANTS IN THE PRODUCTION OF METALS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON NICHTIONISCHEN TENSIDEN BEI DER METALLGEWINNUNG

(57) Abstract: The invention relates to a composition for cyanide lixiviation, comprising at least one non-ionic surfactant, and to a method for the production of metals using the above-mentioned composition.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden eine Zusammensetzung zur Cyanidlaugerei, welche mindestens ein nichtionisches Tensid umfasst sowie ein Verfahren zur Gewinnung von Metallen, insbesondere Gold, Silber und Platin unter Verwendung der zuvor erwähnten Zusammensetzung.

WO 2006/069738 A1

As originally filed

Use of nonionic surfactants in metal extraction

5 Description

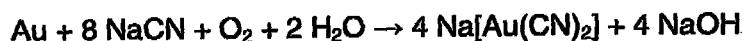
The present invention relates to an aqueous cyanide-containing composition which comprises at least one nonionic surfactant, and to a process for extracting metals, in particular gold and/or silver, from materials or minerals which comprise the corresponding metal with the aid of this aqueous cyanide-containing composition.

Gold is among the rarest elements in our world. Thus, for example, the proportion of gold in the solid Earth's crust is about 4 mg/t (4 ppb). Gold is also present in quartz rock in the form of lodes, veins, etc. Here, the gold is often accompanied by pyrites, arsenopyrite, copper ores and silver ores. Most gold occurs in elemental form, although most gold particles are macroscopically small. Gold is generally alloyed with silver but may also comprise copper, platinum and further metals as impurities. Some gold minerals are also found in nature. These are in particular tellurides, for example calaverite (AuTe_2), sylvanite (AgAuTe_4) and nagyagite [$\text{AuTe}_2 \cdot 6 \text{Pb}(\text{S}, \text{Te})$].

Gold extraction is effected only rarely by gold washing. Today, substantially two industrial processes play an important role. For this purpose, gold-containing material is first extracted industrially by mining the ore, and the extracted gold-containing ore is subjected to *amalgamation* or *cyanide leaching*.

In *amalgamation*, the gold-containing rock is crushed in mills and mixed with water and mercury. The gold forms with the mercury an alloy (amalgam) from which the mercury can be distilled off by distillation at 600°C . As a result of the process, about two thirds of the gold can be extracted from the rock.

In *cyanide leaching*, which is described, for example, in Ullmann's Encyclopedia, 6th Edition, 2000, Volume 4.2 (electronic version) or in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 11, pages 972 to 992, and Vol. 21, pages 1 to 15, a sodium or potassium cyanide solution is added to the finely milled rock while supplying atmospheric oxygen and, if appropriate, in the presence of lime. The gold forms a complex cyanide compound according to the following equation:

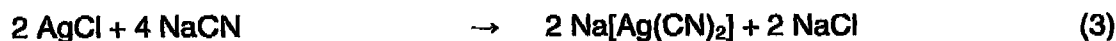
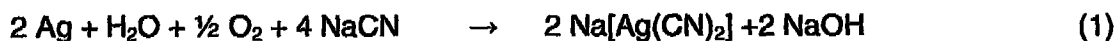


14
14

The pure gold can be recovered from the complex cyanide compound by reduction (for example using zinc turnings). The gold settles as a sponge on the bottom during this reduction. The precipitate is filtered, dried and roasted, then melted with the aid of a flux, such as borax, and cast into ingots. Alternative recovery processes are the selective adsorption onto active carbon (e.g. carbon in pulp process - CIP) or ion exchangers (e.g. resin in pulp process - RIP) with subsequent desorption using concentrated cyanide solution or zinc cyanate in the case of ion exchangers. The gold ions can be reduced from the cyanide complexes electrolytically or by adding zinc powder. The cyanide leaching is preferably carried out as heap leaching. Rocks are formed into heaps of in general from 100 000 to 500 000 t and then sprayed from above with the cyanide liquor so that the cyanide liquor can percolate or trickle through the rock. The mother liquor enriched with gold collects at the bottom of the heap.

The process most frequently carried out in practice is *cyanide leaching*, which utilizes the good complexing properties of cyanide ions for dissolving metallic gold and separating gold ions from their natural chemical partners in the ore.

Silver, too, is preferably extracted by the process of cyanide leaching, often together with gold. The material comminuted to a fine sludge is leached with 0.1 to 0.2% strength sodium cyanide solution with thorough ventilation, both metallic silver and silver sulfide and silver chloride going into solution as dicyanoargentate (I):



Since the reaction (2) leads to an equilibrium, the sodium sulfide Na_2S formed in the leaching of sulfidic silver ores must be oxidized by blowing in air ($2 \text{ S}^{2-} + 2 \text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{ OH}^-$) or precipitated by adding lead salt ($\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS}$) and thus removed from the equilibrium. The (nobler) silver is precipitated from the resulting clear liquors by introducing (less noble) zinc or aluminum dust ($2 \text{ Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2 \text{ Ag}$), the slurry is then filtered through filter presses and the press cake thus obtained is melted.

However, the large amounts of cyanide salts which are required for separating the metal from the metal-containing materials are disadvantageous in the cyanide leaching. Thus, for example for extracting gold or silver, up to 300 g of cyanide per metric ton of material are required, depending on the gold- or silver-containing material, it still not

15
15

being possible to dissolve the gold or silver completely out of the starting material even when large amounts of cyanide salts are used. Usually, only from 60 to 90% of the gold or silver present are removed from the original material.

5 Owing to the high toxic effect of cyanide salts, such large amounts are moreover ecologically unsafe.

10 Furthermore, cyanide leaching, which is frequently carried out as heap leaching, requires a considerable amount of time. Thus, the time which is required for a conventional leaching process is from 30 to 90 days, depending on the starting material.

15 In the prior art, the addition of surfactants to the cyanide liquor is recommended for improving the effectiveness of the cyanide leaching, with the result that the required amount of cyanide and the required duration of the cyanide leaching can be decreased and the achievable yield of gold or silver can be increased.

20 Thus, US 5,827,348 describes the use of fluoroaliphatic surfactants for cyanide leaching, a cyanide-containing liquor which, owing to the addition of surfactant, has a surface tension of less than 40 Dyn/cm being used.

ZA 8800823 A describes the use of sodium dioctylsulfosuccinates, ethoxylated alkylphenols and fatty acids as assistants in gold extraction.

25 ZA 9109627 A describes the use of endcapped alkyl ether ethoxylates as assistants in cyanide leaching for extraction of gold.

30 US 4,929,274 describes a process for heap leaching, in which a surfactant is used in the cyanide-containing liquor. The surfactant comprises ethoxylated fatty esters, alkylsulfosuccinates or fatty alcohols.

US 2003/0192403 A1 also describes the use of surfactants as extraction assistants in gold extraction. The surfactants used are ethoxylated aliphatic alcohols.

35 In spite of the use of surfactants during the cyanide leaching, the metal yields, for example of gold or silver, based on the starting material used, are still unsatisfactory. The required duration of leaching is also worthy of improvement. Moreover, there is still a need to reduce the required amounts of cyanide salts in the leaching solutions.

16
16

The described processes for use of the surfactants are used industrially only to a small extent since the working-up of the metal-containing cyanide liquor is complicated by the use of the surfactants.

- 5 It is therefore the object to provide a composition and a process which preferably make it possible to increase the yields of metal, in particular of gold and/or silver, based on the starting material used. Moreover, the composition or the process should preferably lead to a reduction in the required duration of leaching and the amount of cyanide required for leaching. Furthermore, the working-up of the cyanide liquor must not be
10 adversely affected by the surface-active agent present therein.

The object is achieved by an aqueous cyanide-containing composition which comprises at least one nonionic surfactant.

- 15 In the composition, the nonionic surfactant, 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 a pH of from 9.8 to 10.2 with NaOH, at 23°C, leads 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 20°, in particular at least 30°, especially at least 40°.

In a preferred embodiment of the present invention, the resulting aqueous cyanide-containing composition comprising the nonionic surfactant has a contact angle on glass of less than 40°, particularly preferably less than 20°, in particular less than 10°.

25

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 specification 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%

30

17
17

Other properties of the glass are as follows:

Mean coefficient of expansion (20 – 300°)	90.6 x 10 ⁻⁷ /C°
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%

Light transmittance:

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

Refractive index

At λ = 546.07 nm	1.5171
Impermeability	2.479

15

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 aqueous solution used for determining the contact angle is free of cyanides.

20

In the composition according to the invention, a nonionic surfactant is used. The nonionic surfactant is preferably chosen so that, under the alkaline conditions of the metal leaching, in particular of gold and/or silver, with a pH of, preferably, from 8 to 13, particularly preferably from 9 to 12, in particular from 9 to 11, it leads to an increase in the metal extraction and, if appropriate, a reduction in the duration of leaching.

25

In a particularly preferred embodiment, the nonionic surfactant used is biodegradable, in particular readily biodegradable.

30

The nonionic surfactant is preferably 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

35

B04/0932PC

alkoxylates, polyisobutene/maleic anhydride derivatives, fatty acid glycerides, sorbitan esters, polyhydroxy-fatty acid derivatives, polyalkoxy-fatty acid derivatives and bisglycerides.

5 Suitable nonionic surfactants are in particular:

- 10 - alkoxyated C₄- to C₂₂-alcohols, such as fatty alcohol alkoxyates or oxo alcohol alkoxyates. These may be alkoxyated with ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide. Surfactants which may be used here are all alkoxyated 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. 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;
- 15 - alkylphenol alkoxyates, such as alkylphenol ethoxyates having C₆- to C₁₄-alkyl chains and from 5 to 30 alkylene oxide units;
- 20 - 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 alkanates, including in alkoxyated form;
- 25 - N-alkylglucamides, fatty acid alkoxyates, fatty acid amine alkoxyates, fatty acid amide alkoxyates, fatty acid alkanolamide alkoxyates, alkoxyated, 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.

30

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 alkoxyation products which were obtained by reaction of alkanols with alkylene oxides in the presence of alkoxylation catalysts or are mixtures of alkoxyation 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 polypropylene oxide block to the initiator alcohol, as described in DE-A 102 43 365, for

40

B04/0932PC

example, being preferred in particular because of their low residual alcohol content and their good biodegradability.

A preferred class of suitable nonionic surfactants comprises the alcohol alkoxylates of the general formula (I)



where

10

R^1 is at least singly branched C_{4-22} -alkyl or -alkylphenol,

R^2 is C_{3-4} -alkyl

R^5 is C_{1-4} -alkyl

R^6 is methyl or ethyl

15

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

r has a mean value of from 0 to 50

s has a mean value of from 0 to 50,

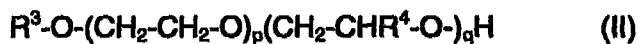
m being at least 0.5 if R^6 is methyl or ethyl or r has the value 0.

20

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.

25

Alcohol alkoxylates of the general formula (II)



30 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

35

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.

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.

5

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

10

In the alcohol alkoxylates of the general formula (II), n preferably has a mean value of from 4 to 15, particularly preferably from 6 to 12, in particular from 7 to 10.

15

m preferably has a mean value of from 0.5 to 4, particularly preferably from 0.5 to 2, in particular from 1 to 2. The expression "mean value" relates to industrial products in which different numbers of alkylene oxide units may be present in the individual molecules. It describes the proportion of corresponding alkylene oxide units present on average in industrial products. A value of 0.5 therefore means that on average every second molecule carries a corresponding unit. According to a preferred embodiment of the invention, the lower limit 1 replaces the lower limit of 0.5 for the indices n, m, p and q.

20

r is preferably 0. s is preferably 0.

25

The radical R^1 is preferably a C_{8-15} -alkyl, particularly preferably C_{8-13} -alkyl, in particular C_{8-12} -alkyl radical, which is at least singly branched. A plurality of branches may also be present.

R^5 is preferably methyl or ethyl, in particular methyl.

R^6 is preferably ethyl.

30

Compounds having straight-chain and having branched alcohol radicals R^1 are present in the mixtures. This is the case, for example, with oxo alcohols which have a proportion of linear and a proportion of branched alcohol chains. For example, a $C_{13/15}$ -oxo alcohol frequently has about 60% by weight of completely linear alcohol chains but in addition about 40% by weight of α -methyl-branched and C_{22} -branched alcohol chains.

35

40

In the alcohol alkoxylates of the general formula (II), R^3 is preferably a branched or straight-chain C_{8-15} -alkyl radical, particularly preferably a branched or straight-chain C_{8-13} -alkyl radical and in particular a branched or straight-chain C_{8-12} -alkyl radical. R^4 is preferably propyl, in particular n-propyl. p preferably has a mean value of from 4 to 15,

B04/0932PC

21/21

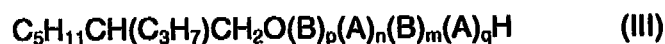
particularly preferably a mean value of from 6 to 12 and in particular a mean value of from 7 to 10. q preferably has a mean value of from 0.5 to 4, particularly preferably from 0.5 to 2, in particular from 1 to 2.

- 5 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.

10 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.

15 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 alkoxylation is preferably carried out in the presence of alkoxylation catalysts. In particular, basic
20 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.

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



30 where

A is ethyleneoxy

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

35

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

p is a number from 0 to 10

n is a number greater than 0 to 20

40 m is a number greater than 0 to 20

B04/0932PC

2722

q is a number greater than 0 to 10
p + n + m + q is at least 1,

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

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 $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$

10 being present in the mixture.

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.

25 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.

30 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.

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

40

The alkoxyate mixtures are obtained by alkoxylation of the parent alcohols $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$. 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 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.

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, 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,

- 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 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 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 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, 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

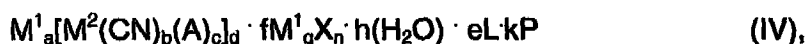
24
24

Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)). Double metal cyanide (DMC) compounds are also suitable as the catalyst.

5 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 cyanide compounds of the general formula (IV):

10



where

- 15 - 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+} ,
- 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+} ,
- 20 - A and X, independently of one another, are an anion selected from the group consisting of halide, hydroxide, sulfate, carbonate, cyanide, thiocyanate, isocyanate, cyanate, carboxylate, oxalate, nitrate, nitrosyl, hydrogen sulfate, phosphate, dihydrogen phosphate, hydrogen phosphate and bicarbonate,
- 25 - L is a water-miscible ligand selected from the group consisting of 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,
- 30 - 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,
- e, the number of ligand molecules, is a fraction or integer greater than 0 or is 0,
- 35 - f and h, independently of one another, are a fraction or integer greater than 0 or are 0.

40 The following may be mentioned as organic additives P: polyether, polyester, polycarbonates, polyalkylene glycol sorbitan ester, polyalkylene glycol glycidyl ether,

25
25

polyacrylamide, poly(acrylamide-co-acrylic acid), polyacrylic acid, poly(acrylamide-co-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, 5 poly(4-vinylphenol), poly(acrylic acid-co-styrene), oxazoline polymers, polyalkyleneimines, maleic acid and maleic anhydride copolymers, hydroxyethylcellulose, polyacetates, ionic surface-active and interface-active compounds, gallic acid or its salts, esters or amides, carboxylic esters of polyhydric alcohols and glycosides.

10

These catalysts may be crystalline or amorphous. Where k is zero, crystalline double metal cyanide compounds are preferred. Where k is greater than zero, crystalline, semicrystalline and substantially amorphous catalysts are preferred.

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

20 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.

25

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 30 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 35 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.

- 5 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.

10

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.

15

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.

- 20 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.

25

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

30

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.

- 35 If an alkylene oxide mixture is used, polyether chains in which the different alkylene 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

40

distribution of alkylene oxide building blocks are obtained.

B04/0932PC

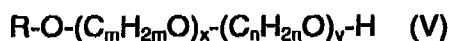
The length of the polyether chains varies randomly within the reaction product about a mean value of the stoichiometric value substantially resulting from the added amount.

5 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
10 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 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.

15 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 ethoxylates, so that, when ethylene
20 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 natural odor which can be very substantially suppressed by the complete alkoxylation.

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

25



may be present, where

R is an isotridecyl radical,

m is the number 2 and at the same time n is the number 3 or 4 or

30 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.

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
35 incorporated by reference in the present invention.

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-
40 butylene, 2-butylene or mixtures thereof can be catalytically trimerized, propylene can

B04/0932PC

be catalytically tetramerized or 2-methyl-1-pentene can be catalytically dimerized. The C_{12} -olefins thus obtainable are then converted into the homologous C_{13} -alcohol, for example by means of CO and H_2 over a suitable catalyst.

- 5 The main amount of the isotridecanol consists of primary C_{13} -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 C_{11} - to C_{14} -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 C_{11} -alcohol (isoundecanol) 2-15% by weight,
 - branched C_{12} -alcohol (isododecanol) 15-35% by weight,

20

 - isotridecanol 55-75% by weight and
 - branched C_{14} -alcohol (isotetradecanol) 1-10% by weight.

25 The " C_{13}/C_{15} -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 C_{13} - and C_{15} -alkanols obtained are linear and have not more than one branch.

30 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 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 alkoxyates are obtained.

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



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



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

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

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.

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.

- 15 Another suitable class of nonionic surfactants comprises endcapped alcohol alkoxylates, in particular of abovementioned alcohol alkoxylates. In a preferred embodiment, they 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.

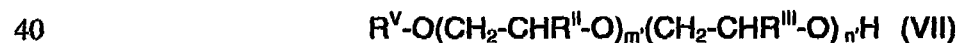
Examples of endcapped alkoxylates are also described in DE-A 37 26 121, the entire disclosure thereof in this context being hereby incorporated by reference in the present invention. In a preferred embodiment, these alcohol alkoxylates have the general structure (VI)



where

- 30 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,
 35 with the proviso that the sum of m' and n' is from 3 to 300.

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



B04/0932PC

29
29

30
30

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

- 5 $(R^{IV}O)_2SO_2$ (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,

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
10 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
15 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, isobutyl or sec-butyl.

R^I and R^V are furthermore, for example, pentyl, isopentyl, sec-pentyl, tert-pentyl, hexyl,
20 2-methylpentyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, isooctyl, nonyl, isononyl, decyl, isodecyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, 3,5,5,7-tetramethylnonyl, isotridecyl, tetradecyl, pentadecyl, 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,
25 4th Edition, Volume 7, pages 215 to 217, and Volume 11, pages 435 and 436). 1353
Preferably used starting materials are polyoxyalkylene derivatives of the formula (VI), where R^V is hydrogen or C_8 - C_{16} -alkyl.

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.

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

If such polyoxyalkylene derivatives of the formula (VII), where R^V is hydrogen, are used
35 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.

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.

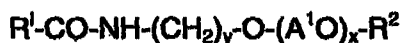
- 5 Another class of nonionic surfactants comprises N-alkylglucamides of the general structures



- 10 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 chlorides of C_{10} - to C_{18} -carboxylic acids.

15

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



20

where

- R^1 is a C_5 - to C_{21} -alkyl or alkenyl radical,
 R^2 is a C_1 - to C_4 -alkyl group,
 25 A^1 is C_2 - to C_4 -alkylene,
 y is the number 2 or 3 and
 x has a value of from 1 to 6.

- Examples of such compounds are the reaction products of n-butyltriglycolamine of the formula $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_3 - \text{C}_4\text{H}_9$ with methyl dodecanoate or the reaction products of
 30 ethyltetraglycolamine of the formula $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_4 - \text{C}_2\text{H}_5$ with a commercial mixture of saturated C_8 - to C_{18} -fatty acid methyl esters.

- Polyhydroxy- or polyalkoxy-fatty acid derivatives, such as polyhydroxy-fatty acid amides, N-alkoxy- or N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides, fatty acid amide
 35 ethoxylates, in particular encapped ones, and fatty acid alkanolamide alkoxyates are furthermore suitable as nonionic surfactants.

