


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-091393- -00000-0000

 Fecha: 2008-09-01 16:22:44 Dep: 2020 NUECREACION
 Tra: 11 PATENTEIYI Eve: 379 FASENACIONALI
 Act: 411 PRESENTACION Folios: 85

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1 oct 2008

SOLICITUD DE:

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

2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF SE sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania.	IDENTIFICACIÓN	
	Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania Domicilio: Ludwigshafen, Alemania	C.C. ☐ E. ☐	NIT ☐ 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@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN	
		C.C. ☒ C.E. ☐	NIT ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>

4 INVENTOR (ES) (72)	1. Thomas HEIDENFELDER Im Brühl 60, 67125 Dannstadt-Schauernheim, Alemania 3. Bernd LAUBUSCH Bahnhofstr. 8, 68642 Bürstadt, Alemania	2. Helmut WITTELER Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim, Alemania 4. Hans-Peter SEELMANN-EGGEBERT Weinbietstr. 2 67117 Limburgerhof, Alemania
-----------------------------------	---	--

5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2007/051899</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2007/099119 A1</u>	Fecha: <u>28 de febrero de 2007</u> Fecha: <u>7 de septiembre de 2007</u>
---	--

6 Título (54) <u>PROCESO PARA LA DIGESTION ACIDA DE COMPUESTOS QUE COMPRENDEN METAL</u>
--

7 Clasificación Internacional (51) <u>C22B 003/000</u>

8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	<u>EP</u>	<u>1 de marzo de 2006</u>	<u>06110545.8</u>

9 Comprobante de pago No.: <u>08-63,790</u>	Fecha: <u>11 de agosto de 2008</u>
--	---

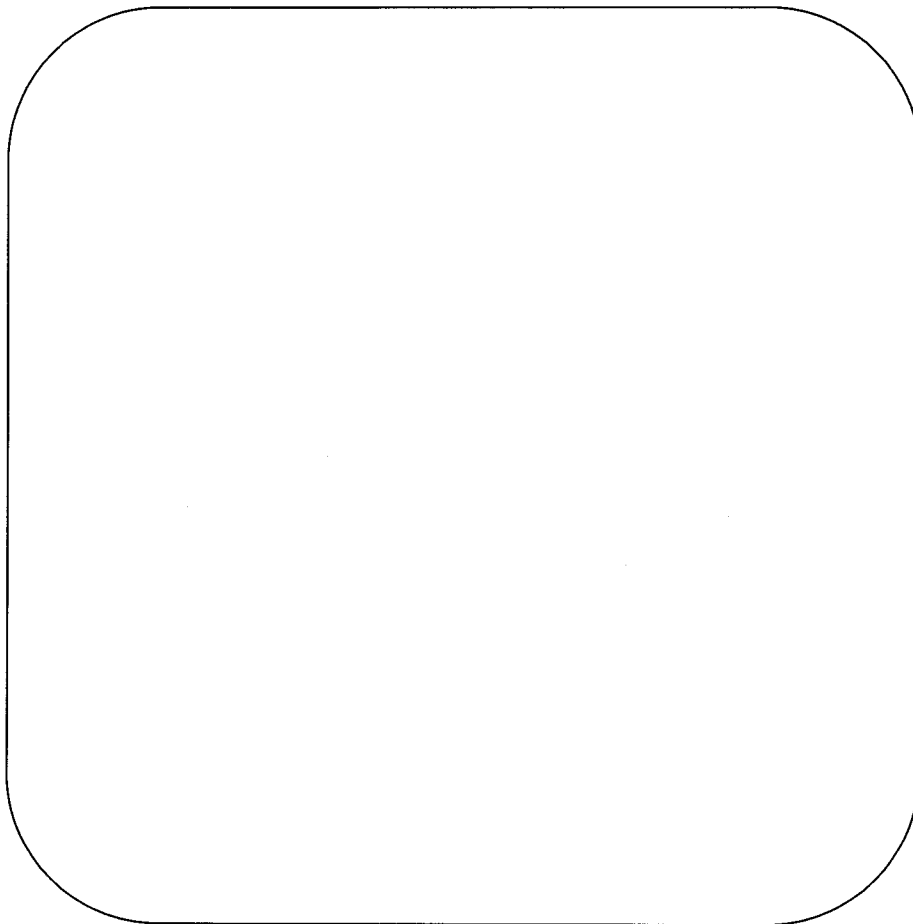
2
2

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.00.
- ☐ 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

Bm

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/099119 A1

Descripción:

Páginas 15 en el idioma original

Páginas 21 en español

Reivindicaciones: Número (s) 16

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210**. Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ **Formas PCT/IB/306**. Notificación de la inscripción del cambio de nombre del solicitante **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** por **BASF SE** y adición del inventor **Hans-Peter SEELMANN-EGGEBERT**.

4. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.

5. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

1337 A4
Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñanzas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SE

domiciliado (s) en/of 67056 Ludwigshafen, Germany

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, 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 mis (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 presentare 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 suplentes, 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, confiero (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, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñanzas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial,

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

29 AGO 2008
In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for will

85

protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 3rd day of April 2008
en/in Ludwigshafen am Rhein
por/by _____

Firma

BASF SE

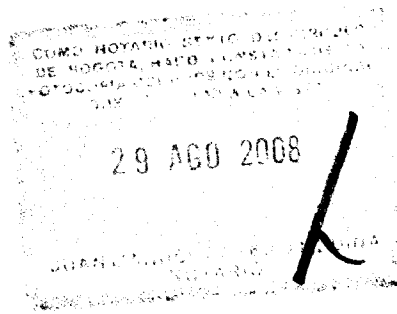
Signatura

ppa. Cimniak *ppa. Wallon*

Dr. Thomas Cimniak

Dr. Alexander Wallon

directors



66
U.R.Nr. 819 /2008

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing twice mentioned signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas **Cimniak**, chemist, at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Alexander **Wallon**, chemist at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

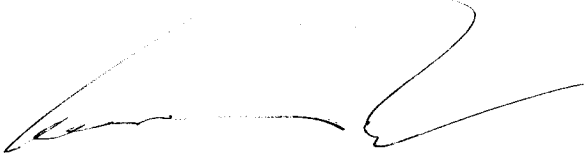
are true and valid.

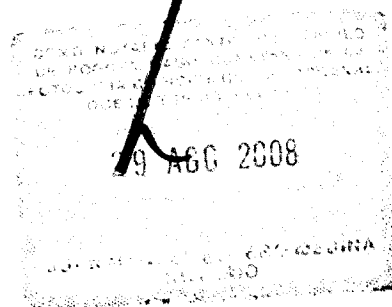
Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that **graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon** are directors who are authorized to jointly represent

BASF SE (Societas Europaea = European Company), Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (**HR B 6000**).

Ludwigshafen/Rhine, this 3rd day of April, 2008


notary public



Wert: 5.112,92 Euro

1337

APOSTILLE

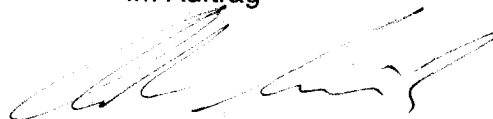
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

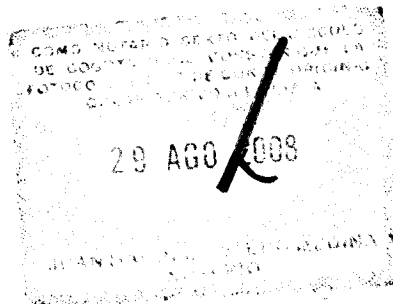
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 511/08
9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag



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

Kostenvermerk:
Gebühr 12,- €



23

Beglaubigte Abschrift
Bescheinigung gemäß § 21 BNotO
über die Rechtsnachfolge der
BASF Aktiengesellschaft

1. **BASF Aktiengesellschaft**

Die BASF Aktiengesellschaft mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland, war in der Rechtsform der Aktiengesellschaft deutschen Rechts bis zum 14.01.2008 im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 3000 eingetragen.

2. **BASF SE**

Die BASF Aktiengesellschaft wurde mit Beschluss der Hauptversammlung vom 26.04.2007 im Wege des Formwechsels nach Maßgabe des Umwandlungsplanes vom 27.02.2007 in die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland umgewandelt.

Die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland ist seit dem 14.01.2008 in der Rechtsform der Societas Europaea im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 6000 eingetragen.

Die BASF SE ist deshalb Rechtsnachfolgerin der BASF Aktiengesellschaft.

Ausweislich des Artikel 37 Abs. 2 der VERORDNUNG (EG) Nr. 2157/2001 DES RATES vom 08. Oktober 2001 über das Statut der Europäischen Gesellschaft (SE) hatte diese Umwandlung weder die Auflösung der Gesellschaft noch die Gründung einer neuen juristischen Person zur Folge.

3. **Nachweis**

Die vorbeschriebene Rechtsnachfolge stelle ich, Notar, hiermit fest aufgrund meiner heutigen Einsicht in die zwei genannten Handelsregister.

Ludwigshafen am Rhein (Bundesrepublik Deutschland), den 14. Januar 2008



certified copy

Certificate
in conformity with Sec. 21 of the Federal German
Ordinance for Notaries (BNotO)
concerning the legal succession of
BASF Aktiengesellschaft

1. **BASF Aktiengesellschaft**

BASF Aktiengesellschaft with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, was registered in the form of a stock corporation [Aktiengesellschaft] in the commercial register of the district court -court of registry- in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 3000 until January 14, 2008.