32
32

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 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 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 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, phenyl chloride or phenyl bromide.

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 alkoxylated C₄- to C₂₂-alcohols. Alternatively, however, it is also possible to use surfactant mixtures from different classes.

The concentration of nonionic surfactant in the composition according to the invention may vary depending on the leaching conditions, in particular as a function of the material to be leached. The nonionic surfactant is preferably soluble in the aqueous cyanide-containing composition in a concentration which permits a significant increase in the extraction content of gold or silver, a significant reduction in the duration of leaching or a significant reduction in the required amount of cyanide salts in the liquor. The concentration of the nonionic surfactant in the composition according to the invention is therefore preferably from 0.01 to 0.1% by weight, particularly preferably from 0.02 to 0.09% by weight, in particular from 0.025 to 0.75% by weight, especially from 0.03 to 0.07% by weight.

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

33
33

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.

5 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 leaching.

10

Moreover, the composition according to the invention may additionally comprise at least one anionic surfactant and/or at least one cationic surfactant and/or at least one amphoteric surfactant.

15 In a preferred embodiment, the at least one anionic surfactant is 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
20 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.

25

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 alcohol sulfate.

30

Further suitable anionic surfactants are sulfated ethoxylated 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. a fatty alcohol, and then sulfating the alkoxylation product. Ethylene oxide is preferably
35 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 ethylene oxide and butylene oxide or ethylene oxide and propylene oxide and butylene
40 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.

- 5 Further suitable anionic surfactants are alkanesulfonates, such as C₈- to C₂₄-alkanesulfonates, preferably C₁₀- to C₁₈-alkanesulfonates, and soaps, such as, for example, sodium and potassium salts of saturated and/or unsaturated C₈- to C₂₄-carboxylic acids.
- 10 Further suitable anionic surfactants are linear C₈- to C₂₀-alkylbenzenesulfonates ("LAS"), preferably linear C₉- to C₁₃-alkylbenzenesulfonates and C₉- to C₁₃-alkyltoluenesulfonates.

- 15 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
- 20 acids, alkenylsuccinic acids or the monoesters or monoamides thereof, 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.

- 25 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.

- 30 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
- 35 sulfates and alkylbenzenesulfonates.

- In the composition according to the invention, the anionic surfactant may replace up to 99%, preferably up to 60%, particularly preferably up to 30%, in particular up to 10%, of the nonionic surfactant.

40

B04/0932PC

In addition, the composition according to the invention may comprise a cationic surfactant which is selected from the group consisting of tetraalkylammonium salts, imidazolinium salts and amine oxides.

- 5 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.

- 10 In the composition according to the invention, the cationic surfactant may replace up to 99%, preferably up to 60%, particularly preferably up to 30%, in particular up to 10%, of the nonionic surfactant.

- 15 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 (IX)



- 20 where R¹ to R⁴, 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
25 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.

- 30 Examples of the abovementioned monomer units of the formula (I) are diallylamine, methyldiallylamine, tetramethylammonium salts, acrylamidopropyl(trimethyl)ammonium salts (R¹, R² and R³ = H, R⁴ = C(O)NH(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃X⁻), methacrylamidopropyl(trimethyl)ammonium salts (R¹ and R² = H, R³ = CH₃, H, R⁴ = C(O)NH(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃X⁻).

- 35 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
40 units from the group consisting of the ethylenically unsaturated carboxylic acids.

36
36

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

5

In the composition according to the invention, the amphoteric surfactant may replace up to 99%, preferably up to 60%, particularly preferably up to 30%, in particular up to 10%, of the nonionic surfactant.

10 The composition according to the invention has a pH of, preferably, from 8 to 13, particularly preferably from 9 to 12, in particular from 9 to 11. The cyanide content of the composition according to the invention is preferably from 100 to 500 ppm, particularly preferably from 100 to 400 ppm, in particular from 100 to 300 ppm.

15 It is furthermore preferable if the composition according to the invention additionally comprises preferably from 100 to 500 ppm, particularly preferably from 100 to 400 ppm, in particular from 100 to 200 ppm, of lime.

20 In addition, the composition according to the invention may additionally comprise at least one flocculant. Corresponding examples are mentioned in "The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa", The South African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 1, 1987, pages 287 and 288, the entire disclosure of which is hereby incorporated by reference in the present invention. Suitable examples are polyacrylamides and lime.

25 These dispersants can optionally also act as scale inhibitors, because they disperse calcium carbonate CaCO_3 which is formed in the alkaline medium, and thus, e.g. prevent a clogging of jets or the formation of scales in pipes.

Independently thereof, the composition according to the invention can comprise at least one further scale inhibitor. Suitable scale inhibitors are described, e.g. in WO
30 04/055052, where (meth)acrylic acid copolymers are disclosed, which comprise

- a) from 50 to 80% by weight of a poly(meth)acrylic acid basic structure,
- b) from 1 to 40% by weight of at least one unit which is bound to the basic structure and is selected from the group consisting of isobutene units, terelactone units
35 and isopropanol units and
- c) from 5 to 50% by weight of amide units based on aminoalkylsulfonic acids,

the total weight of the units in the sulfone-containing polymer being 100% by weight, and all weights being based on the sulfone-containing polymer.

40

B04/0932PC

37
37

The (meth)acrylic acid copolymers according to WO 04/099092 preferably show a weight average molecular weight of the sulfonic acid containing polymer of from 1.000 to 20.000 g/mol and can be produced preferably by the following process steps:

- 5 1) free-radical polymerization of (meth)acrylic acid in the presence of isopropanol with or without water, with a polymer I resulting, and
 - 2) amidating the polymer I originating from process 1) by reaction with at least one aminoalkanesulfonic acid.
- 10 A further suitable scale inhibitor can be mentioned for example:
- polycarboxylic acid semiamides, which are obtainable by reaction of polymers containing anhydride groups and compounds containing amino groups (according to DE 195 48 318),
 - 15 - silicic acid (according to EP 0 556 162),
 - vinyl lactic acid and/or isopropenyl lactic acid (according to DE 197 195 16),
 - homopolymers of acrylic acid (according to US-A 3 756 257),
 - copolymers from acrylic acid and/or (meth)acrylic acid and vinyl lactic acid and/or isopropenyl lactic acid,
 - 20 - copolymers of styrole and vinyl lactic acid,
 - copolymers of maleic acid and lactic acid,
 - watersoluble and waterdispersible graft polymers, obtainable by radically initiated graft polymerization of
 - I) at least one monoethylenically unsaturated monomer on
 - 25 II) polymers of a molecular weight from 200 to 5.000 of monoethylenically unsaturated dicarboxylic acids or their anhydrides, where 5 to 2.000 parts by weight of I) are used per 100 parts by weight of graft base II) (DE 195 03/546),
 - optionally hydrolyzed polymaleic anhydrides and their salts (according to US-A 30 3,810, 834, GB-A-1 454 657 and EP-A-0 261 589),
 - iminodisuccinates (according to DE 101 02 209),
 - formulations, containing complex forming agents like ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) and/or diethylene-triaminepentaacetic acid (DTPA) (according to US 5,366,016),
 - 35 - phosphonates,
 - polyacrylates,
 - polyasparagic acids or polyasparagic acids modified according to DE 44 34 463,
 - polyasparagic acid imides,

- hydroxamic acid, hydroxamic acid ether and/or hydrazide groups containing polymers (according to DE 44 27 630),
 - optionally hydrolyzed polymers of maleinimide (according to DE 43 42 930),
 - naphthyl aminopolycarboxylates (according to EP 0 538 969),
 - 5 - oxaalkanepolyphosphonic acids (according to EP 330 075),
 - polyhydroxy alkene-amino-bis-methylene phosphonic acids (according to DE 40 16 753),
- and
- 10
- oxidized glucosanes (according to DE 43 30 359).

The above-mentioned documents are incorporated by reference with respect to the respective scale inhibitors.

15

In addition, the composition according to the invention may additionally comprise at least one dispersant, for example selected from the group consisting of salts of naphthalenesulfonic acids, condensates of naphthalenesulfonic acids and formaldehyde, and polycarboxylates. Corresponding dispersants are commercially

20 available, for example, under the trade names Tamol®, Sokalan® and Neka® from BASF AG and under the trade name Solsperse® from Lubrizol.

The present invention furthermore relates to an aqueous cyanide-containing composition comprising a nonionic surfactant which is selected from the group

25 consisting of alcohol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alcohol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkylene oxides selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkylated with at least

30 two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylpolyglucosides; N-alkylpolyglucosides; N-

35 alkylglucamides; 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; bisglycerides and mixtures thereof.

For further features of this second composition according to the invention, in particular with regard to preferred surfactants of the individual surfactant classes, reference is
5 made to the above statements regarding the first composition according to the invention.

The present invention furthermore relates to a process for extracting metals, in particular gold and/or silver, from metal-containing materials.

10 The process according to the invention is then characterized by the following process steps:

- (a) provision of an optionally milled metal-containing material,
- 15 (b) provision of a composition according to the invention and
- (c) bringing of the metal-containing material into contact with the above-described composition according to the invention in the presence of an oxidizing agent, a mother liquor enriched with metal cyanide complexes
20 being obtained.

In a particular embodiment of the present invention, the process steps (a), (b) and (c) are followed by the following process steps (d) and (e):

- 25 (d) separation of the metal complex from the composition and
- (e) reduction of the complexed metal to give the elemental metal.

The process according to the invention is suitable in principle for extracting any metal
30 from a starting material comprising the corresponding metal, provided that the metal forms a substantially soluble compound with the cyanide and can thus be dissolved out of the starting material. In a preferred embodiment of the present invention, the process is suitable for extracting gold, silver and/or platinum. In a particularly preferred
35 embodiment, the process according to the invention is suitable for extracting gold and/or silver. Below, the extraction of the noble metals gold and/or silver is described in more detail. The statements apply in their generality also to all other metals which can be extracted by the process according to the invention.

40 The process according to the invention is preferably carried out by creating a heap of the noble metal-containing material and then spraying it from above with the composition according to the invention. The spraying of the gold-containing material is preferably effected dropwise. After the separation of the gold cyanide complex from the composition, this can be used again for further leaching processes.

40
40

Oxidizing agents used in the process according to the invention are, for example, oxygen, for example in the form of atmospheric oxygen, hydrogen peroxide and other suitable oxidizing agents.

- 5 A mixture which, in addition to other metals or metal compounds, comprises gold in metallic form is preferably used as gold-containing material.

10 In a preferred embodiment of the process according to the invention, the gold-containing material comprises metallic gold, if appropriate as an alloy with silver and/or other noble metals and/or contaminated with impurities of other metals and/or together with metal ores.

The gold-containing material occurs, for example, in pure form or in bound form, for example as ores.

15

The gold-containing material is preferably selected from the group consisting of gold-containing quartz, gold-containing pyrites, sylvanite, (AuAgTe_4) , nagyagite, $(\text{Pb, Au}) (\text{S, Te, Sb})_{1-2}$ and calvaite (krennerite, AuTe_2).

- 20 In a further embodiment of the present invention, the gold-containing material is electronic scrap.

25 The electronic scrap may originate, for example, from circuit boards of electronic assemblies, comminuted semiconductor modules, such as, for example, integrated circuits, from the residues of dry batteries after the pyrolytic treatments thereof or from the residues remaining from mechanical electronic scrap recycling processes.

30 For example, sulfidic silver ores, such as *silver glance (argentite)* Ag_2S , *stromeyerite* CuAgS ($= \text{"CuS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}"$) and silver double sulfides with arsenic sulfide and antimony sulfide, e.g. *fahlore* $(\text{Cu, Ag})_3(\text{Sb, As})\text{S}_3$ ($= \text{"3(Cu, Ag)}_2\text{S} \cdot (\text{Sb, As})_2\text{S}_3"$), *proustite (light red silver ore)* Ag_3AsS_3 ($= \text{"3Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3"$), *pyrargyrite (dark red silver ore)* Ag_3SbS_3 ($= \text{"3Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3"$), *miargyrite* AgSbS_2 ($= \text{"Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3"$) and *horn silver* AgCl (*chlorargyrite*) or AgBr (*bromargyrite*), can be used as silver-containing materials.

- 35 It is preferable if the metal-containing material to be extracted has a specific size. If the individual material particles to be extracted are too large, the yield of leached metal is too low. On the other hand, an excessively small particle size leads to very low flow rates of the composition according to the invention through the metal-containing material. The metal-containing material is therefore generally subjected to one or more milling steps prior to the leaching process. If one or more milling steps are carried out,
- 40

B04/0932PC

41

they can preferably be carried out in the presence of the nonionic surfactant provided according to the invention, for example in the form of an aqueous solution. If appropriate, the addition of the nonionic surfactant in the actual cyanide leaching can then be dispensed with.

5

If appropriate, depending on the type of metal-containing material, in particular in the case of gold and silver extraction, especially in the case of gold extraction, it is advantageous if the milled material is subjected to an agglomeration step prior to the actual cyanide leaching. If an agglomeration step is implemented, it can preferably be carried out in the presence of the nonionic surfactant provided according to the invention, for example in the form of an aqueous solution. If appropriate, it is then possible to dispense with the addition of the nonionic surfactant in the actual cyanide leaching. As a result of the surfactant addition during the agglomeration, substantially complete wetting of the metal-containing material with a cyanide-containing aqueous solution can be ensured. The agglomerating agent is generally prepared by mechanical mixing of from 2 to 10 kg of lime or cement, particularly preferably Portland cement, per metric ton of metal-containing material to be agglomerated, with from 8 to 16% of an aqueous, optionally cyanide-containing solution, preferably with addition of the nonionic surfactant provided according to the invention.

20

In a further embodiment of the present invention, it is also possible to apply the nonionic surfactant provided according to the invention independently of an aqueous cyanide-containing solution, for example as a separate aqueous solution, to the material to be leached. This can be effected preferably immediately before, after or during the application of the aqueous cyanide-containing solution. Depending on the material to be leached, it may be sufficient if the nonionic surfactant provided according to the invention is used only in the first passes of the cyanide leaching, for example for one or two days, while thereafter either gradually less surfactant can be used (gradient procedure) or the surfactant addition can be dispensed with.

30

The working-up of the metal-containing cyanide complex solutions thus obtained is effected by a method known to the person skilled in the art, for example by adsorption on active carbon or ion exchangers and reduction by addition of zinc or by an electrochemical method.

35

The present invention furthermore relates to the use of nonionic 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 a 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°,

40

B04/0932PC

particularly preferably at least 20°, in particular at least 30°, especially at least 40°, in the cyanide leaching for extracting metals, preferably gold, silver and/or platinum, particularly preferably gold and/or silver.

- 5 In addition, the present invention relates to the use of nonionic surfactants selected from the group consisting of alcohol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alcohol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkylene oxides selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkoxylated
10 with propylene oxide or butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkylpolyglucosides; N-alkylpolyglucosides; N-alkylglucamides; fatty acid polyglycol esters; fatty acid amine
15 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;
20 bisglycerides and mixtures thereof in the cyanide leaching for extracting metals, preferably gold, silver and/or platinum, particularly preferably gold and/or silver.

The invention is further illustrated by the following examples without limiting it thereby.

25 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, Raiffeisenstr. 34, Fildersstadt, on an extra-white glass slide from Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerke GmbH & Co. Kg, Braunschweig.
30 The surfactants or surfactant combinations according to the invention listed in Table 1 are used in an aqueous solution basified to pH 10 by sodium hydroxide 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 sodium hydroxide solution of pH 10 without added surfactant is 51°. Accordingly, examples not
35 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 blockwise in the indicated order or by random/mix.

40

B04/0932PC

Column tests

Column tests, where representative samples of the gold containing rock are packed into columns and leached with alkaline cyanide solution, are used as a model for the industrially carried out heap leaching

5

The addition of surfactants according to the invention results in an increase of the gold yield and/or improved kinetics of the leaching or a reduction of the amount of cyanides necessary for leaching.

- 10 To check the improved efficacy of the claimed compositions containing surfactants, aqueous solutions containing 0.05% NaCN, which had been basified to pH 10 by sodium hydroxide, and 50-200 ppm surfactant respectively, were used in comparison to the respective solutions containing no surfactants. Leaching was carried out for 30 days under continuous or discontinuous addition of surfactant at a flow rate of 180 ml/day per kg ore.
- 15

- The columns had an inner diameter of 12 cm, a length of 100 cm and were filled with approximately 25 kg of ore. The ore was ground to a particle size x of $0.5 \leq x \leq 2.5$ cm and sieved. The gold content was 0.5 to 1.5 g/t of rock. Ores from the mines Minera Yanacocha, SRL, Oeste Pit or Quinoa Pit, Cajamarca, Peru and Minera Nueva California, Carretera Mancos km 15, Distrito de Mancos, Provincia Yungoy, Ancash-Peru, were used. The results are summarized in Table 4.
- 20

44
49

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 (Random/Mix)
3	C ₁₀ Guerbet-alcohol + 6.7 EO + 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 pentene oxide
6	C ₁₃ -C ₁₅ -oxo-alcohol + 6.1 EO + 3.2 PO, end groups capped with DUS (dimethyl sulfate)
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 pentene oxide 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) / 44 PO + 38 EO 65/35 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 (alcohol ethoxylate, BASF AG, Ludwigshafen)
15	Plurafac® LF 403 (fatty alcohol ethoxylate, BASF AG, Ludwigshafen)
16	Lutensol® AT 11 (C ₁₆ C ₁₈ fatty alcohol ethoxylate, BASF AG, Ludwigshafen)
17	Texapon® NSO (aqueous solution, lauryl ether sulfate Na-salt, Cognis, Düsseldorf)

45

Table 2

Surfactant System Example No.	Wt.-% in aqueous NaOH, pH 10	Contact Angle [°] after 1 sec at 23°C
1	0.05	23
1	0.20	18
2	0.05	22
2	0.10	11
3	0.10	16
4	0.10	17
5	0.05	12
5	0.01	18
6	0.05	23
7	0.01	21
7	0.05	11
8	0.05	32
9	0.01	26
9	0.1	19
7	0.03	16
7	0.1	09
10	0.003	22
10	0.005	17
11	0.005	28

Table 3

5

Surfactant System	Wt.-% in aqueous NaOH, pH 10	Contact Angle [°] after 1 sec at 23°C
12	0.2	49
13	0.2	46
14	0.2	44
15	0.2	47
16	0.2	48
17	0.2	43

B04/0932PC

At
46

Table 4

Surfactant System Example No.	Concentrate ppm	Cumulated Au-Yield after				Remarks
		5 days 30 days	10 days	20 days		
-	-	79	80.5	82	82	Yanacocha Quinua Pit
10	50	80	82	83	84	Continuous addition of surfactant
3	50	81	84	84.5	84.5	Continuous addition of surfactant
7	50	79.5	82	84	86	Continuous addition of surfactant
-	-	80.5	81	82	82	Nueva California
10	50	82	83	84.5	85	Continuous addition of surfactant
9	50	82.5	84	86	86	Continuous addition of surfactant
10	80	81	82	82	82.5	10 days then without addition of surfactant
-	78	79	79.5	80	80	Yanacocha, Oeste Pit
11	79	80	81	82	83	Continuous addition of surfactant
9	79.5	81	82	84	84.5	Continuous addition of surfactant
6	79.5	80.5	81.5	83	83.5	Continuous addition of surfactant

B04/0932PC

47
47

We claim:-

- 5 1. An aqueous cyanide-containing composition comprising at least one nonionic surfactant, wherein the nonionic surfactant, in a concentration of from 0.01 to 0.2% by weight in an aqueous solution adjusted to a pH of from 9.8 to 10.2 with NaOH, at 23°C, leads to a reduction in the contact angle on glass after 1 second by at least 10°.
- 10 2. The composition according to claim 1, wherein the composition has a contact angle on glass of less than 40°.
- 15 3. The composition according to claim 1 or 2, wherein the nonionic surfactant is 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,
- 20 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.
- 25 4. An aqueous cyanide-containing composition comprising at least one nonionic surfactant, wherein the nonionic surfactant is selected from the group consisting of alcohol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alcohol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkylene oxides selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkylphenol
- 30 alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylpolyglucosides; N-alkylpolyglucosides; N-alkylglucamides; 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;
- 35
- 40

B04/0932PC

48
48

propylene oxide and/or butylene oxide; polyisobutene alkoxyates; polyisobutene/maleic anhydride derivatives; fatty acid glycerides; sorbitan esters; polyhydroxy-fatty acid derivatives; polyalkoxy-fatty acid derivatives; bisglycerides and mixtures thereof.