2. **BASF SE**

As resolved by the Annual Meeting of Shareholders on April 26, 2007, BASF Aktiengesellschaft has been converted by way of change of legal form pursuant to the Conversion Plan of February 27, 2007 into BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany.

BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, is registered as from January 14, 2008 in the legal form of a Societas Europaea in the commercial register of the district court – court of registry – of Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 6000.

Therefore, BASF SE is the legal successor of BASF Aktiengesellschaft.

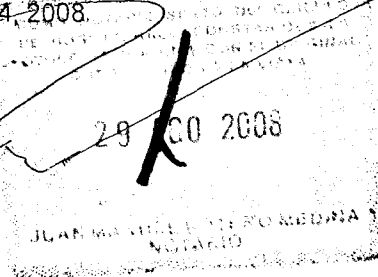
As set forth in Art. 37 para. 2 of Council Regulation (EC) No. 2157/2001 of October 8, 2001 on the Statute for a European Company (SE) this conversion neither resulted in the dissolution of the company nor in the establishment of a new legal person.

3. **Confirmation**

Based on today's inspection of the commercial register, I, Notary public, certify the aforementioned legal succession.

Ludwigshafen/Rhine (Federal Republic of Germany),
January 14, 2008

Notar/Notary Public



99

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

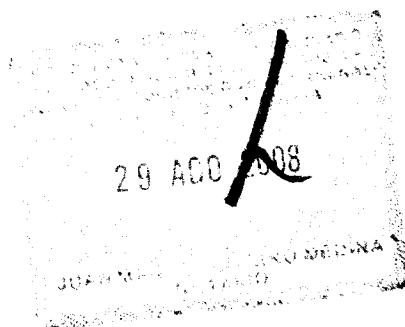
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 512/08
9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag



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

Kostenvermerk:
Gebühr 10,-- €



TRADUCCIÓN OFICIAL 111/2008 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL **BASF SE.**, EMPRESA DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A DANIEL PEÑA, TPA 65620.

EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 3 DE ABRIL DE 2008 EN LUDWIGSHAFEN AM RHEIN, POR DR. THOMAS CIMNIAK Y ALEXANDER WALLON, DIRECTORES U.R.NR. 819/2008

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente certifico y confirmo que las dos firmas arriba mencionadas de 1- El químico graduado Dr. Thomas Cimniak, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío 2- El químico graduado Dr. Alexander Wallon, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío son verídicas y válidas.

Los químicos graduados, doctores Cimniak y Wallon actúan a nombre de BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio pertinente, confirmo que los químicos graduados Dr. Cimniak y Dr. Wallon son directores autorizados para representar conjuntamente a BASF SE (Empresa Europea), Ludwigshafen/Rhine. Certifico que dicha firma es una persona jurídica debidamente constituida de conformidad con las leyes de la República Federal de Alemania y con las leyes de la UNION EUROPEA y que está registrada en la Corte de distrito de Ludwigshafen/Alemania (HR B 6000)

Ludwigshafen/Rhine, 3 de abril de 2008.

Valor pagado: 5112,92 Euros

Apostilla número 91 Eb-511/08

Bogotá, 9 de mayo de 2008.

COLO-16452-841-001-6

ECN\ECN\ID-125389\WPCL002G

Eduardo Calado N.

Eduardo Calado N.
TRADUCCION
BOGOTÁ - COLOMBIA
Abogado de Familia y Civil

12 MAY 12 A 11:06
JEF. DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
DEFENSAS Y PROSECUCIONES

760615
Eduardo Calado N.
BOGOTÁ - COLOMBIA
Abogado de Familia y Civil

NO SE ACEPTA
RECONOCIMIENTO
DEL TITULO

29 AGO 2008

JUAN MANUEL GARCIA MEDINA
NOTARIO

22-1

TRADUCCION OFICIAL No. 14939

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

Traducción de los sellos y autenticaciones en alemán que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual BASF SE, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, nombra como sus representantes a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y DANIEL PEÑA tpa. 65.620, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 3 de abril de 2008 en Ludwigshafen am Rhein. Hay dos firmas ilegibles de los señores Dr. Thomas Cimniak y Dr. Alexander Wallon.

Sigue certificación en inglés de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 3 de abril de 2008 bajo UR 819 / 2008.

Fdo.: firma ilegible. (hilo y oblea notarial). Valor: 5.112,92 Euros.