5

5. The composition according to any of claims 1 to 4, wherein the composition additionally comprises at least one cationic surfactant and/or at least one anionic surfactant.

10

6. The composition according to any of claims 1 to 5, wherein the nonionic surfactant is selected from the group consisting of alcohol alkoxyates of the general formula (I)



15

where

R^1 is at least singly branched C_{4-22} -alkyl

R^2 is C_{3-4} -alkyl

20

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

r has a mean value of from 0 to 50

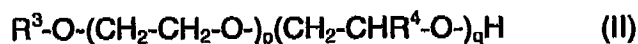
25

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.

30

7. The composition according to any of claims 1 to 6, wherein the nonionic surfactant is selected from the group consisting of alcohol alkoxyate of the general formula (II)



where

35

R^3 is branched or straight-chain C_{4-22} -alkyl

R^4 is C_{3-4} -alkyl

p has a mean value of from 1 to 50

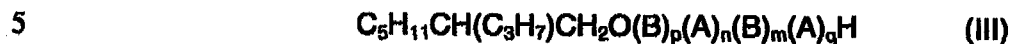
q has a mean value of from 0.5 to 20.

40

49
49

37

8. The composition according to any of claims 1 to 7, wherein the nonionic surfactant is selected from the group consisting of alkoxyate mixtures comprising alkoxyates of the general formula (III)



where

A is ethyleneoxy

B, in each case independently, is C_{3-10} -alkyleneoxy or mixtures thereof,

10

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

p is a number from 0 to 10

n is a number greater than 0 to 20

15

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,

20

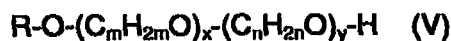
from 70 to 99% by weight of alkoxyates A1 in which C_5H_{11} has the meaning $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ and

from 1 to 30% by weight of alkoxyates A2 in which C_5H_{11} has the meaning $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ and/or $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ being present in the mixture.

25

9. The composition according to any of claims 1 to 8, wherein the nonionic surfactant is selected from the group consisting of the isotridecanol alkoxyates of the general formula (V)

30



where

R is an isotridecyl radical,

m is the number 2 and at the same time n is the number 3 or 4 or

35

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.

40

10. The composition according to any of claims 1 to 9, wherein the nonionic surfactant is a three-block copolymer having

B04/0932PC

50
50

polyethylene/polypropylene/polyethylene blocks and a molecular weight of from 4000 to 16 000, the amount by weight of the polyethylene blocks being from 55 to 90%.

- 5 11. The composition according to any of claims 3 to 10, wherein endcapped alcohol
alkoxylates are used, the endcapping being effected with dialkyl sulfate, C₁₋₁₀-
alkyl halides or phenyl halides.
- 10 12. A process for extracting metals from materials comprising these metals,
comprising the following process steps:
- 15 (a) provision of an optionally milled metal-containing material;
- (b) provision of a composition according to any of claims 1 to 11;
- (c) bringing of the metal-containing material into contact with the composition
according to any of claims 1 to 11 in the presence of an oxidizing agent, a
mother liquor enriched with metal cyanide complexes being obtained.
- 20 13. The process according to claim 12, wherein the process additionally comprises
the process steps (d) and (e):
- (d) separation of the metal cyanide complex from the mother liquor and
- 25 (e) reduction of the complexed metal to give elemental metal.
14. The process according to claim 12 or 13, wherein the metal is gold, silver and/or
platinum.
- 30 15. The process according to claim 14, wherein the noble metal is gold and the gold-
containing material is a mixture which, in addition to other metals or metal
compounds, comprises gold in metallic form.
- 35 16. The process according to claim 15, wherein the gold-containing material
comprises metallic gold, if appropriate as an alloy with silver and/or other noble
metals and/or contaminated with impurities of other metals and/or together with
metal ores.
- 40 17. The process according to claim 15 or 16, wherein the gold-containing material is
selected from the group consisting of gold-containing quartz, gold-containing
pyrites, sylvanite (AuAgTe₄), nagyagite (Pb, Au) (S, Te, Sb)₁₋₂) and calvaite
(krennerite, AuTe₂).

81
51

18. The process according to claim 14, wherein the noble metal is gold and the gold-containing material is electronic scrap.
- 5 19. The process according to claim 14, wherein the noble metal is silver and the silver-containing material is selected from the group consisting of silver glance Ag_2S , stromeyerite CuAgS ($= \text{CuS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$) and silver double sulfides with arsenic sulfide and antimony sulfide.
- 10 20. The use of nonionic surfactants which, in a concentration of from 0.01 to 0.2% by weight in an aqueous solution adjusted to a pH of 10 with NaOH, at 23°C, lead to a reduction in the contact angle on glass after 1 second by at least 10° in the cyanide leaching for extracting metals.
- 15 21. The use of nonionic surfactants selected from the group consisting of alcohol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alcohol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkylene oxides selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; 20 alkylpolyglucosides; N-alkylpolyglucosides; N-alkylglucamides; fatty acid polyglycol esters; fatty acid amine alkoxylates; fatty acid amide alkoxylates; fatty acid alkanolamide alkoxylates; N-alkylpolyhydroxy-fatty acid amides; N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides; block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide; polyisobutene alkoxylates; 25 polyisobutene/maleic anhydride derivatives; fatty acid glycerides; sorbitan esters; polyhydroxy-fatty acid derivatives; polyalkoxy-fatty acid derivatives; bisglycerides and mixtures thereof in the cyanide leaching for extracting metals. 30

58
53

Como se presentó originalmente

Uso de tensoactivos no iónicos en extracción de metal

5

Descripción

La presente invención se relaciona con una composición que contiene cianuro acuoso que comprende al menos un tensoactivo no iónico, y con un proceso para extraer metales, en particular oro y/o plata, de materiales o minerales que
10 comprenden el metal correspondiente con la ayuda de esta composición que contiene cianuro acuoso.

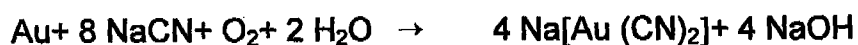
El oro está entre los elementos más raros en nuestro mundo. Así, por ejemplo, la proporción de oro en la corteza terrestre sólida es de aproximadamente 4 mg /t (4
15 ppb). El oro también está presente en la roca de cuarzo en la forma de filones, betas, etc. Aquí, el oro a menudo se acompaña de piritas, arsenopirita, minerales de cobre y minerales de plata. La mayoría del oro ocurre en forma elemental, aunque la mayoría de las partículas de oro son de tamaño microscópico. El oro generalmente tiene aleación con la plata pero también puede comprender cobre,
20 platino y metales adicionales como impurezas. Algunos minerales de oro también se encuentran en la naturaleza. Estos son en particular Teluros, por ejemplo calavarita (Au Te_2), silvanita (AgAuTe_4) y nagiagita [AuTe_2 6 Pb (S, Te)].

La extracción del oro se efectúa solo raramente al lavar el oro. Hoy,
25 sustancialmente dos procesos industriales juegan un papel importante. Para este propósito, el material que contiene oro se extrae primero industrialmente al minar

el material, y el material extraído que contiene oro se somete a amalgamación o lixiviación con cianuro.

En la amalgamación, la roca que contiene oro se muele en molinos y se mezcla con agua y mercurio. El oro forma con el mercurio una aleación (amalgama) de la cual el mercurio se puede destilar mediante destilación a 600 °C. Como un resultado del proceso, aproximadamente dos terceras partes del oro se pueden extraer de la roca.

10 En la lixiviación con cianuro, que se describe, por ejemplo, en la enciclopedia de Ullmann, sexta edición, 2000, Volumen 4.2 (versión electrónica) o en Kirk- Othmer, Enzyklopedia of Chemical Tecnology, tercera edición, vol 11, páginas 972 a 992, y vol 21, páginas 1 a 15, se agrega una solución de cianuro de sodio o potasio a la roca finamente molida mientras que se suministra oxígeno atmosférico y, si es apropiado, en la presencia de cal. El oro forma un compuesto de cianuro complejo de acuerdo con la siguiente ecuación:



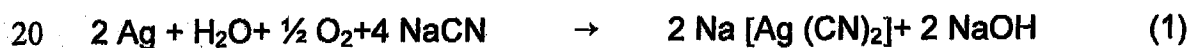
20 El oro puro se puede recuperar del compuesto de cianuro complejo mediante reducción (por ejemplo utilizando limaduras de zinc). El oro de posa como una esponja en el fondo durante esta reducción. El precipitado se filtra, se seca y se tuesta, luego se funde con la ayuda de un fundente, tal como borax, y se moldea en lingotes. Los procesos alternativos de recuperación son la adsorción selectiva sobre carbono activo (por ejemplo carbono en proceso de pasta- CIP) o intercambiadores de ión (por ejemplo resina en proceso de pasta -RIP) con la posterior desorción utilizando solución de cianuro concentrada o cianato de zinc

60
58
55

en el caso de los intercambiadores de ión. Los iones de hierro se pueden reducir a partir de complejos de cianuro electrolítico o al agregar polvo de zinc. El lixiviado de cianuro se lleva a cabo preferiblemente como lixiviación en pilas. Las rocas se forman en pilas en general de 100 000 a 500 000 t y luego se rocían desde arriba con el licor de cianuro de tal forma que licor de cianuro puede colar o filtrar a través de la roca. El licor madre enriquecido con oro se recolecta en el fondo de la pila.

El proceso más frecuentemente llevado a cabo en la práctica es el lixiviado de cianuro, que utiliza las buenas propiedades complejantes de los iones de cianuro para disolver el oro metálico y separar los iones de oro de sus compañeros químicos naturales en el mineral.

La plata, también, se extrae preferiblemente mediante el proceso de lixiviado de cianuro, a menudo junto con el oro. El material pulverizado a un sedimento fino se le realiza lixiviación con 0.1 a 0.2 % de fuerza de solución de cianuro de sodio con ventilación, la plata metálica, el sulfuro de plata y el cloruro de plata van dentro de la solución como dicianoargentato (I):



En razón a que la reacción (2) conduce a un equilibrio, el sulfuro de sodio Na_2S se forma en el lixiviado de mineral de plata sulfídica que se debe oxidar al soplar aire

($2 S^{2-} + 2 O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2 OH^-$) o precipitar al agregar sal de plomo ($Pb^{2+} + S^{2-}$

→ PbS) y removido así del equilibrio. La plata (más noble) se precipita

de los licores claros resultantes al introducir polvo de zinc o aluminio (menos nobles) ($2 Na[Ag (CN)_2] + Zn \rightarrow Na_2[Zn (CN)_4] + 2 Ag$, luego se filtra a través de

5 prensas de filtro y luego la torta de prensa así obtenida se funde.

Sin embargo, grandes cantidades de sales de cianuro que se requieren para

separar el metal de los materiales que contienen el metal son desventajosos en el

lixiviado con cianuro. Así, por ejemplo para extraer oro o plata, se requieren hasta

10 300 g de cianuro por tonelada métrica de material, dependiendo del material que

contiene oro o plata, todavía no es posible disolver el oro o la plata completamente

del material de partida aún cuando se utilicen grandes cantidades de sales de

cianuro. Usualmente, solo del 60 a 90% del oro o la plata presentes se remueven

del material original.

15

Debido al alto efecto tóxico de las sales de cianuro, tales grandes cantidades son

además ecológicamente inseguras.

Adicionalmente, la lixiviación con cianuro, que se lleva a cabo frecuentemente

20 como lixiviación en pilas, requiere una considerable cantidad de tiempo. Así, el

tiempo que se requiere para un proceso de lixiviación convencional es 30 a 90

días, dependiendo del material de partida.

En la técnica anterior, la adición de tensoactivos al licor de cianuro se recomienda

25 para mejorar la efectividad de la lixiviación con cianuro, con el resultado que la

cantidad requerida de cianuro y la duración requerida de la lixiviación con cianuro

se puede reducir y se puede incrementar el producto alcanzable de oro o plata.

62
57

Así, la US 5, 827, 348 describe el uso de tensoactivos fluoroalifáticos para lixiviación con cianuro, un licor que contiene cianuro que, debido a la adición del tensoactivo, tiene una tensión superficial menor de 40 Dyn/ cm que se puede utilizar.

La ZA 8800823 A describe el uso de dioctilsulfosuccinatos de sodio, alquilfenoles etoxilados y ácidos grasos como asistentes en la extracción del oro.

10 La ZA 9109627 A describe el uso de etoxilatos desactivados de alquiléter como asistentes en la lixiviación con cianuro para la extracción de oro.

La US 4, 929, 274 describe un proceso para ayudar a la lixiviación, en la que se utiliza un tensoactivo en el licor que contiene cianuro. El tensoactivo comprende
15 ésteres grasos etoxilados, alcoholes grasos o alquil sulfosuccinatos.

La US 2003/ 0192403 A1 también describe el uso de tensoactivos como asistentes para la extracción en la extracción del oro. Los tensoactivos utilizados son alcoholes alifáticos etoxilados.

20

A pesar del uso de tensoactivos durante la lixiviación con cianuro, los productos de metal, por ejemplo de oro o plata, basados en el material de partida utilizado, todavía son insatisfactorios. La duración requerida de la lixiviación también es de valiosa importancia. Más aún, subsiste la necesidad para reducir las cantidades
25 requeridas de sales de cianuro en las soluciones de lixiviación.

Los procesos descritos para uso de los tensoactivos se utilizan solo industrialmente a una escala pequeña en razón al trabajo del licor de cianuro que contiene metal se complica por el uso de los tensoactivos.

- 5 Es por lo tanto el objeto suministrar una composición y un proceso que hagan preferiblemente posible incrementar los productos de metal, en particular de oro y/o plata, basado en el material de partida utilizado. Más aún, la composición o el proceso deben conducir preferiblemente en una reducción de la duración requerida de lixiviación y la cantidad de cianuro requerido para lixiviación.
- 10 Adicionalmente, el trabajo del licor de cianuro no debe ser afectado adversamente por el agente de superficie activa presente allí.

El objeto se logra mediante una composición que contiene cianuro acuoso que comprende al menos un tensoactivo no iónico.

15

- En la composición, el tensoactivo no iónico, 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 un ph de 9.8 a 10.2 con NaOH, en 23 °C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio
- 20 después de un segundo, particularmente preferiblemente después de 0.5 segundos, al menos 10 °, particularmente preferiblemente al menos 20°, en particular al menos 30°, especialmente al menos 40°.

- En una modalidad preferida de la presente invención, la composición que contiene
- 25 cianuro acuoso resultante comprende el tensoactivo no iónico que tiene un ángulo de contacto sobre el vidrio menor de 40°, particularmente preferiblemente menor de 20°, en particular menor de 10°.

65
60
60

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

Transmisión de luz:

5

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

Índice de refracción

10

En $\lambda = 546.07 \text{ nm}$	1.5171
Impermeabilidad	2.479

15

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

La solución acuosa utilizada para determinar el ángulo de contacto está libre de cianuro.

20

En la composición de acuerdo con la invención, se utiliza un tensoactivo no iónico.

El tensoactivo no iónico se escoge preferiblemente de tal forma que, bajo las condiciones alcalinas de la lixiviación de metal. En particular del oro y/o plata, con un ph de, preferiblemente, 8 a 13, particularmente preferiblemente de 9 a 12, en particular de 9 a 11, este conduce a un incremento en la extracción de metal y, si

25

es apropiado, una reducción en la duración de la lixiviación.

66
~~61~~
61

En una modalidad particularmente preferida, el tensoactivo no iónico utilizado es biodegradable, en particular fácilmente biodegradable.

El tensoactivo no iónico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de

5 alcoxilatos de alcohol, alcoxilatos alquilfenol, alquilpoliglucósidos, n-alquilpoliglucósidos, n-alquilglucamidas, alcoxilatos de ácido graso, poliglicol ésteres de ácido graso, alcoxilatos amina de ácido graso, alcoxilatos amida de ácido graso, alcoxilatos alcanolamida de ácido graso, amidas de ácido graso n-alcoxipolihiidroxio, amidas de ácido graso-n- ariloxipolihiidroxio, copolímeros en

10 bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de anhídrido poliisobuteno/ maleico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de ácido graso- polihiidroxio, derivados de ácido graso – polialcoxi y bis glicéridos.

15 Tensoactivos no iónicos son en particular:

- Alcoholes C₄- a C₂₂- alcoxilados, tal como alcoxilatos de alcohol graso o alcoxilatos de alcohol oxo. Estos se pueden alcoxilar con el óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno. Los tensoactivos que se pueden

20 utilizar aquí son todos alcoholes alcoxilados que comprenden al menos dos moléculas agregar dos moléculas de uno de los óxidos de alquileo mencionados anteriormente. Polímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno o aductos que comprenden dichos óxidos de etileno en distribución aleatoria son adecuados aquí. Los tensoactivos no

25 iónicos comprenden generalmente de 2 a 50, preferiblemente de 3 a 20, mol de al menos un óxido de alquileo por mol de alcohol. Los alcoholes preferiblemente tienen 10 a 18 átomos de carbono. Dependiendo del tipo de

67
62
62

catalizador de alcoxilación utilizado en la preparación, en el tipo de proceso de preparación y en el método de trabajo, los alcoxilatos tienen una distribución homóloga de óxido de alquileo amplia o angosta;

- 5 - Los alcoxilatos de alquilfenol, tal como etoxilatos de alquilfenol tienen cadenas alquilo C_6 - a C_{14} y de 5 a 30 unidades de óxido de alquileo;
- 10 - Los alquilpoliglucósidos tienen 8 a 22, preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono en la cadena alquilo y en general 1 a 20, preferiblemente 1.1 a 5, unidades de glucósido alcanosatos sorbitán, incluyen la forma alcoxilada;
- 15 - N-alquilglucamidas, alcoxilatos de ácido graso, alcoxilatos amina de ácido graso, alcoxilatos amida de ácido graso, alcoxilatos alcanolamida de ácido graso, copolímeros en bloque alcoxilatados de óxido de tetileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, etoxilatos de poliisobuteno, derivados de anhídrido poliisobuteno/maleico, monoglicéridos alcoxilados opcionalmente, monoestearatos de glicerilo, ésteres de sorbitán y bis glicéridos.

Tensoactivos no iónicos particularmente adecuados son los alcoxilatos de alquilo o

20 mezclas de alcoxilatos de alquilo, como se describe, 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 102 43 25237. Estos son productos de alcoxilación que se obtienen por la reacción de alcoholes con óxidos de alquileo en la presencia de catalizadores de alcoxilación o son mezclas de productos de alcoxilación.

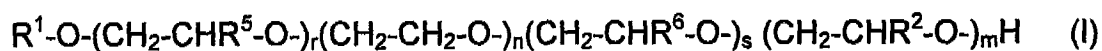
25 Alcoholes iniciadores particularmente adecuados son los llamados alcoholes Guerbet, en particular etilhexanol, propilheptanol y butilooctanol. Se prefiere particularmente el propilheptanol. Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de

68
63
63

propileno y óxido de etileno, los alcoxilatos alquilo tienen un enlace directo de un bloque de óxido de polipropileno preferiblemente corto con el alcohol iniciador, como se describe en la DE-A 102 43 365, por ejemplo, se prefieren en particular debido a su bajo contenido de alcohol residual y su buena biodegradabilidad.

5

Una clase preferida de tensoactivos no iónicos adecuados comprenden los alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (I)



10

En donde

R^1 es alquilo C_{4-22} o - alquilfenol solo ramificado,

15

R^2 es alquilo C_{3-4}

R^5 es alquilo C_{1-4}

R^6 es metilo o etilo

20

n tiene un valor medio de entre 1 a 50

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

25

r tiene in valor medio de entre 0 a 50

s tiene un valor medio de entre 0 a 50,

m es al menos 0.5 si R^5 es metilo o etilo o r tiene el valor 0.

30

Una mezcla de 20 a 95% en peso, preferiblemente de 30 a 95% en peso, de al menos un alcoxilato alcohol anterior y de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 5 a 70% en peso, de un alcoxilato alcohol correspondiente en el que R^1 es, sin

70
65
65

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

5 m preferiblemente 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 productos industriales en el que diferentes números de unidades de óxido de alquileo pueden estar presentes en las moléculas individuales. Esto describe la proporción de unidades de óxido de alquileo correspondientes presentes en
10 promedio en productos industriales. Un valor de 0.5 significa por lo tanto que en promedio cada segunda molécula lleva una unidad correspondiente. De acuerdo con 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 .

15 r es preferiblemente 0. s es preferiblemente 0.

El radical R^1 es preferiblemente un alquilo C_{8-15} , particularmente preferiblemente alquilo C_{8-13} , en particular un radical alquilo C_{8-12} , que es al menos solo ramificado. También pueden estar presentes una pluralidad de ramificaciones.

20

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

R^6 es preferiblemente etilo.

25 Están presentes en las mezclas los compuestos que tienen radicales de alcohol de cadena recta y ramificada R^1 . En este caso, por ejemplo, con alcoholes oxo que tienen una proporción de cadenas de alcohol lineal y una proporción de cadenas

2/66
66

de alcohol ramificadas. Por ejemplo, un alcohol oxo $C_{3/15}$ frecuentemente tiene aproximadamente 60% en peso de cadenas de alcohol completamente lineales pero en adición aproximadamente 40% en peso de cadenas de alcohol α - metil-ramificadas y $C_{\geq 2}$ - ramificadas.

5

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

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

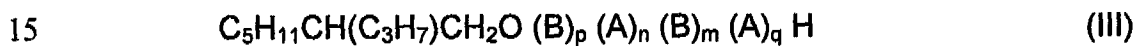
Componentes de alcohol adecuados en el que los alcoxilatos de alcohol se basan no solo son alcanos puros sino también mezclas homólogas que tienen un rango de átomos de carbono. Ejemplos son los alcanos $C_{8/10}$, alcanos $C_{10/12}$, alcanos $C_{13/15}$ y alcanos $C_{12/15}$. Mezclas de una pluralidad de alcanos también son posibles.

25 Los alcoxilatos de alcohol anteriores o mezclas de acuerdo con la invención se preparan preferiblemente al hacer reaccionar alcoholes de la fórmula general $R^1 - OH$ o $R^3 - OH$ o mezclas de alcoholes de cadena recta y ramificada

72-81
67

correspondientes, si es apropiado primero con óxido de alquileo C_{3-6} , luego con óxido de etileno y posteriormente, si es apropiado, con óxido de alquino C_{3-4} y luego con un óxido de alquileo C_{5-6} correspondiente. Las alcoxilaciones se llevan a cabo preferiblemente en la presencia de un catalizador de alcoxilación. En particular, catalizadores básicos, tales como hidróxido de potasio se utilizan. Por medios de catalizadores de alcoxilación especiales, tales como bentonitas modificadas o hidrotalcitas, como se describe, por ejemplo, en la WO 95/ 04024, la distribución aleatoria de las cantidades de óxidos de alquileo incorporados se pueden restringir grandemente de tal forma que se obtienen alcoxilados de rango angosto.

Una modalidad particular de la presente invención se relaciona con mezclas de alcoxilato que comprende alcoxilatos de la fórmula general (III)



En donde

A es etileneoxi

B, en cada caso independientemente, es alquileneo C_{3-10} , preferiblemente propileneoxi, butileneoxi, pentileneoxi o mezclas de estos,

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

p es un número de 0 a 10

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, particular de 7 a 13.

Preferiblemente 3 o 4 bloques de óxido de alquileo están presentes en los alcoxilatos. De acuerdo con una modalidad, adyacente al radical alcohol están las unidades de etileneoxi iniciales, adyacentes a este las unidades de óxido de
10 propileno y adyacentes a este las unidades de etileneoxi. De acuerdo con una modalidad adicional, adyacente al radical alcohol están las unidades de propileneoxi iniciales, luego las unidades etileneoxi, luego las unidades propileneoxi y finalmente las unidades etileneoxi. En cambio de las unidades propileneoxi, las otras unidades alquileneoxi establecidas también pueden estar
15 presentes.

p, n, m y q tiene un valor medio que es un promedio de los alcoxilatos. p, n., m y q pueden por lo tanto también desviarse de los valores integrales. En la alcoxilación de alcanoles, una distribución del grado de alcoxilación que se puede ajustar con
20 un cierto alcance al utilizar diferentes catalizadores de alcoxilación se obtiene generalmente. A través de la elección de cantidades adecuadas de grupos A y B, el espectro de propiedad de las mezclas de alcoxilato de acuerdo con la invención se puede adaptar de acuerdo con los requerimientos prácticos.

25 Las mezclas de alcoxilatos se obtienen mediante alcoxilación de los alcoholes parientes $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$. Los alcoholes de partida se pueden obtener al mezclar los componentes individuales de tal forma que resulta la proporción de

75
70
70

acuerdo con la invención. Ellas se pueden preparar mediante condensación de aldol de valeraldehído y la posterior hidrogenación. La preparación del valeraldehído y los isómeros correspondientes se efectúa por 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, quinta edición, Volumen A1, páginas 323 y 328 et seq. Se describe la siguiente condensación de aldol, por ejemplo, en la US 5, 434, 313 y Römpp, Chemie Lexikon, novena edición, palabra clave "Aldol- addition", página 91. La hidrogenación del condensado de aldol sigue las condiciones de hidrogenación generales.

10

Adicionalmente, se pueden preparar 2-propiletanol mediante la condensación de 1-pentanol (como una mezcla de los metilbutanol-1- oles correspondientes) en la presencia de KOH a temperaturas elevadas, cf. Por ejemplo Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Adicionalmente, se puede hacer referencia a Römpp, Chemie Lexikon, novena edición, Georg Thieme Verlag Stuttgart, y las citaciones mencionadas allí, y tetrahedron, Volumenn 23, páginas 1723 a 1733.

15

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 alcoxilatos A1 en el que C_5H_{11} tiene el significado $n-C_5H_{11}$ y
- De 1 a 30% en peso, preferiblemente de 4 a 15% en peso, de alcoxilatos A2 en el que C_5H_{11} tiene el significado $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ y/o $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ están presentes.

25

~~71~~
71

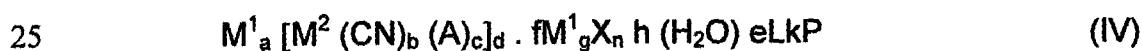
El radical C_3H_7 preferiblemente tiene el significado n- C_3H_7 .

La alcoxilación se cataliza preferiblemente mediante bases fuertes que se agregan convenientemente en la forma de un alcoholato de metal álcali, hidróxido de metal álcali o hidróxido de metal alcalino térreo, como una regla en una cantidad de 0.1 a 1% en peso, basado en la cantidad de alcohol $R^2 - OH$ (cf. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), página 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966) página 180).

10 También es posible una catálisis ácida de la reacción de adición. Adicionalmente a los ácidos Bronstedt, ácidos Lewis, tal como, por ejemplo, $AlCl_3$, o BF_3 dieterato, BF_3 , $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $SbCl_5 \cdot 2 H_2O$ o hidrotalcita también son adecuadas (cf. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)). También son adecuados los compuestos de cianuro de metal doble
15 (DMC) como el catalizador.

Todos los componentes adecuados conocidos por la persona experta en la técnica se pueden utilizar en principio como el compuesto DMC:

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



En donde

- 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+} , 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+} , y Ir^{3+} ,

- A y X, independientemente el uno del otro, es un anión seleccionado del grupo que consiste de haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitricilo, sulfato de hidrógeno, fosfato, dihidrogen fosfato, hidrogen fosfato y bicarbonato,

- L es un ligando miscible en agua seleccionado del grupo que consiste de alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, úreas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos que comprenden nitrógeno piridino, nitrilos, sulfuros, fosfidas, fosfitos, fosfatos, fosfonatos y fosfatos,

- K es una fracción de un entero mayor que o igual a 0 y

- P es un aditivo orgánico,

78
73
73

- a,b,c,d, g y n se seleccionan de tal forma que la electro neutralidad del compuesto (I) se asegura, esto es posible para que c sea 0,
- e, el número de moléculas de ligando, es una fracción o un entero mayor de 0 o es 0,
- f y h, independientemente el uno del otro, son una fracción o un entero mayor de 0 o es 0.

- 10 Los siguientes se pueden mencionar como aditivos orgánicos P: poliéter, poliéster, policarbonatos, éster de polialquilenglicol sorbitán, éter de polialquilenglicol glicidilo, poli(acrilamida), poli (ácido acrilamido-co-acrílico), ácido poliacrílico, poli (ácido acrilamida-co- maleico), poli(acrilonitrilo), acrilatos de polialquilo, metacrilatos de polialquilo, éter de polivinilmetilo, éter de poliviniletilo, acetato de polivinilo, alcohol de polivinilo, poli-N-vinilpirrolidona, ácido poli(N-vinilpirrolidina-co-acrílico), polivinilmetil cetona, poli (4-vinilfenol), poli (ácido acrílico coestireno), polímeros de oxazolina, polialquileneiminas, ácido maleico y copolímeros de anhídrido maleico, hidroxietil celulosa, poliacetatos, compuestos de superficie activa iónica y de interfaz activa, ácido gálico o sus sales, ésteres o amidas, ésteres carboxílicos de
- 20 alcoholes polihídricos y glicósidos.

Estos catalizadores pueden ser cristalinos o amorfos. Cuando k es 0, se prefieren los compuestos de cianuro de metal doble cristalino. Cuando k es mayor que 0, se prefieren los cristales sustancialmente amorfos y semi cristalinos, cristalinos.

25

Entre los catalizadores modificados, existen varias modalidades preferidas. Una modalidad preferida comprende catalizadores de la fórmula (IV) en el k es mayor

2574
74

que 0. El catalizador comprende luego al menos un compuesto de cianuro de metal doble, al menos un ligando orgánico y al menos un aditivo orgánico p.

En otra modalidad preferida, k es 0, e es opcionalmente también 0 y x es
5 exclusivamente un carboxilato, preferiblemente formato, acetato y propionato. Tales catalizadores se describen en la WO 99/16775. En esta modalidad, se prefieren los catalizadores de cianuro de metal doble cristalino. Los catalizadores de cianuro de metal doble como se describen en la WO 00/74845, que son cristalinos o lamelares se prefieren adicionalmente.

10

La preparación de los catalizadores modificados se efectúa al combinar una solución de sal de metal con una solución de cianometalato que puede comprender opcionalmente un ligando L orgánico y un aditivo orgánico P. El ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico se agregan luego. En una
15 modalidad preferida de la preparación del catalizador, una fase de cianuro de metal doble inactiva se prepara primero y esta luego se convierte en una fase de cianuro de metal activo doble por recristalización, como se describe en la PCT/EP01/01893.

20 En otra modalidad preferida del catalizador, f, e y k no son 0. Estos son catalizadores de cianuro de metal doble que comprenden un ligando orgánico miscible en agua (en cantidades generales 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 ya sea con agitación
25 vigorosa (24000 rpm utilizando un Turrax) o con agitación, como se describe en la US 5, 158, 922.

80
75
75

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

- 5 Se utilizan preferiblemente los compuestos DMC cristalinos. 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 se cristalizan con una estructura mono clínica y tienen un hábitat lamelar. Tales compuestos se describen por ejemplo en la WO 00/74845 o
- 10 PCT/ EP01/01893.

Los compuestos DMC adecuados como un catalizador se pueden preparar en principio por todos los métodos conocidos por la persona experta en la técnica. Por ejemplo, los compuestos DMC se pueden preparar mediante precipitación directa,

15 mediante el método de humedad incipiente o por la preparación de una fase precursora y posterior recristalización.

Se pueden utilizar los compuestos DMC como un polvo, pasta o suspensión o se le puede dar forma para dar un molde, introducido en un molde, espuma o similar

20 o aplicado a moldes, espumas o similares.

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

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

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. Se agrega el óxido de alquileo o la mezcla de diferentes óxidos de alquileo a la mezcla de alcohol de acuerdo con la invención y álcali bajo la presión de vapor de la mezcla de óxido de alquileo que prevalece en la temperatura de reacción seleccionada. Si se desea, el óxido de alquileo se puede diluir con hasta aproximadamente 30 a 60 % de un gas inerte. Esto suministra seguridad adicional con respecto a la prevención de poli adición explosiva del óxido de alquileo.

10 Si se utiliza una mezcla de óxido de alquileo, se forman cadenas de poliéter en la que se distribuyen virtualmente aleatoriamente los diferentes elementos fundamentales del óxido de alquileo. Las variaciones en la distribución de los elementos fundamentales junto con la cadena de poliéter son el resultado de índices de reacción diferente de los componentes y también se puede lograr aleatoriamente mediante la alimentación continua de una mezcla de óxido de alquileo de la composición de programa controlado. Si los diferentes óxidos de alquileo se hacen reaccionar en sucesión, se obtienen las cadenas de poliéter que tienen distribución similar a bloque de los elementos fundamentales de óxido de alquileo.

20

La longitud de las cadenas de poliéter varía aleatoriamente dentro del producto de reacción a cerca de un valor medio de sustancialmente el valor estequiométrico que resulta de la cantidad agregada.

25 La mezclas de alcoxilato preferidas de la fórmula general (I) se pueden obtener al hacer reaccionar alcoholes de la fórmula general $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ con óxido de propileno/ óxido de etileno en la secuencia mencionada anteriormente

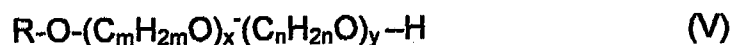
82
77
77

bajo condiciones de alcoxilación. Las condiciones de alcoxilación adecuadas se describieron anteriormente y 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, tal como KOH; en la 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 que ocurre una distribución aleatoria de homólogos inevitablemente, el valor medio del cual se especifica aquí con p, n, m, y q.

En el caso de una propoxilación preferida desarrollada inicialmente y la posterior etoxilación, el contenido de alcohol residual en los alcoxilatos se puede reducir en razón a que el óxido de propileno experimenta la adición más uniformemente en el componente alcohol. En contraste, el óxido de etileno reacciona preferencialmente con etoxilatos, 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 una regla, un olor natural que puede ser sustancialmente suprimido por la alcoxilación completa.

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



Pueden estar presentes, en donde

83
78
78

R es un radical isotridecilo,

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

5 m es el número 3 o 4 y al mismo tiempo n es el número 2 y x y y, independientemente el uno del otro, son números de 1 a 20,

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

10 Estos alcoxilatos de isotridecanol similares a bloque se describen, por ejemplo, en la DE 196 21 842 A1, el contenido completo de la descripción en este contexto se incorpora aquí como referencia en la presente invención.

15 El isotridecanol en el que se basa el componente alcohol (alcohol isotridecilo) es de origen sintético y se prepara por oligomerización de los bloques elementales de olefina inferiores adecuados y la posterior oxosíntesis (hidroformilación). Así, el isobutileno, 1-butileno, 2-butileno, o mezclas de estos se pueden trimerizar catalíticamente, el propileno puede ser tetramerizado catalíticamente o el 2-metil-1-penteno se puede dimerizar catalíticamente. Las olefinas C_{12} así obtenidas
20 luego se convierten en el alcohol C_{13} homólogo, por ejemplo por medio de CO y H_2 sobre un catalizador adecuado.

La principal cantidad de isotridecanol consiste de alcoholes C_{13} primarios que tienen al menos 3 en particular 4, ramificaciones (cadenas laterales alquilo). Como
25 una regla, existen tetrametilnonanoles, por ejemplo 2, 4, 6, 8-tetrametil-1-nonanol o 3, 4, 6, 8-tetrametil-1-nonanol. Los etildeimetil nonanoles, tal como el 5-etil-4,7-dimeti-1-nonanol, también pueden estar presentes.

84
79

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

- Alcanol C_{11} ramificado (isoundecanol) 2-15% en peso,
- Alcanol C_{12} ramificado (isododecanol) 15-35% en peso,
- Isotridecanol 55-75% en peso y
- Alcanol C_{14} ramificado (isotetradecanol) 1-10% en peso,

Los "alcoholes C_{13} - C_{15} - oxo", que son mezclas de olefinas lineales correspondientes, es decir α -dodeceno y α -tetradeceno, que se han hidroformilado, se distinguen del isotridecanol utilizado en la presente invención.

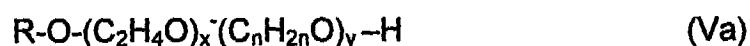
Los alcoholes C^3 - y C^{15} - obtenidos son lineales y no tienen más de una ramificación.

Los grados de alcoxilación x y y que, como una regla, son valores promedio en razón a una distribución aleatoria de las unidades de óxido de alquileo que tienen un máximo de frecuencia están generalmente presentes, preferiblemente son, independientemente uno del otro, números de 1.5 a 12. Por medio de catalizadores de alcoxilación especiales, por ejemplo bentonitas modificadas o

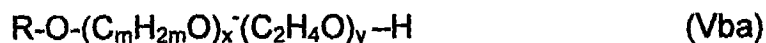
85
80
80

hidrotalcitas, como se describe en la WO – A 95/04024, la distribución aleatoria se puede restringir grandemente de tal forma que se obtienen alcoxilatos de rango angosto.

- 5 Los alcoxilatos de isotridecanol similares a bloque (V) describen un óxido de etileno/ óxido de propileno o aductos de óxido de butileno de la fórmula (Va)



- 10 En donde $n=3$ (Va) o 4 o el óxido de propileno o los aductos de óxido de butileno/óxido de etileno de la fórmula (Vb).



- 15 En donde $m=3$ o 4 (Vb).

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

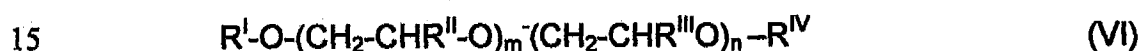
- 20 La proporción de las variables x y y , que es uno de los factores decisivos con respecto al balance entre las porciones moleculares hidrofílicas e hidrófobas, es mayor que o igual a 1 en el caso de los aductos (Va); preferiblemente la proporción de x a y es de 1:1 a 4:1, en particular de 1.5:1 a 3:1.

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

86
81
81

Otra clase adecuada de tensoactivos no iónicos comprende alcoxilatos de alcohol desactivados, en particular de los alcoxilatos de alcohol mencionados anteriormente. En una modalidad preferida, ellos son los alcoxilatos de alcohol desactivados correspondientes de los alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (I), (II), (III), y (V). La desactivación se puede efectuar, por ejemplo, con sulfato dialquilo, haluros de alquilo C₁₋₁₀, haluros de fenilo, preferiblemente cloruros o bromuros, particularmente preferido el cloruro de ciclo hexilo, bromuro de ciclo hexilo, cloruro de fenilo o bromuro de fenilo.