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 511/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
p.e. Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:

Derechos 12,00 €

29 AGO 2008

COPIA NOTARIAL DEL DOCUMENTO
DE BOGOTÁ, COLOMBIA, DEL 3 DE ABRIL DE 2008
PROCESO 91 EB - 511/08
Luz Arriaga de Herber
Resolución Notaria 14939

MINISTERIO DE JUSTICIA
BOGOTÁ D.C.
12 A 11:06
1b 06 1b
Luz Arriaga
JUEZ DEL TRIBUNAL REGIONAL
FRANKENTHAL

Copia certificada

Certificación según § 21 Reglamento federal notarial (BnotO) sobre la sucesión legal de BASF Aktiengesellschaft.

1. BASF Aktiengesellschaft

La BASF Aktiengesellschaft domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, estuvo registrada hasta el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio- en la forma jurídica del derecho alemán como Sociedad Anónima bajo HRB 3000.

2 BASF SE

Por resolución de la Asamblea General del 26.04.2007 la BASF Aktiengesellschaft por vía del cambio de forma según el plan de transformación del 27.02.2007 se transformó en la BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania.

La BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, está inscrita desde el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio- en la forma jurídica de Societas Europaea bajo HRB 6000.

Por consiguiente, la BASF SE es la sucesora legal de la BASF Aktiengesellschaft.

Según lo estipulado en el Art. 37 Inc. 2 del Reglamento (CE) Nr. 2157/2001 del Consejo del 08 de octubre de 2001 sobre los estatutos de la Sociedad Europea (SE) esta transformación no tuvo como consecuencia ni la disolución de la sociedad ni la constitución de una nueva persona jurídica.

3. Certificación

Yo, el notario, certifico la sucesión antes descrita por haber tenido hoy a la vista los dos Registros Mercantiles antes mencionados.

Ludwigshafen am Rhein (República Federal de Alemania), 14. de enero de 2008

Fdo.: firma ilegible

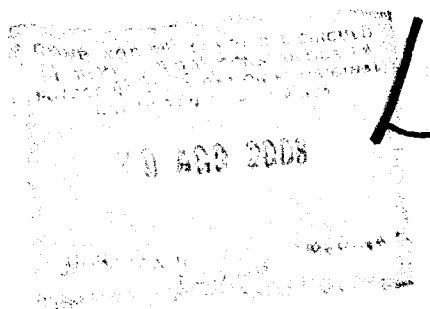
Notario

(sello redondo en tinta)

Ludwig Draxel-Fischer

13
13

NOTARIO
Ludwig Draxel-Fischer
14.01.2008



(dorso)

Se certifica que la copia antecedente coincide con su original.

Ludwigshafen am Rhein

(República Federal de Alemania)

22 de enero de 2008.

Fdo.: firma ilegible
Notario

(sello redondo en tinta)
Ludwig Draxel-Fischer

Derechos: 2.000,-- Euros

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 512/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
p. e. Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 10,00 €

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

Bogotá, 9 de mayo de 2008
C. 3545

Amigable
29 AGO 2008
PROCURADURIA GENERAL DEL D.F.

2008 MAY 12 A 11:06
Jefe de Legación
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

160677
Juz. Amigable

BOGOTÁ D.C.
REPOSICIONADO
DEL TITULO

15
CPA

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

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituída y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

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

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Thomas Heidenfelder
Im Brühl 60, 67125 Dannstadt-Schauernheim
Germany
Citizen of Germany

Helmut Witteler
Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim
Germany
Citizen of Germany

Bernd Laubusch
Bahnhofstr.8, 68642 Bürstadt
Germany
Citizen of Germany

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

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

**Process for the acid digestion of metal-comprising
compounds**

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

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany

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

16
16

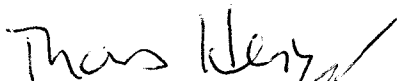
Dado y firmado hoy

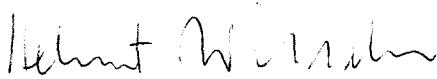
Given and signed this

13. Sep. 2007

Firma

Signature


Thomas Heidenfelder


Helmut Wittler


Bernd Laubusch


Hans-Peter Seelmann-Eggebert

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

17
27

U.R.Nr. 2084/2007

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Thomas **Heidenfelder**, residing at Im Brühl 60, 67125 Dannstadt-Schauernheim, Germany, personally known to me,
2. Mr. Helmut **Witteler**, residing at Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim, Germany, personally known to me,
3. Mr. Bernd **Laubusch**, residing at Bahnhofstraße 8, 68642 Bürstadt, Germany, personally known to me,
4. Mr. Hans-Peter **Seelmann-Eggebert**, residing at Weinbietstr. 2, 67117 Limburgerhof, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 13th day of September, 2007



A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to the notary public.

notary public

Wert 5.112,92 €

18 18

APOSTILLE