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



En donde

R^I es hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀,

20

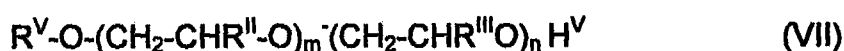
R^{II} y R^{III} son idénticos o diferentes y, en cada caso independiente uno del otro, son hidrógeno, metilo o etilo,

25

R^{IV} es alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente alquilo C₁-C₄, o ciclo hexilo o fenilo, m' y n' son idénticos o diferentes y son mayores que o igual a cero, con la condición que la suma de m' y n' es de 3 a 300.

87
82
82

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



5

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

10 $(R^{IV}O)_2 SO_2$ (VIII) o un haluro de alquilo C_1-C_{10} , en particular haluro de alquilo C_1-C_4 , preferiblemente cloruro o bromuro, ciclo hexilo o haluro de fenilo, preferiblemente cloruro o bromuro,

En donde R^{IV} tiene el significado mencionado anteriormente, en la presencia de un hidróxido de metal álcali. La reacción se lleva a cabo en una temperatura de 20 a
15 60 °C en la presencia de una solución acuosa de un hidróxido de metal álcali, la concentración de hidróxido de metal álcali no se permite que sea menor de 35% en peso, basado 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 1 mol de hidróxido de metal álcali se utiliza por mol equivalente de grupos hidroxilo
20 orgánicos. Todos los grupos alquilo que ocurren en la fórmula mencionada anteriormente (VI); (VII) y (VIII) pueden ser de cadena recta y ramificada. 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-
25 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 y se originan de los alcoholes obtenidos por la síntesis oxo- cf. En este contexto Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4th edición, Volumen 7, páginas 215 a 217, y Volumen 11, páginas 435 y 436).

5

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

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

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

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

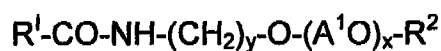
20 Otra clase de tensoactivos no iónicos comprenden alquilpoliglucósidos que tienen preferiblemente 6 a 22, particularmente preferiblemente 10 a 18, átomos decarbono en la cadena alquilo. Estos compuestos generalmente comprenden de 1 a 20, preferiblemente 1.1 a 5 unidades de glucósido.

25 Otra clase de tensoactivos no iónicos comprenden N-alquilglucamidas de la estructura general

89
84
84

En donde B¹ es un alquilo C₆- a C₂₂, B² es hidrógeno o alquilo C₁-a C⁴- y D es un radical polihidroxi alquilo que tiene 5 a 12 átomos de carbonos 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, se obtienen tales compuestos mediante la acilación de azúcares aminatados reductivamente con cloruros de ácidos de ácidos C₁₀- a C₁₈ carboxílicos.

Los tensoactivos no iónicos adecuados adicionalmente son los alcoxilatos de amida de ácido graso desactivado que se describen en la WO-A 95/11225 y son de la fórmula general



15 En donde

R¹ es un alquilo C₅- a C₂₁- o radical alquenoilo,

R² es un grupo alquilo C₁- a C₄-

20

A¹ es alquilenos C₂ a C₄,

y es el número 2 o 3 y

25 x tiene un valor de 1 a 6.

Ejemplos de tales compuestos son los productos de reacción de N-butiltriglicolamina de la fórmula H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ con dodecanoato de metilo o los productos de reacción de etiltetraglicolamina de la fórmula H₂N-(CH₂-

70
88
85

$\text{CH}_2\text{-O})_4\text{-C}_2\text{H}_5$ con una mezcla comercial de ésteres de metilo de ácido C_8 -a C_{18} graso.

El polihidroxi o los derivados de ácido polialcoxi- graso, tal como amidas de ácido polihidroxi graso, N-alcoxi o amidas de ácido N-ariloxi polihidroxi graso, etolixatos de amida de ácido graso, en particular aquellas desactivadas, y alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso son adicionalmente adecuados como tensoactivos no iónicos.

- 10 Los copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno (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 tribloque que tienen bloques de polietileno/ polipropileno/ polietileno y un peso molecular de entre 4000 a 16000, la
- 15 cantidad por peso de los bloques de polietileno es de 55 a 90%, basado en el copolímero de tres bloques. Los copolímeros de tres bloques que tienen un peso molecular mayor de 8000 y un contenido de polietileno de 60 a 85% en peso, basado en el copolímero de tres bloques, son particularmente preferidos. Estos copolímeros de tres bloques preferidos están disponibles comercialmente en
- 20 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, la descripción completa de esta en este contexto se incorpora aquí como referencia en la presente invención.

- 25 Adicionalmente, los copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno que se bloquean 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,

91
86
86

como un compuesto de partida para la reacción con un óxido de alquileo. En adición, por ejemplo, la desactivación en ambos extremos se puede efectuar por la reacción del copolímero en bloque libre con sulfato de dialquilo, haluros de alquilo C₁₋₁₀, haluros de fenilo, preferiblemente cloruros o bromuros, particularmente
5 preferiblemente cloruro de ciclohexilo, bromuro de ciclohexilo, cloruro de fenilo o bromuro de fenilo.

Los tensoactivos no iónicos individuales o una combinación de tensoactivos no iónicos diferentes se pueden utilizar adicionalmente. Es posible utilizar
10 tensoactivos no iónicos de solo una clase, en particular solo alcoholes etoxilados C₄ a C₂₂. Alternativamente, sin embargo, también es posible utilizar mezclas de tensoactivo de diferentes clases.

La concentración de tensoactivo no iónico en la composición de acuerdo con la
15 invención puede variar dependiendo de las condiciones de lixiviación. En particular como una función al material a ser lixiviado. El tensoactivo no iónico es preferiblemente soluble en la composición que contiene cianuro acuoso en una concentración que permite un incremento significativo en el contenido de extracción del oro o la plata, una reducción significativa en la duración de la
20 lixiviación o una reducción significativa en la cantidad requerida de sales de cianuro en el licor. La concentración del tensoactivo no iónico en la composición de acuerdo con la invención es por lo tanto preferiblemente de 0.01 a 0.1% en peso, particularmente preferiblemente de 0.02 a 0.09% en peso, en particular de 0.25 a 0.75% en peso, especialmente de 0.03 a 0.07% en peso.

25

Se debe destacar expresamente que las composiciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar en diferentes rangos de concentración durante el

92
85
87

proceso de extracción (procedimiento de gradiente). Adicionalmente, las sustancias de superficie activa (como parte de la composición) se pueden agregar parcial o completamente aún antes de empezar el proceso de extracción al material de partida o roca, por ejemplo durante el molido del material.

5

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 que es ventajoso utilizar una concentración mayor al inicio del proceso de extracción que antes del final de la lixiviación.

10

Más aún, la composición de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente al menos un tensoactivo aniónico y/o al menos un tensoactivo catiónico y/o al menos un tensoactivo anfotérico.

15

En una modalidad preferida, al menos un tensoactivo aniónico se selecciona del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanos sulfonatos, sarcosinatos de N-acilo, alquilbenceno sulfonatos, sulfonatos de oleofina y disulfonatos de oleofina, sulfonatos de alquiléster, ácidos policarboxílicos sulfonatados, alquilgliceril sulfonatos, sulfonatos de éster de glicerilo de ácido graso, sulfatos de éter de polieglicol alquilfenol, parafin sulfonatos, fosfatos de alquilo, isotionatos de acilo, acil tauratos, acilmetil tauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenil succínicos o monoésteres o monoamidas de estos, ácidos alquilsulfo succínicos o las amidas de estos, mono- y diésteres de ácidos sulfa succínicos, alquilpoliglicósidos sulfatados, carboxilatos de alquilpoliglicol y hidroxialquilo sarcosinatos.

20

25

95
88
88

Tensoactivos aniónicos adecuados son sulfatos de alcohol graso o alcoholes graso que tienen, por ejemplo, 8 a 22, preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono, sulfatos de alcohol C_{12} - C_{18} , laurilsulfato, sulfato de cetilo, miristil sulfato, sulfato palmitilo, sulfato estearilo y sulfato de alcohol graso de cebo.

5

Los tensoactivos aniónicos adecuados adicionales son alcoholes C_8 - a C_{22} -etoxilados sulfatados (sulfatos de alquiléter) o las sales solubles de estos. Los compuestos de este tipo se preparan, por ejemplo, al alcoxilar primero un alcohol C_8 - a C_{22} -, preferiblemente un alcohol C_{10} - a C_{18} , por ejemplo un alcohol graso, y

10 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 se utiliza por mol de alcohol. La alcoxilación de los alcoholes puede, sin embargo, también ser llevada a cabo solo con óxido de propileno o, si es apropiado, óxido de butileno. Aquellos alcoholes C_8 - a C_{22} alcoxilados que

15 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 el óxido de etileno, óxido de propileno y unidades de óxido de butileno en la forma de bloques o en una distribución aleatoria. Dependiendo del tipo de catalizador de

20 alcoxilación, los sulfatos de alquiléter que tienen una distribución homóloga de óxido alquileo más amplia o angosta se pueden obtener.

Tensoactivos aniónicos adecuados adicionales son alcanos sulfonatos, tal como alcano sulfonatos C_8 - a C_{24} -, preferiblemente alcano sulfonatos C_{10} a C_{18} , y/o

25 solución jabonosa, tal como, por ejemplo, sales de sodio y potasio de ácidos carboxílicos C_8 a C_{24} saturados y/o insaturados.

94
89
89

Tensoactivos aniónicos adecuados adicionales son los alquilbenceno sulfonatos C_8 a C_{20} lineales ("LAS"), alquilbenceno sulfonato C_9 - a C_{13} preferiblemente lineales y alquiltoluenos sulfonatos C_9 a C_{13} .

- 5 Los olefinsulfonatos C_8 a C_{24} y -disulfonatos, que también pueden ser mezclas alqueno e hidroxí alcano sulfonatos o -disulfonatos, sulfonatos de alquiléster, ácidos policarboxílicos sulfonatados, sulfonatos de alquilglicerilo, sulfonatos de éster de glicerilo de ácido graso, sulfatos de poliglicoléter de alquilfenol, parafin sulfonatos que tienen aproximadamente 20 a aproximadamente 50 átomos de
- 10 carbono (basados en parafinas o mezclas de parafina obtenidas de fuentes naturales), los fosfatos de alquilo, y isetionatos de acilo, tauratos de acilo, atúralos acilmetilo, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenil succínicos o los monoésteres o monoamidas de estos, ácidos alquilsulfo succínicos o las amidas de estos, mono- y diésteres de ácidos sulfosuccínicos, ácidos sarcosinatos, alquilpoliglucósidos
- 15 sulfatados, carboxilatos de alquilpoliglicol y sarcosinatos de hidroxialquilo son adicionalmente adecuados como tensoactivos aniónicos.

- Los tensoactivos aniónicos se agregan a la composición de acuerdo con la invención preferiblemente en la forma de sales. los cationes adecuados en estas
- 20 sales son iones de metal alcali, tal como sodio, potasio, y litio, y sales de amonio, tal como, por ejemplo, hidroxietilamonio, di(hidroxietil)amonio y tri(hidroxietil)amonio.

- Los tensoactivos aniónicos individuales o una combinación de tensoactivos
- 25 aniónicos diferentes se puede utilizar. Es posible utilizar tensoactivos aniónicos de solo una clase, por ejemplo, solo sulfatos de alcohol graso o solo alquilbenceno sulfonatos, pero también es posible utilizar mezclas de tensoactivos de diferentes

97
98
99

clases, por ejemplo una mezcla de sulfatos de alcohol graso y alquilbenceno sulfonatos.

En la composición de acuerdo con la invención, el tensoactivo aniónico puede
5 reemplazar hasta el 98%, preferiblemente hasta el 60%, particularmente preferiblemente hasta el 30%, en particular hasta el 10% del tensoactivo no iónico.

Adicionalmente, la composición de acuerdo con la invención puede comprender un tensoactivo catiónico que se selecciona del grupo que consiste de sales de
10 tetraalquilamonio, sales de imidazolinio y óxidos amina.

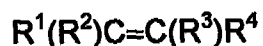
Adicionalmente, los tensoactivos catiónicos como se describen en la WO 99/19435 se puede utilizar. Ejemplos son sales de dialquilmetilamonio C₈- a C₁₆-, sales de dialcoxi dimetilamonio y sales de imidazolinio que tienen un radical alquilo de
15 cadena larga.

En la composición de acuerdo con la invención, el tensoactivo catiónico puede reemplazar hasta el 99%, preferiblemente hasta el 60%, particularmente preferiblemente hasta el 30%, en particular hasta el 10% del tensoactivo no iónico.

20

Si se utiliza un tensoactivo anfotérico en la composición de acuerdo con la invención, esta se puede seleccionar del grupo que consiste de los tensoactivos que comprende ácidos carboxílicos, preferiblemente ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, y adicionalmente al menos una unidad de monómero

25 etilénicamente insaturada de la fórmula general (IX)



(IX),

9/6
9/1
9/1

En donde R^1 a R^4 , independiente de otro, son $-H$, $-CH_3$, un radical alquilo de cadena recta o ramificada que tiene 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo mono- o poli insaturado de cadena recta o ramificada que tiene 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenilo como se definió anteriormente que se sustituyen por $-NH_2$, $-OH$ o $-COOH$, un grupo heteroatómico que tienen al menos un grupo cargado positivamente, un átomo de nitrógeno cuaternizado o al menos un grupo amino que tiene una carga positiva en el rango del ph de 2 a 11 o son $-COOH$ o $-COO R^5$, en donde R^5 es un radical de hidrocarburo de cadena recta o ramificada saturado o insaturado que tiene 1 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos de las unidades de monómero mencionadas anteriormente de la fórmula (I) son sales dialilamina, metil dialilamina, tetrametil amonio, sales de acrilamido propil(trimetil)amonio, (R^1 , R^2 y $R^3 = H$, $R^4 = C(O)NH (CH_2)_2N^+(CH_3)_3X^-$), sales de metacrilamidopropil(trimetil)amonio (R^1 y $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, H , $R^4 = C(O)NH (CH_2)_2N^+(CH_3)_3X^-$).

Tensoactivos anfotéricos particularmente preferidos comprenden, como unidades de monómero, derivados de dialilamina, en particular sal de dimetil dialilaminio y/o sal de metacrilamidopropil(trimetil)aminio, preferiblemente en la forma del cloruro, bromuro, yoduro, hidróxido, fosfato, sulfato, hidrogen sulfato, etil sulfato, metil sulfato, mexilato, toxilato, formato o acetato, en combinación con unidades de monómero del grupo que consiste de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

25

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

97
92
92

solo una clase, pero también es posible utilizar mezclas de tensoactivos de diferentes clases.

En la composición de acuerdo con la invención, el tensoactivo anfotérico puede
5 reemplazar hasta el 99%, preferiblemente hasta el 60%, particularmente preferiblemente hasta el 30%, en particular hasta el 10%, del tensoactivo no iónico.

La composición de acuerdo con la invención tiene un ph de, preferiblemente, de 8 a 13, particularmente preferiblemente de 9 a 12, en particular de 9 a 11. El
10 contenido de cianuro de la composición de acuerdo con la invención es preferiblemente de 100 a 500 ppm, particularmente preferiblemente de 100 a 400 ppm, en particular de 100 a 300 ppm.

Es adicionalmente preferible si la composición de acuerdo con la invención
15 comprende adicionalmente de 100 a 500 ppm, particularmente preferiblemente de 100 a 400 ppm, en particular de 100 a 200 ppm,. De cal.

Adicionalmente, la composición de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente al menos un floculante. Se mencionan ejemplos correspondientes
20 en "The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa", The South African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 1. 1987, páginas 287 y 288, la descripción completa se incorpora aquí como referencia en la presente invención. Ejemplos adecuados son poliacrilamidas y cal.

25 Estos dispersantes también pueden opcionalmente actuar como inhibidores de escoria, debido a que ellos dispersan el carbonato de calcio CaCO_3 que se forma

98
93
93

en el medio alcalino, y así, evita por ejemplo una obstrucción de las boquillas o la formación de escoria en las tuberías.

Independientemente de esto, la composición de acuerdo con la invención puede comprender al menos un inhibidor de escoria adicional. Los inhibidores de escoria adecuados, se describen, por ejemplo en la WO 04/055052, en donde se describen copolímeros de ácido (meth) acrílico, que comprende

a) De 50 a 80% en peso de una estructura básica de ácido poli(meth)acrílico,

b) De 1 a 40% en peso de al menos una unidad que se une a la estructura básica y se selecciona del grupo que consiste de unidades de isobuteno, unidades de terelactona y unidades de isopropanol y

c) De 5 a 50% en peso de unidades de amina basado en ácidos aminoalquil sulfónicos,

El peso total de las unidades en el polímero que contiene sulfona es de 100% en peso, y todos los pesos se basan en el copolímero que contiene sulfona.

Los copolímeros de ácido (met) acrílico de acuerdo con la WO 04/099092 muestran preferiblemente un peso molecular promedio ponderado de ácido sulfónico que contiene polímero de 1000 a 20000 g/mol y se pueden producir preferiblemente mediante las siguientes etapas de proceso:

1) Polimerización de radical libre de ácido (met) acrílico en la presencia de isopropanol con o sin agua, con un polímero Y resultante y

10/96/96

- Polímeros opcionalmente hidrolizados de maleinimida (de acuerdo con la DE 43 42 930),

5 - Aminopolicarboxilatos de naftilo (de acuerdo con la EP 0 538 969),

- Ácidos oxaalcanopolifosfónicos (de acuerdo con la EP 330 075),

10 - Ácidos polihidroxiaclano-amino-bis-metileno fosfónicos (de acuerdo con la DE 40 16 753),

Y

- Glucosanos oxidados (de acuerdo con la DE 43 30 359).

15 Los documentos mencionados anteriormente se incorporan como referencia con respecto a los inhibidores de escoria.

Adicionalmente, la composición de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente al menos un dispersante, seleccionado por ejemplo del grupo que
20 consiste de sales de ácido naftaleno sulfónicos, condensados de ácidos naftaleno sulfónicos y formaldehído, y policarboxilatos. Los dispersantes correspondientes están comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Tamol®, Sokalan® y Neka® de BASF AG y bajo el nombre comercial Solsperse® de Lubrizol.

25

La presente invención se relaciona adicionalmente con una composición acuosa que contiene cianuro que comprende un tensoactivo no iónico que se selecciona

97-102
97

del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol que se alcoxilan con óxido de propileno o óxido de butileno; alcoxilatos de alcohol que son alcoxilatados con al menos dos óxidos de alquilenos diferentes seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; ésteres de ácidos grasos alcoxilados que se alcoxilan con óxido de propileno u óxido de butileno; ésteres de ácidos grasos alcoxilados que se alquilan con al menos dos alcoxilatos diferentes seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alcoxilatos de alquifenol que se alcoxilan con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alquifenol que se alcoxilan con al menos dos alcoxilatos diferentes seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alquilpoliglucósidos; N-alquilpoliglucósidos; N-alquilglucamidas; ésteres de poliglicol de ácido graso; alcoxilatos amina de ácido graso; alcoxilatos de amida de ácido graso; alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso; amidas de ácido N-alcoxipolihiidroxigraso; amidas de ácido N-ariloxipolihiidroxigraso; copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno; alcoxilatos de poliisobuteno; derivados de anhídrido de poliisobuteno/maleico; glicéridos de ácido graso; ésteres de sorbitán; derivados de ácido polihiidroxigraso; derivados de ácido polialcoxi-graso; bisglicéridos y mezclas de estos.

20

Para las características adicionales de esta segunda composición de acuerdo con la invención, en particular con respecto a los tensoactivos preferidos de las clases tensoactivo individual, se hace referencia a las anteriores declaraciones con respecto a la primera composición de acuerdo con la invención.

25

La presente invención se relaciona adicionalmente con un proceso para extraer metales, en particular oro y/o plata de materiales que contienen metal.

70398
98

El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza luego por las siguientes etapas de proceso:

- 5 (a) Suministrar un material que contiene metal opcionalmente molido,
- (b) Suministrar una composición de acuerdo con la invención y
- (c) Llevar el material que contiene metal en contacto con la composición
- 10 descrita anteriormente de acuerdo con la invención en la presencia
- de un agente de oxidación, se obtiene un licor madre enriquecido con
- complejos de cianuro de metal.

En una modalidad particular de la presente invención, las etapas de procesos (a),

- 15 (b) y (c) se siguen por las siguientes etapas de procesos (d) y (e):

- (d) Separación de complejo de metal de la composición y
- (e) Reducción del metal complejo para dar el metal elemental.

20

El proceso de acuerdo con la invención es adecuado en principio para extraer cualquier metal a partir de un material de partida que comprende el metal correspondiente, dado que el metal forma un compuesto sustancialmente soluble con el cianuro y se puede así disolver del material de partida. En una modalidad

25 preferida de la presente invención, el proceso es adecuado para extraer oro, plata y/o platino. En una modalidad particularmente preferida, el proceso de acuerdo con la invención es adecuado para extraer oro y/o palta. Adelante, se describe la

104
99
99

extracción de metales nobles oro y/o plata en más detalle. La declaración aplica en su generalidad también a todos los otros metales que se pueden extraer por el proceso de acuerdo con la invención.

- 5 Los procesos de acuerdo con la invención se llevan a cabo preferiblemente al crear una pila de material que contiene metal noble y luego rociarla desde arriba con la composición de acuerdo con la invención. El rociado del material que contiene oro se efectúa preferiblemente en forma de gotas. Después de la separación del complejo de cianuro de oro de la composición, esta se puede
- 10 utilizar de nuevo para procesos de lixiviación adicionales.

Los agentes de oxidación utilizados en este proceso de acuerdo con la invención son, por ejemplo oxígeno, por ejemplo en la forma de oxígeno atmosférico, peróxido de hidrógeno y otros agentes de oxidación adecuados.

15

Una mezcla que, en adición a los otros metales o compuestos de metal, comprende oro en forma metálica se utiliza preferiblemente como material que contiene oro.

- 20 En una modalidad preferida del proceso de acuerdo con la invención, el material que contiene oro comprende oro metálico, si es apropiado como una aleación con plata y/o otros metales nobles y/o contaminado con impurezas de otros metales y/o junto con minerales de metal.

- 25 La ocurrencia del material que contiene oro, por ejemplo, en forma pura o en forma unida, por ejemplo como minerales.

100
100
100

El material que contiene oro se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de cuarzo que contiene oro, piritas que contienen oro, silvanita, (AuAgTe_4) , nagiagita, $(\text{Pb, Au}) (\text{S, Te, Sb})_{1-2}$ y calvaita (Crennerita, AuTe_2).

- 5 En una modalidad adicional de la presente invención, el material que contiene oro son desechos electrónicos.

Los desechos electrónicos se pueden originar, por ejemplo, de tarjetas de circuitos de ensambles electrónicos, módulos semi conductores pulverizados, tal como, por
10 ejemplo, circuitos integrados, de los residuos de baterías secas después de tratamientos pirolíticos de estos o de residuos que permanecen de procesos de reciclaje de desechos electrónicos y mecánicos.

Por ejemplo, minerales de plata sulfídica, tal como *silver glance* (argentita) Ag_2S ,
15 *estromeyerita* CuAgS ($= \text{"CuS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}"$) y sulfuros dobles de plata con sulfuro de arsénico y sulfuro de antimonio, por ejemplo *fahlore* $(\text{Cu, Ag})_3 (\text{Sb, As})\text{S}_3$, ($= 3(\text{Cu, Ag})_2\text{S} \cdot (\text{Sb, As})_2\text{S}_3$), *proustite* (mineral de plata rojo claro) Ag_3AsS_3 ($= 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$), *pirargirite* (mineral de plata rojo oscuro) Ag_3AsS_3 ($= 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), *miargirite* AgSbS_2 ($= 2\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), y *horn silver* AgCl (*clorargirite*) o AgBr
20 (*bromargirite*), se pueden utilizar como materiales que contienen plata.

Es preferible si el material que contiene metal se extraiga tenga un tamaño específico. Si las partículas de material individual que se extraen son demasiado grandes, el rendimiento del metal lixiviado es muy bajo. De otra parte, un tamaño
25 de partícula excesivamente pequeño conduce a índices de flujo muy bajo de la composición de acuerdo con la invención a través del material que contiene metal. El material que contiene metal se somete por lo tanto generalmente a uno o más

106
101
101

etapas de molido antes del proceso de lixiviación. Si se llevan a cabo una o más etapas de molido, ellos preferiblemente se pueden llevar a cabo en la presencia del tensoactivo no iónico suministrado de acuerdo con la invención, por ejemplo en la forma de una solución acuosa. Si es apropiado, entonces se puede dispensar con la adición del tensoactivo no iónico en la lixiviación con cianuro actual.

Si es apropiado, dependiendo del tipo de material que contiene metal, en particular en el caso de la extracción de oro y plata, especialmente en el caso de la extracción de oro, es ventajoso si el material molido se somete a una etapa de aglomeración antes de la lixiviación con cianuro actual. Si se implementa una etapa de aglomeración, esta se puede llevar a cabo preferiblemente en la presencia del tensoactivo no iónico suministrado de acuerdo con la invención, por ejemplo en la forma de una solución acuosa. Si es apropiado, entonces es posible dispensar con la adición del tensoactivo no iónico en la lixiviación con cianuro actual. Como un resultado de la adición de tensoactivo durante la aglomeración, la humectación sustancialmente completa del material que contiene metal con una solución acuosa que contiene cianuro se puede asegurar. El agente de aglomeración se prepara generalmente por mezcla mecánica de 2 a 10 kg de cal o cemento, particularmente preferiblemente cemento Pórtland, por tonelada métrica de material que contiene metal a ser aglomerado, con 8 a 16 % de una solución que contiene cianuro opcionalmente acuoso, preferiblemente con la adición de tensoactivo no iónico suministrado de acuerdo con la invención.

En una modalidad adicional de la presente invención, también es posible aplicar el tensoactivo no iónico suministrado de acuerdo con la invención independientemente de una solución que contiene cianuro acuoso, por ejemplo como una solución acuosa separada, al material a ser lixiviado. Esto se puede

107
102
102

efectuar preferiblemente inmediatamente antes, después o durante la aplicación de la solución que contiene cianuro acuoso. Dependiendo del material a ser lixiviado, puede ser suficiente si el tensoactivo no iónico suministrado de acuerdo con la invención se utiliza solo en los primeros pasos de la lixiviación con cianuro, por ejemplo durante uno o dos días, mientras que de aquí en adelante se puede utilizar gradualmente menos tensoactivo (procedimiento gradiente) o se puede dispensar con la adición de tensoactivo.

El trabajo de las soluciones de complejo de cianuro que contienen metal así obtenidas se efectúa por un método conocido por la persona experta en la técnica, por ejemplo por adsorción sobre carbón activo o intercambiadores de ión y la reducción por adición de zinc o mediante un método electro químico.

La presente invención se relaciona adicionalmente con el uso de tensoactivos no iónicos que, en una concentración de 0.01 a 0.2% en peso, particularmente preferiblemente de 0.01 a 0.1% en peso, en particular de 0.1 a 0.05% en peso, en una solución acuosa se ajusta a un pH de 9.8 a 10.2 con NaOH, en 23 °C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre el vidrio después de un 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°, en la lixiviación con cianuro para extraer metales, preferiblemente oro, plata y/o platino, particularmente preferiblemente oro y/o plata.

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el uso de tensoactivos no iónicos seleccionados del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol que se alcoxilan con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alcohol que se

108
103
103

alcoxilan con al menos dos óxidos de alquileo diferentes seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; ésteres de ácido graso alcoxilado que se alcoxilan con óxido de propileno o óxido de butileno; alcoxilatos de alcohol que son alcoxilatados con al menos dos óxidos de alquileo diferentes seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; ésteres de ácidos grasos alcoxilados que se alquilan con al menos dos alcoxilatos diferentes seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alcoxilatos de alquilfenol que se alcoxilan con óxido de propileno u óxido de butileno; alquilpoliglucósidos; N-alquilpoliglucósidos; N-alquilglucamidas; ésteres de poliglicol de ácido graso; alcoxilatos amina de ácido graso; alcoxilatos de amida de ácido graso; alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso; amidas de ácido N-alcoxipolihiidroxí-graso; amidas de ácido N-arilooxipolihiidroxí-graso; copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno; alcoxilatos de poliisobuteno; derivados de anhídrido de poliisobuteno/maleico; glicéridos de ácido graso; ésteres de sorbitán; derivados de ácido polihidroxí-graso; derivados de ácido polialcoxí-graso; bisglicéridos y mezclas de estos en la lixiviación con cianuro para extraer metales, preferiblemente oro, plata y/o platino, particularmente preferiblemente oro y/o plata.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos sin limitarla.

Determinación del ángulo de contacto

Se mide el ángulo de contacto con un video basado en un instrumento de medición de lata velocidad para la determinación del ángulo de contacto del tipo

109
104
104

OCAH 200 de la compañía Dataphysics Instruments GmbH, Raiffeisenstr. 34, Fildersstadt, en un portaobjeto de vidrio extra blanco de Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerke GmbH & Co. Kg, Braunschweig. Los tensoactivos o combinaciones de tensoactivo de acuerdo con la invención listados en la tabla 1 se
5 utilizan en una solución acuosa basificada a un ph de 10 mediante hidróxido de sodio en las concentraciones listadas (% por peso) en la tabla 2. Se determina el ángulo de contacto a 23 °C un segundo después de la aplicación. Bajo estas condiciones el ángulo de contacto de la solución de hidróxido de sodio de ph 10 sin agregar tensoactivo es 51°. De acuerdo con esto, se listan ejemplos que no
10 están de acuerdo con la invención en la tabla 3. Las declaraciones con respecto al contenido de óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO) se entienden como molar, basado en un mol de alcohol (tabla 1). La alquilación se lleva a cabo en forma de bloques en el orden indicado o por mezcla aleatoria.

15 Ensayos de columna

Ensayos de columna, en donde las muestras representativas de la roca que contiene oro se empacan en columnas y se les práctica lixiviación con solución con cianuro alcalino, se utilizan como un modelo para llevar a cabo la lixiviación
20 por pila industrialmente.

La adición de tensoactivos de acuerdo con la invención resulta en un incremento del producto de oro y/o mejora en la cinética de lixiviación o una reducción de la cantidad de cianuros necesaria para lixiviación.

25

Para revisar la eficacia mejorada de las composiciones reivindicadas que contienen tensoactivos, las soluciones acuosas que contienen 0.05% NaCN; que

740
105
105

se han basificado a pH 10 por hidróxido de sodio, y 50-200 ppm de tensoactivo respectivamente, se utilizan en comparación con las soluciones respectivas que no contienen tensoactivos. La lixiviación se lleva a cabo durante 30 días bajo adición continua o discontinua de tensoactivo en una proporción de flujo de 180 ml/ día por kg de mineral.

Las columnas tienen un diámetro interno de 12 cm, una longitud de 100 cm y se llenan con aproximadamente 25 kg de mineral. El mineral se muele a un tamaño de partícula x de $0.5 \leq x \leq 2.5$ cm y se tamiza. El contenido de oro es de 0.5 a 1.5 g/t de roca. Los minerales de minas Minera Yanacocha, SRL, Oeste Pit o Quinua Pit, Cajamarca, Perú y Minera Nueva California, Carretera Mancos km 15, Distrito de Mancos, Provincia Yungay, Ancash- Perú, se utilizan, los resultados se resumen en la tabla 4.

15 **Tabla 1**

Ejemplo de sistema tensoactivo No.	Composición química
1	alcohol Guerbet C ₁₀ + 1.2 PO + 4.8 EO
2	alcohol Guerbet C ₁₀ + 2.5 PO + 6.0 (mezcla aleatoria)
3	alcohol Guerbet C ₁₀ + 6.7 EO + 6.5 PO (mezcla aleatoria)
4	alcohol-oxo-C ₉ C ₁₁ + 7 EO + 1.5 BuO
5	Iso-alcohol-oxo-C ₁₀ + 10 EO + 1.6 óxido de centeno
6	alcohol-oxo-C ₁₃ -C ₁₅ + 6.1 EO + 3.2 PO, grupos extremos cubiertos con DUS (sulfato de dimetilo)
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 n-hexanol óxido de penteno + 5 EO 60/30 peso-%

144
106
106

11	alcohol-oxo-C ₁₃ C ₁₅ + 6.1 EO + 3.3 PO grupos extremos cubiertos con DMS (dimetilsulfato) /44 PO + 38 EO 65/35 peso-%
12	Pluronic® PE 6400 (PO-EO-polímero de bloque, BASF AG, Ludwigshafen)
13	Pluronic® PE 6800 (PO-EO-polímero de bloque, BASF AG, Ludwigshafen)
14	Emulan® HE 50 (etoxilato de alcohol, BASF AG, Ludwigshafen)
15	Plurafac® LF 403 (etoxilato de alcohol graso, BASF AG, Ludwigshafen)
16	Lutensol® AT 11 (etoxilato de alcohol graso C ₁₆ C ₁₈ , BASF AG, Ludwigshafen)
17	Texapon® NSO (solución acuosa, sal Na sulfato de lauriléter, Cognis, Düsseldorf)

Tabla 2

Ejemplo de Sistema Tensoactivo No.	% en peso en NaOH acuoso, pH 10	Ángulo de Contacto [0] después de 1 seg a 23°C
1	0.05	23
1	0.20	18
2	0.05	22
2	0.10	11
3	0.10	16
4	0.10	17
5	0.05	12
5	0.01	18
6	0.05	23
7	0.01	21
7	0.05	11
8	0.05	32
9	0.01	26
9	0.1	19

142
407
107

Ejemplo de Sistema Tensoactivo No.	% en peso en NaOH acuoso, pH 10	Ángulo de Contacto [0] después de 1 seg a 23°C
7	0.03	16
7	0.1	09
10	0.003	22
10	0.005	17
11	0.005	28

Tabla 3

Sistema tensoactivo No.	% en peso en NaOH acuoso, pH 10	Ángulo de Contacto [0] después de 1 seg a 23°C
12	0.2	49
13	0.2	46
14	0.2	44
15	0.2	47
16	0.2	48
17	0.2	43

5 Tabla 4

Ejemplo de sistema tensoactivo No.	ppm concentrado	Au acumulado después de Rendimiento				Observaciones
		5 días	10 días	20 días	30 días	
-	-	79	80.5	82	82	Yanacocha Quinoa Pit
10	50	80	82	83	84	Adición continua de tensoactivo
3	50	81	84	84.5	84.5	Adición continua de tensoactivo
7	50	79.5	82	84	86	Adición continua de tensoactivo

714
~~109~~
109

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Una composición que contiene cianuro acuoso que comprende al menos un tensoactivo no iónico, en donde el tensoactivo no iónico, en una concentración de 0.01 a 0.2% en peso en una solución acuosa ajustada a un pH de 9.8 a 10.2 con NaOH, en 23° C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo, por al menos 10°.
- 10 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición tiene un ángulo de contacto sobre vidrio después de 40°.
- 15 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona 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 amina de ácido graso, alcoxilatos amida de ácido graso, alcoxilatos alcanolamida de ácido graso, amidas de ácido graso N-alcoxipolihiidroxi, amidas de ácido graso-N-ariloxipolihiidroxi, copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de anhídrido poliisobuteno/maleico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de ácido graso- polihidroxi, derivados de ácido graso-polialcoxi y bisglicéridos.
- 20
- 25

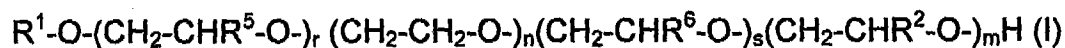
245
40
110

4. Una composición que contiene cianuro acuoso que comprende al menos un tensoactivo no iónico, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol que son alcoxilados con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alcohol que son alcoxilados con al menos dos diferentes óxidos de alquilenos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; ésteres de ácido graso alcoxilados que son alcoxilados con óxido de propileno o óxido de butileno; ésteres de ácido graso alcoxilados que son alquilados con al menos dos diferentes alcoxilatos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alcoxilatos de alquifenol que son alcoxilados con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alquifenol que son alcoxilados con al menos dos diferentes alcoxilatos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alquilpoliglucósidos; N-alquilpoliglucósidos; N-alquilglucamidas; poliglicol ésteres de ácido graso; alcoxilatos amina de ácido graso; alcoxilatos amida de ácido graso; alcoxilatos alcanolamida de ácido graso; amidas de ácido graso N-alcoxipolihiidroxí; amidas de ácido graso-N-ariloxipolihiidroxí; copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno; alcoxilatos de poliisobuteno; derivados de anhídrido poliisobuteno/maleico; glicéridos de ácido graso; ésteres de sorbitán; derivados de ácido graso-polihiidroxí; derivados de ácido graso-polialcoxi; bisglicéridos y mezclas de estos.

276
 III
 III

5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde la composición adicionalmente comprende al menos un tensoactivo catiónico y/o al menos un tensoactivo aniónico.

5 6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (I)



10

en donde

R^1 es al menos alquilo C_{4-22} ramificado solo,

R^2 es alquilo C_{3-4}

R^5 es alquilo C_{1-4}

15

R^6 es metilo o etilo

n tiene un valor medio de entre 1 a 50

m tiene un valor medio de entre 0 a 20

r tiene un valor medio de entre 0 a 50

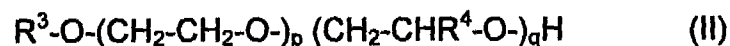
s tiene un valor medio de entre 0 a 50,

20

m es al menos 0.5 si R^5 es metilo o etilo o r tiene el valor 0.

7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de alcoxilato de alcohol de la fórmula general (II)

25



en donde

278
113
113

de 70 a 99% en peso de alcoxilatos A1 en el que C₅H₁₁ tiene el significado n-C₅H₁₁ y

de 1 a 30% en peso de alcoxilatos A2 en el que C₅H₁₁ tiene el significado C₂H₅CH(CH₃)CH₂ y/o CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂. Están presentes en la mezcla.

9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de los alcoxilatos de isotridecanol de la fórmula general (V)



en 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 número 2 y

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

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

10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el tensoactivo no aniónico es un copolímero tribloque que tiene bloques de polietileno/polipropileno/polietileno y un peso molecular de entre 4000 a 16000, la cantidad por peso de los bloques de polietileno es de 55 a 90%

119
111
114

11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en donde se utilizan los alcoxilatos de alcohol desactivado, la desactivación se efectúa con sulfato de dialquilo, haluros de alquilo C_{1-10} o haluros de fenilo.

5

12. Un proceso para extraer metales de materiales que comprenden estos metales, comprende las etapas de proceso:

(a) suministrar un material que contiene metal opcionalmente molido,

10

(b) suministrar una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;

(c) traer el material que contiene metal en contacto con la composición descrita anteriormente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en la presencia de un agente de oxidación, se obtiene un licor madre enriquecido con complejos de cianuro de metal.

15

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el proceso adicionalmente comprende las etapas de proceso (d) y (e):

20

(d) separación del complejo de cianuro de metal del licor madre y

(e) reducción del metal complejado para dar el metal elemental.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en donde el metal es oro, plata y/o platino.

25

120
45
115

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el metal noble es oro y el material que contiene oro es una mezcla que, en adición con otros metales o compuestos de metal, comprenden oro en forma metálica.

5

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el material que contiene oro comprende oro metálico, si es apropiado como una aleación con plata y/o otros metales nobles y/o contaminados con impurezas de otros metales y/o junto con minerales de metal.

10

17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, en donde el material que contiene oro se selecciona del grupo que consiste de cuarzo que contienen oro, piritas que contienen oro, silvanita, (AuAgTe_4) , nagiagita, $(\text{Pb, Au}) (\text{S, Te, Sb})_{1-2}$ y calvita (Crennerita, AuTe_2).

15

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el metal noble es oro y el material que contiene oro es desecho electrónico.

20

19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el metal noble es plata y el material que contiene plata se selecciona del grupo que consiste de plata "glance" Ag_2S , estromeyerita CuAgS ($= \text{"CuS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}"$) y sulfuros dobles de plata con sulfuro de arsénico y sulfuro de antimonio.

25

20. El uso de tensoactivos no iónicos que, 0.01 a 0.2% en peso en una solución acuosa ajustada a un pH de 10 con NaOH, a 23° C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre el vidrio después de 1

segundo por al menos 10° en la lechada de cianuro para extraer metales.

21. El uso de tensoactivos no iónicos, que se seleccionan del grupo que
5 consiste de alcoxilatos de alcohol que son alcoxilados con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alcohol que son alcoxilados con al menos dos diferentes óxidos de alquilenos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; ésteres de ácido graso alcoxilados que son alcoxilados con
10 óxido de propileno u óxido de butileno; ésteres de ácido graso alcoxilados que son alquilados con al menos dos diferentes alcoxilatos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alcoxilatos de alquilfenol que son alcoxilados con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alquilfenol que son alcoxilados con al menos dos diferentes alcoxilatos
15 seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alquilpoliglucósidos; N-alquilpoliglucósidos; N-alquilglucamidas; poliglicol ésteres de ácido graso; alcoxilatos amina de ácido graso; alcoxilatos amida de ácido graso; alcoxilatos alcanolamida de ácido graso; amidas de ácido graso N-alcoxipolihidroxi; amidas de ácido graso-N-ariloxipolihidroxi; copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno; alcoxilatos de poliisobuteno; derivados de anhídrido poliisobuteno/maleico; glicéridos de ácido graso; ésteres de sorbitán;
20 derivados de ácido graso-polihidroxi; derivados de ácido graso-poliálcoxi; bisglicéridos y mezclas de estos en la lechada de cianuro para extraer metales.
25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/013909A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C22B11/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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 4 929 274 A (LUTTINGER ET AL) 29. Mai 1990 (1990-05-29) in der Anmeldung erwähnt	1-4, 12-16, 20, 21
Y	Ansprüche; Spalte 2, Zeilen 21-58	5-11, 17-19
Y	KURT KOSSWIG, ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Interfacial Phenomena" [Online] 15. Juni 2000 (2000-06-15), WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA., XP002375392 Gefunden im Internet: URL: http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a25_747/sect1.html [gefunden am 2006-03-31] das ganze Dokument	5-11

-/-

☒ 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

& 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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013909

124
119
119

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4929274	A	29-05-1990	AU 614689 B2	05-09-1991
			AU 5214190 A	10-01-1991
			CA 2012971 A1	07-12-1990
			CN 1047887 A	19-12-1990
			MX 164101 B	15-07-1992
			ZA 9002471 A	30-01-1991
US 1549856	A	18-08-1925	KEINE	
US 2234140	A	04-03-1941	KEINE	
ZA 9109627	A	30-09-1992	KEINE	
AU 1096888	A	11-08-1988	BR 8800437 A	20-09-1988
			ES 2008416 A6	16-07-1989
			JP 63195232 A	12-08-1988
			ZA 8800823 A	05-08-1988
US 4287370	A	01-09-1981	AU 5647880 A	25-09-1980
			BR 8001728 A	18-11-1980
			DE 2965158 D1	11-05-1983
			DE 16286 T1	11-05-1983
			EP 0016286 A2	01-10-1980
			IN 153033 A1	19-05-1984
			JP 1712053 C	11-11-1992
			JP 2046572 B	16-10-1990
			JP 55127335 A	02-10-1980
			KR 8301167 A	20-06-1983
			PL 222862 A1	02-01-1981
			ZA 8001127 A	31-12-1980
DE 19621843	A1	04-12-1997	DK 906150 T3	20-11-2000
			WO 9746311 A1	11-12-1997
			EP 0906150 A1	07-04-1999
			ES 2150776 T3	01-12-2000
			GR 3034300 T3	29-12-2000
			JP 2000511578 T	05-09-2000
			US 6057284 A	02-05-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2005/013909

125
120

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KURT KOSSWIG, ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Overview of Surfactants" [Online] 15 June 2000 (2000-06-15), WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO.KGAA., XP002375393 Retrieved from the Internet: URL: http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a25_747/sect2.html [retrieved on 2006-03-31] the whole document	5-11
Y	KURT KOSSWIG, ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY: "Nonionic Surfactants" [Online] 15 June 2000 (2000-06-15), WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO.KGAA., XP002375395 Retrieved from the Internet: URL: www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a25_747/sect7.html [retrieved on 2006-03-31] the whole document	5-11
Y	ED. BY FATHI HABASHI: "Handbook of Extractive Metallurgy" 1997, WILEY-VCH, GERMANY, XP002375446 Seite 1220 - Seite 1225 page 1183 - page 1199	17-19
X	US 1 549 856 A (DARROW FRANK M) 18 August 1925 (1925-08-18) the whole document	1-4, 12, 20, 21
X	US 2 234 140 A (FALCONER STUART A ET AL) 4 March 1941 (1941-03-04) the whole document	1-4, 12, 20, 21
X	ZA 9 109 627 A (SENTRACHEM LIMITED) 30 September 1992 (1992-09-30) cited in the application Anspruch 4	1
X	AU 10968 88 A (NALCO CHEMICAL CO) 11 August 1988 (1988-08-11) cited in the application the whole document	1
Y	US 4 287 370 A (HARRIS ET AL) 1 September 1981 (1981-09-01) cited in the application the whole document	8
Y	DE 196 21 843 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 4 December 1997 (1997-12-04) cited in the application the whole document	9

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

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 B04/0932PC	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/IPEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/013909	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22.12.2005	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24.12.2004
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C22B11/08		
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>6</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>5</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/enhalten, 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 28.03.2007	
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	



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/013909

Feld Nr. I 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 beigelegt):

Beschreibung, Seiten

1-36

in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-21

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 beigelegten 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.

128
123
123

- ☐ 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 beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1-36 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-21 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 beigelegten 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.

130
125
125

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013909

1. Beanspruchte Erfindung

Die Anmeldung betrifft eine wässrige cyanidhaltige Zusammensetzung, die mindestens ein nichtionisches Tensid enthält. Kationische und anionische Tenside können auch vorhanden sein (Anspruch 5). Ein Verfahren zur Gewinnung von Metalle (Ansprüche 12 und 13), insbesondere Gold, Silber und/oder Platin (Ansprüche 14 bis 19), durch Verwendung der wässrigen Zusammensetzung wird auch beansprucht.

Aufgabe der Erfindung ist die Ausbeutung an Metall zu erhöhen, die erforderliche Menge an Cyanid zu erniedrigen und die Aufarbeitung der Cyanidlauge nicht zu beeinträchtigen.

2. Auslegung

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

Dieses Merkmal entspricht ein erwünschtes Ergebnis bei einer besonderen Auswahl von Parametern (23°C, 2%igen Lösung, 1 Sekunde). Der Anmelder argumentiert, daß dies ein funktionelles Merkmal zur Abgrenzung von anderen Tensiden geeignet sei. Wie unten gezeigt ist diese Abgrenzung nicht überzeugend und auch wenn eventuell funktionell, ist das Merkmal einfach parametrisch und ein Versuch, eine 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.

Somit betreffen die Ansprüche 1 bis 11 eine wässrige Zusammensetzung aus Cyanid und mindestens ein nichtionisches Tensid.

Eine ähnliche Interpretation gilt auch für die unabhängigen Verwendungsansprüche

137
126
126

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT
(BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/013909

20 und 21, die auf einer Verwendung von nichtionischen Tensiden zur Cyanidlaugung zur Gewinnung von Metallen gerichtet sind.

3. Stand der Technik

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: US-A-4 929 274

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

D3: Handbook of Extractive Metallurgy, Ed. by Fathi Habashi, 1997, Seiten 1183-1199 und 1220-1225

D1 ist in der Anmeldung erwähnt und beschreibt eine Cyanidlaugung von Erzen zur Gewinnung von Gold und Silber. Ein nichtionisches Tensid wird zugesetzt um die Ausbeutung zu erhöhen ohne die Aufarbeitung der Cyanidlauge zu beeinträchtigen (Spalte 2, Zeilen 21-58). Bei dem Tensid handelt es sich um ethoxylierte Fettsäureester, Alkylsulfosuccinate oder Fettalkohole (Anspruch 2).

D2 ist eine Information aus einem Handbuch und die erwähnten Seiten beschreiben die Natur der Tenside und insbesondere die nichtionischen Tenside.

D3 ist ein Auszug aus einem Handbuch und beschreibt insbesondere Gold- und Silbererze samt ihre Extraktion.

4. Der Anmelder hat Vergleichsversuche mit PEG 600 Dioleat und Polyoxyethylen(20) sorbitantrioleat eingereicht, um zu zeigen, daß diese Tenside, die in D1 getestet sind, die parametrischen Bedingungen von Anspruch 1 nicht erfüllen.

Anzumerken ist, daß die Erniedrigung des Kontaktwinkels für PEG 60 Dioleat bei 9° liegt, was knapp unter der beanspruchten Grenze von 10° liegt. Somit machen diese Vergleichsversuche es nicht glaubhaft, daß die in D1 beanspruchten Tenside, die parametrischen Bedingungen des vorliegenden Anspruchs 1 nicht erfüllen.

5. Wie im Absatz 2. erwähnt, sind die Ansprüche als sehr breit auszulegen. Dadurch erfüllen die Gegenstände der Ansprüche 1 bis 4, 12 bis 16, 20 und 21 nicht die Erfordernisse der Neuheit des Artikels 33(2) PCT, da eine wässrige cyanidhaltige Zusammensetzung mit einem nichtionischen Tensid sowie ihre Verwendung in der Metallgewinnung aus D1 bekannt ist.

Die Tenside der abhängigen Ansprüche 5 bis 11 sind z.B. aus D2 bekannt. 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 der Ansprüche 5 bis 11 nicht die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

Alkoxylate, wie im Anspruch 8 beansprucht, sind aus US-A-4 287 370 und iso-Tridecanolalkoxylate, wie im Anspruch 9 beansprucht, sind aus DE-A-196 21 843 bekannt. Diese Dokumente sind in der Anmeldung erwähnt (Seiten 11 und 17).

Die Verfahrensmerkmale der Ansprüche 17 bis 19 sind aus D3 bekannt und dem Fachmann geläufig. Der Gegenstand dieser Ansprüche erfüllt somit auch nicht die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

133
~~128~~
128

Patentansprüche:

- 5 1. Wässrige cyanidhaltige Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein nichtionisches Tensid, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid in einer mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,8 bis 10,2 eingestellten wässrigen Lösung in Konzentration von 0,01 bis 0,2 Gew.-% bei 23 °C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde um mindestens 10 ° führt.
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen Kontaktwinkel auf Glas von kleiner 40 ° aufweist.
- 15 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholalkoxylaten, Alkylphenolalkoxylaten, Alkylpolyglucosiden, N-Alkylpolyglucosiden, N-Alkylglucamiden, Fettsäurealkoxylaten, Fettsäurepolyglykolestern, Fettsäureaminalkoxylaten, Fettsäureamidalkoxylaten, Fettsäurealkanolamidalkoxylaten, N-Alkoxy-polyhydroxyfettsäureamiden, N-Aryloxy-polyhydroxyfettsäureamiden, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, Polyisobutenalkoxylaten, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivaten, Fettsäureglyceriden, Sorbitanestern, Polyhydroxyfettsäurederivaten, Polyalkoxyfettsäurederivaten und Bisglyceriden.
- 20 4. Wässrige cyanidhaltige Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, enthaltend mindestens ein nichtionisches Tensid, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholalkoxylaten, welche mit Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sind; Alkoholalkoxylaten, welche mit mindestens zwei unterschiedlichen Alkylenoxiden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid alkoxyliert sind; alkoxylierten Fettsäureester, welche mit Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sind; alkoxylierten Fettsäureester, welche mit mindestens zwei unterschiedlichen Alkoxy-laten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid alkyliert sind; Alkylphenolalkoxylaten, welche mit Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sind; Alkylphenolalkoxylaten, welche mit mindestens zwei unterschiedlichen Alkoxy-laten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, alkoxyliert sind; Alkylpolyglucosiden; N-Alkylpolyglucosiden; N-Alkylglucamiden; Fettsäurepolyglykolestern; Fettsäureaminalkoxylaten; Fettsäureamidalkoxylaten; Fettsäurealkanolamidalkoxylaten; N-Alkoxy-polyhydroxyfettsäureamiden; N-Aryloxy-polyhydroxyfettsäureamiden; Blockcopolymeren aus Ethylenoxid; Propylenoxid und/oder Butylenoxid; Polyisobutenalkoxylaten; Poly-
- 25
- 30
- 35
- 40

36

sobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivaten; Fettsäureglyceriden; Sorbitanestern; Polyhydroxyfettsäurederivaten; Polyalkoxyfettsäurederivaten; Bisglyceriden und deren Mischungen.

- 5 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein kationisches Tensid und/oder mindestens ein anionisches Tensid umfasst.
- 10 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

- 15 R^1 mindestens einfach verzweigtes C_{4-22} -Alkyl,
 R^2 C_{3-4} -Alkyl
 R^5 C_{1-4} -Alkyl
 R^6 Methyl oder Ethyl
 n mittlerer Wert von 1 bis 50
20 m mittlerer Wert von 0 bis 20
 r mittlerer Wert von 0 bis 50
 s mittlerer Wert von 0 bis 50,

wobei m mindestens 0,5 ist, wenn R^5 Methyl oder Ethyl ist oder r den Wert 0 hat.

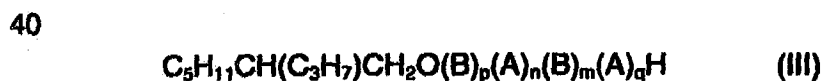
- 25 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (II)



mit der Bedeutung

- R^3 verzweigtes oder unverzweigtes C_{4-22} -Alkyl
 R^4 C_{3-4} -Alkyl
 p mittlerer Wert von 1 bis 50
35 q mittlerer Wert von 0,5 bis 20.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoxylat-Gemischen, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (III)



135
130
130

37

mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

B jeweils unabhängig C₃₋₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,

5 wobei Gruppen A und B in Form von Blöcken in der angegebenen Reihenfolge vorliegen,

p Zahl von 0 bis 10

n Zahl größer 0 bis 20,

m Zahl größer 0 bis 20

10 q Zahl größer 0 bis 10

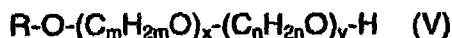
p + n + m + q mindestens 1

wobei

15 70 bis 99 Gew.- % Alkoxyate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und

1 bis 30 Gew.- % Alkoxyate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat, im Gemisch vorliegen.

20 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe der iso-Tridecanolalkoxyate der allgemeinen Formel (V)



in der

25 R einen iso-Tridecylrest bezeichnet,

m für die Zahl 2 und gleichzeitig n für die Zahl 3 oder 4 steht oder

m für die Zahl 3 oder 4 und gleichzeitig n für die Zahl 2 steht und

x und y unabhängig voneinander Zahlen von 1 bis 20 bedeuten,

wobei im Fall m = 2/n = 3 oder 4 die Variable x größer oder gleich y ist.

30 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ein Dreiblockcopolymer mit Polyethylen/Polypropylen/Polyethylen-Blöcken und einem Molekulargewicht von 4.000 bis 16.000 ist, wobei der Gewichtsanteil der Polyethylenblöcke 55 bis 90 % beträgt.

35 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass endgruppenverschlossene Alkoholalkoxyate verwendet werden, wobei der Endgruppenverschluss mit Dialkylsulfat, C₁₋₁₀-Alkylhalogenide oder Phenylhalogenide erfolgt.

40 12. Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus diese Metalle enthaltenden Materialien, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

38

- 5
- (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls gemahlten metallhaltigen Materials;
- (b) Bereitstellen einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11;
- (c) Inkontaktbringen des metallhaltigen Materials in Gegenwart eines Oxidationsmittels mit der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei eine mit Metallcyanid-Komplexen angereicherte Mutterlauge erhalten wird.
- 10
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zusätzlich die Verfahrensschritte (d) und (e) umfasst:
- (d) Abtrennen des Metallcyanid-Komplexes aus der Mutterlauge und
- 15
- (e) Reduktion des komplexierten Metalls unter Erhalt von elementarem Metall.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Gold, Silber und/oder Platin ist.
- 20
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall Gold ist und das goldhaltige Material ein Gemenge ist, das neben anderen Metallen oder Metallverbindungen Gold in metallischer Form enthält.
- 25
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das goldhaltige Material metallisches Gold, gegebenenfalls in Legierung mit Silber und/oder anderen Edelmetallen und/oder verunreinigt mit Beimengungen anderer Metalle und/oder vergesellschaftet mit Metallerzen umfasst.
- 30
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das goldhaltige Material ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend goldhaltigem Quarz, goldhaltigem Pyrit, Schrifterz (Sylvanit, AuAgTe_4), Blättererz (Nagyagit, $(\text{Pb}, \text{Au}) (\text{S}, \text{Te}, \text{Sb})_{1-2}$) und Calvait (Krennerit, AuTe_2).
- 35
18. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das das Edelmetall Gold ist und das goldhaltige Material Elektronikschrott ist.
19. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall Silber ist und das silberhaltige Material ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Silberglanz Ag_2S , Kupfersilberglanz CuAgS (= „ $\text{CuS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ “) und Silberdoppelsulfide mit Arsen- und Antimonsulfid.
- 40
20. Verwendung von nichtionischen Tensiden, welche in einer mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten wässrigen Lösung in einer Konzentration von 0,01

137
132
132

39

bis 0,2 Gew.-% bei 23 °C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde um mindestens 10 ° führen, in der Cyanidlaugerei zur Gewinnung von Metallen.

- 5 21. Verwendung von nichtionischen Tensiden nach Anspruch 20, wobei das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholalkoxylaten, welche mit Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sind; Alkoholalkoxylaten, welche mit mindestens zwei unterschiedlichen Alkylenoxiden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid alkoxyliert sind; alkoxylierten Fettsäureestern, welche mit Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sind; alkoxylierten Fettsäureestern, welche mit mindestens zwei unterschiedlichen Alkoxylaten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid alkoxyliert sind; Alkylphenolalkoxylaten, welche mit Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sind; Alkylphenolalkoxylaten, welche mit mindestens zwei unterschiedlichen Alkoxylaten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, alkoxyliert sind; Alkylpolyglucosiden; N-Alkylpolyglucosiden; N-Alkylglucamiden; Fettsäurepolyglykolestern; Fettsäureaminalkoxylaten; Fettsäureamidalkoxylaten, Fettsäurealkanolamidalkoxylaten, N-Alkoxypolyhydroxyfettsäureamiden, N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamiden, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, Polyisobutenalkoxylaten, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivaten, Fettsäureglyceriden, Sorbitanestern, Polyhydroxyfettsäurederivaten, Polyalkoxyfettsäurederivaten, Bisglyceriden und deren Mischungen in der Cyanidlaugerei zur Gewinnung von Metallen.
- 10
- 15
- 20

138
~~133~~
133

COO 00 267 84 1584

PF 0000056214/Ab

1

As enclosed to IPRP

We claim:-

- 5 1. An aqueous cyanide-containing composition comprising at least one nonionic surfactant, wherein the nonionic surfactant, in a concentration of from 0.01 to 0.2% by weight in an aqueous solution adjusted to a pH of from 9.8 to 10.2 with NaOH, at 23°C, leads to a reduction in the contact angle on glass after 1 second by at least 10°.
- 10 2. The composition according to claim 1, wherein the composition has a contact angle on glass of less than 40°.
- 15 3. The composition according to claim 1 or 2, wherein the nonionic surfactant is 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,
- 20 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.
- 25 4. An aqueous cyanide-containing composition according to any one of the preceding claims comprising at least one nonionic surfactant, wherein the nonionic surfactant is selected from the group consisting of alcohol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alcohol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkylene oxides selected from the
- 30 group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are
- 35 alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylpolyglucosides; N-alkylpolyglucosides; N-alkylglucamides; fatty acid polyglycol esters; fatty acid amine alkoxylates; fatty acid amide alkoxylates; fatty
- 40 acid alkanolamide alkoxylates; N-alkoxypolyhydroxy-fatty acid amides; N-

B04/0932PC IB/RIP/cd

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; bisglycerides and mixtures thereof.

5. The composition according to any of claims 1 to 4, wherein the composition additionally comprises at least one cationic surfactant and/or at least one anionic surfactant.

6. The composition according to any of claims 1 to 5, wherein the nonionic surfactant is selected from the group consisting of alcohol alkoxylates of the general formula (I)



where

R^1 is at least singly branched C_{4-22} -alkyl

R^2 is C_{3-4} -alkyl

R^5 is C_{1-4} -alkyl

R^6 is methyl or ethyl

n has a mean value of from 1 to 50

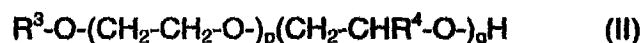
m has a mean value of from 0 to 20

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.

7. The composition according to any of claims 1 to 6, wherein the nonionic surfactant is selected from the group consisting of alcohol alkoxylate of the general formula (II)



where

R^3 is branched or straight-chain C_{4-22} -alkyl

R^4 is C_{3-4} -alkyl

p has a mean value of from 1 to 50

q has a mean value of from 0.5 to 20.

144
~~136~~
136

PF 0000056214/Ab

4

- 5 10. The composition according to any of claims 1 to 9, wherein the nonionic surfactant is a three-block copolymer having polyethylene/polypropylene/polyethylene blocks and a molecular weight of from 4000 to 16 000, the amount by weight of the polyethylene blocks being from 55 to 90%.
- 10 11. The composition according to any of claims 3 to 10, wherein endcapped alcohol alkoxylates are used, the endcapping being effected with dialkyl sulfate, C₁₋₁₀-alkyl halides or phenyl halides.
- 15 12. A process for extracting metals from materials comprising these metals, comprising the following process steps:
- 20 (a) provision of an optionally milled metal-containing material;
- (b) provision of a composition according to any of claims 1 to 11;
- (c) bringing of the metal-containing material into contact with the composition according to any of claims 1 to 11 in the presence of an oxidizing agent, a mother liquor enriched with metal cyanide complexes being obtained.
- 25 13. The process according to claim 12, wherein the process additionally comprises the process steps (d) and (e):
- (d) separation of the metal cyanide complex from the mother liquor and
- (e) reduction of the complexed metal to give elemental metal.
- 30 14. The process according to claim 12 or 13, wherein the metal is gold, silver and/or platinum.
- 35 15. The process according to claim 14, wherein the noble metal is gold and the gold-containing material is a mixture which, in addition to other metals or metal compounds, comprises gold in metallic form.
- 40 16. The process according to claim 15, wherein the gold-containing material comprises metallic gold, if appropriate as an alloy with silver and/or other noble metals and/or contaminated with impurities of other metals and/or together with metal ores.
17. The process according to claim 15 or 16, wherein the gold-containing material is selected from the group consisting of gold-containing quartz, gold-containing pyrites, sylvanite (AuAgTe₄), nagyagite (Pb, Au) (S, Te, Sb)₁₋₂) and calvaite (krennerite, AuTe₂).

B04/0932PC

142
~~137~~
139

18. The process according to claim 14, wherein the noble metal is gold and the gold-containing material is electronic scrap.
- 5 19. The process according to claim 14, wherein the noble metal is silver and the silver-containing material is selected from the group consisting of silver glance Ag_2S , stromeyerite CuAgS ($= \text{"CuS} \cdot \text{Ag}_2\text{S"}$) and silver double sulfides with arsenic sulfide and antimony sulfide.
- 10 20. The use of nonionic surfactants which, in a concentration of from 0.01 to 0.2% by weight in an aqueous solution adjusted to a pH of 10 with NaOH, at 23°C, lead to a reduction in the contact angle on glass after 1 second by at least 10° in the cyanide leaching for extracting metals.
- 15 21. The use of nonionic surfactants according to claim 20, where the nonionic surfactant is selected from the group consisting of alcohol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alcohol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkylene oxides selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkoxylated
20 fatty acid esters which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkoxylated fatty acid esters which are alkylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with propylene oxide or butylene oxide; alkylphenol alkoxylates which are alkoxylated with at least two different alkoxylates selected from the group consisting of ethylene
25 oxide, propylene oxide and butylene oxide; alkylpolyglucosides; N-alkylpolyglucosides; N-alkylglucamides; fatty acid polyglycol esters; fatty acid amine alkoxylates; fatty acid amide alkoxylates; fatty acid alkanolamide alkoxylates; N-alkylpolyhydroxy-fatty acid amides; N-aryloxypolyhydroxy-fatty acid amides; block copolymers of ethylene oxide, propylene oxide and/or
30 butylene oxide; polyisobutene alkoxylates; polyisobutene/maleic anhydride derivatives; fatty acid glycerides; sorbitan esters; polyhydroxy-fatty acid derivatives; polyalkoxy-fatty acid derivatives; bisglycerides and mixtures thereof in the cyanide leaching for extracting metals.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 55532

Por la cual se resuelve un recurso de reposición

Rad. PCT/07-063508

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

En ejercicio de sus facultades legales, en especial de las que se confirieron en el numeral 34 del artículo 3 del Decreto 4886 de 2011, y

CONSIDERANDO

PRIMERO: Que mediante Resolución No. 14681 del 1 de abril de 2013, la Superintendencia de Industria y Comercio negó patente de invención a la creación denominada: "UNA COMPOSICIÓN QUE CONTIENE CIANURO ACUOSO QUE COMPRENDE UN TENSOACTIVO NO IÓNICO", con fundamento en el artículo 18 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, al estimar que la invención en estudio no cumplió con el requisito de nivel inventivo.

SEGUNDO: Que mediante escrito radicado en esta Entidad el 17 de mayo de 2013 con el No. 07-063508-00014-0000, encontrándose dentro del término establecido para el efecto, la sociedad BASF AKTIENGESELLSCHAFT, interpuso recurso de reposición contra la citada Resolución, con fundamento en los argumentos que a continuación se sintetizan:

El recurrente manifiesta que se presenta un nuevo pliego reivindicatorio, en donde "...los alcoxilatos, de acuerdo con la fórmula (I) y (II), fueron especificados de tal manera que R1 fue especificado para ser al menos un alquilo C_{8-12} . Estos a su vez, fueron especificados de acuerdo con la fórmula (II) de tal manera que R3 es un alquilo C_{8-12} ramificado o sencillo. De igual manera, se eliminaron los surfactantes no iónicos de acuerdo con la fórmula general V." (Fl. 289).

Adicionalmente, señala que: "Esta a su vez reivindica una composición acuosa que contiene cianuro, comprende al menos un surfactante no iónico, donde este surfactante no iónico es seleccionado de un grupo que consiste de alcoxilatos alcohólicos de fórmula general (I), que están basados en al menos un alquilo C_{8-12} ramificado, alcoxilatos de fórmula general (II) que están basados en alquilo C_{8-12} ramificados o de cadena sencilla, alcoxilatos de acuerdo a la fórmula general (III) basado en 2-propilheptanol o copolímeros de bloqueo, que comprenden bloques de polietileno-polipropileno-polietileno y un peso molecular que va desde 4000 hasta 16000, la cantidad en peso de los bloques de polietileno siendo de 55% a 90%." (Fl. 289).

Agrega otro cambio a la reivindicación 1: "...los alcoxilatos usados comprenden un alquilo C_{8-12} el cual tiene su base en un alcohol C_{8-12} o un 2-propilheptanol." (Fl. 290).

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 55532

Por la cual se resuelve un recurso de reposición

Rad. PCT/07-063508

Señala a continuación el proceso de recuperación de metales a partir de minerales, divulgado en el documento D1 y, sobre el particular, resalta que éste no menciona el uso de surfactantes no iónicos de acuerdo con la modificación en el nuevo capítulo reivindicatorio allegada con el radicado N° 07-063508-00014-0000 (Fl. 290).

En cuanto se refiere al documento D3, éste no enseña o sugiere surfactantes para la lixiviación de minerales que comprende metales preciosos, de hecho, los surfactantes de dicho documento pueden emplearse en formulaciones de detergentes y esto no motivaría a la persona normalmente versada en la materia a emplearlos en procesos de lixiviación para la obtención de metales como oro y plata, de manera que el antecedente D3 se refiere a un campo tecnológico diferente al de la solicitud de patente (Fl. 290).

Ahora bien, según la conclusión del recurrente, una persona normalmente versada en la materia no encontraría motivación para obtener la composición y/o método de la solicitud de patentabilidad con la combinación de los documentos D1 y D3 (F. 290).

Finalmente, explica que: *"El Superintendente de Industria y Comercio al momento de expedir la resolución 14681 del 1 de abril de 2013, no tuvo en cuenta que por medio de la resolución 74675 del 30 de noviembre de 2012, el mismo había ordenado que se practicara nuevamente el examen de patentabilidad"* y a pesar de esto, *"...el despacho procedió a negar nuevamente la patente con base en objeciones de patentabilidad que no habían sido previamente trasladadas a mi mandante mediante una acción oficial proferida bajo el amparo del artículo 45 de la decisión 486"*.

TERCERO: Que dentro del contexto antes descrito, esta Entidad procede a resolver el recurso de reposición interpuesto en los siguientes términos:

Una vez evaluados los argumentos del recurrente, se considera que, efectivamente, al momento de expedir la Resolución No. 14681 del 1 de abril de 2013, no se tuvo en cuenta que por medio de la Resolución No. 74675 del 30 de noviembre de 2012 se había ordenado que se practicara nuevamente el examen de patentabilidad.

Por lo anterior, resulta procedente revocar la decisión impugnada con el fin de efectuar nuevo examen de patentabilidad y dar el correspondiente traslado al solicitante con el fin de responder a las objeciones oficiales.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 55532

Por la cual se resuelve un recurso de reposición

Rad. PCT/07-063508

RESUELVE:

ARTÍCULO PRIMERO: Revocar la decisión contenida en la Resolución No. 14681 del 1 de abril de 2013, por medio de la cual se negó una patente de invención.

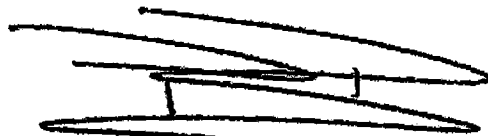
ARTÍCULO SEGUNDO: Enviar el expediente a la Dirección de Nuevas Creaciones para que se disponga lo relacionado con la continuación del examen de patentabilidad previsto en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.

ARTÍCULO TERCERO: Notificar el contenido de la presente resolución a la sociedad BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entregándole copia de la misma, advirtiéndole que contra ella no procede recurso alguno, por encontrarse agotada la vía gubernativa.

NOTIFÍQUESE Y CÚMPLASE

Dada en Bogotá D. C., el 18 Sep 2013

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,



PABLO FELIPE ROBLEDO DEL CASTILLO

Doctor(a)
LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ
cavelier@cavelier.com

Elaboró: Sonia Andrea Hoyos Baquero "
Revisó: Rosa Patricia Tellez Chavarro "
Revisó: Laura Victoria Camacho Castellanos "
Revisó: Jose Luis Salazar Lopez "
Aprobó: Jose Luis Londoño Fernandez "

144
~~139~~
142**REIVINDICACIONES**

Reivindicamos:

- 5 1. Una composición que contiene cianuro acuoso que comprende al menos un tensoactivo no iónico, en donde el tensoactivo no iónico, en una concentración de 0.01 a 0.2% en peso en una solución acuosa ajustada a un pH de 9.8 a 10.2 con NaOH, en 23° C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo, por al menos
- 10 10°.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición tiene un ángulo de contacto sobre vidrio después de 40°.
- 15 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona 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 amina de ácido graso, alcoxilatos amida de ácido graso, alcoxilatos alcanolamida de ácido graso, amidas de ácido graso N-alcoxipolihiidroxí, amidas de ácido graso-N-ariloxipolihiidroxí, copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuteno, derivados de anhídrido poliisobuteno/maleico, glicéridos de ácido graso, ésteres de sorbitán, derivados de ácido graso- polihidroxí, derivados de
- 20 ácido graso-polialcoxi y bisglicéridos.
- 25

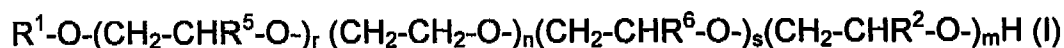
145
140
143

4. Una composición que contiene cianuro acuoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes comprende al menos un tensoactivo no iónico, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol que son alcoxilados con
- 5 óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alcohol que son alcoxilados con al menos dos diferentes óxidos de alquileo seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; ésteres de ácido graso alcoxilados que son alcoxilados con óxido de propileno o óxido de butileno; ésteres de
- 10 ácido graso alcoxilados que son alquilados con al menos dos diferentes alcoxilatos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alcoxilatos de alquilfenol que son alcoxilados con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de
- 15 alquilfenol que son alcoxilados con al menos dos diferentes alcoxilatos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alquilpoliglucósidos; N-
- alquilpoliglucósidos; N-alquilglucamidas; poliglicol ésteres de ácido graso; alcoxilatos amina de ácido graso; alcoxilatos amida de ácido
- 20 graso; alcoxilatos alcanolamida de ácido graso; amidas de ácido graso N-alcoxipolihipdroxi; amidas de ácido graso-N-ariloxipolihipdroxi;
- copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno; alcoxilatos de poliisobuteno; derivados de anhídrido
- 25 poliisobuteno/maleico; glicéridos de ácido graso; ésteres de sorbitán; derivados de ácido graso-polihipdroxi; derivados de ácido graso-
- polialcoxi; bisglicéridos y mezclas de estos.

146
141
124

5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde la composición adicionalmente comprende al menos un tensoactivo catiónico y/o al menos un tensoactivo aniónico.

5 6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol de la fórmula general (I)



10

en donde

R^1 es al menos alquilo C_{4-22} ramificado solo,

R^2 es alquilo C_{3-4}

15

R^5 es alquilo C_{1-4}

R^6 es metilo o etilo

n tiene un valor medio de entre 1 a 50

m tiene un valor medio de entre 0 a 20

r tiene un valor medio de entre 0 a 50

20

s tiene un valor medio de entre 0 a 50,

m es al menos 0.5 si R^5 es metilo o etilo o r tiene el valor 0.

25

7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de alcoxilato de alcohol de la fórmula general (II)

148
143
146

m es un número mayor de 0 a 20

q es número mayor de 0 a 10

p + n + m + q es al menos 1,

5 de 70 a 99% en peso de alcoxilatos A1 en el que C₅H₁₁ tiene el significado n-C₅H₁₁ y

de 1 a 30% en peso de alcoxilatos A2 en el que C₅H₁₁ tiene el significado

C₂H₅CH(CH₃)CH₂ y/o CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂. Están presentes en la

10 mezcla.

9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de los alcoxilatos de isotridecanol de la fórmula general (V)

15



en donde

20

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 número 2 y

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

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

25

10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el tensoactivo no aniónico es un copolímero tribloque que

149
~~149~~
149

tiene bloques de polietileno/polipropileno/polietileno y un peso molecular de entre 4000 a 16000, la cantidad por peso de los bloques de polietileno es de 55 a 90%

- 5 11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en donde se utilizan los alcoxilatos de alcohol desactivado, la desactivación se efectúa con sulfato de dialquilo, haluros de alquilo C_{1-10} o haluros de fenilo.
- 10 12. Un proceso para extraer metales de materiales que comprenden estos metales, comprende las siguientes etapas de proceso:
- (a) suministrar un material que contiene metal opcionalmente molido,
- 15 (b) suministrar una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
- (c) traer el material que contiene metal en contacto con la composición descrita anteriormente de acuerdo con cualquiera de las
- 20 reivindicaciones 1 a 11 en la presencia de un agente de oxidación, se obtiene un licor madre enriquecido con complejos de cianuro de metal.
- 25 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el proceso adicionalmente comprende las etapas de proceso (d) y (e):
- (d) separación del complejo de cianuro de metal del licor madre y

150
~~145~~
148

(e) reducción del metal complejo para dar el metal elemental.

- 5 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en donde el metal es oro, plata y/o platino.
- 10 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el metal noble es oro y el material que contiene oro es una mezcla que, en adición con otros metales o compuestos de metal, comprenden oro en forma metálica.
- 15 16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el material que contiene oro comprende oro metálico, si es apropiado como una aleación con plata y/o otros metales nobles y/o contaminados con impurezas de otros metales y/o junto con minerales de metal.
- 20 17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, en donde el material que contiene oro se selecciona del grupo que consiste de cuarzo que contienen oro, piritas que contienen oro, silvanita, (AuAgTe_4) , nagiagita, $(\text{Pb, Au}) (\text{S, Te, Sb})_{1-2}$ y calvita (Crenerita, AuTe_2).
- 25 18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el metal noble es oro y el material que contiene oro es desecho electrónico.
19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el metal noble es plata y el material que contiene plata se selecciona del grupo que

151
146
149

consiste de plata "glance" Ag_2S , estromeyerita CuAgS (= " $\text{CuS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ ") y sulfuros dobles de plata con sulfuro de arsénico y sulfuro de antimonio.

20. El uso de tensoactivos no iónicos que, 0.01 a 0.2% en peso en una solución acuosa ajustada a un pH de 10 con NaOH, a 23° C, conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre vidrio después de 1 segundo por al menos 10° en la lechada de cianuro para extraer metales.

21. El uso de tensoactivos no iónicos de acuerdo con la reivindicación 20, en donde el tensoactivo no iónico se selecciona del grupo que consiste de alcoxilatos de alcohol que son alcoxilados con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alcohol que son alcoxilados con al menos dos diferentes óxidos de alquileno seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; ésteres de ácido graso alcoxilados que son alcoxilados con óxido de propileno u óxido de butileno; ésteres de ácido graso alcoxilados que son alquilados con al menos dos diferentes alcoxilatos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alcoxilatos de alquilfenol que son alcoxilados con óxido de propileno u óxido de butileno; alcoxilatos de alquilfenol que son alcoxilados con al menos dos diferentes alcoxilatos seleccionados del grupo que consiste de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno; alquilpoliglucósidos; N-alquilpoliglucósidos; N-alquilglucamidas; poliglicol ésteres de ácido graso; alcoxilatos amina de ácido graso; alcoxilatos amida de ácido graso; alcoxilatos alcanolamida de ácido graso; amidas de ácido graso N-alcoxipolihiidroxi; amidas de ácido



No. 07-063508- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:53:32 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 149



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

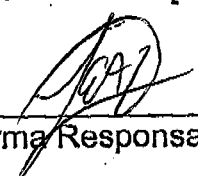
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha JUNIO 22/07

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia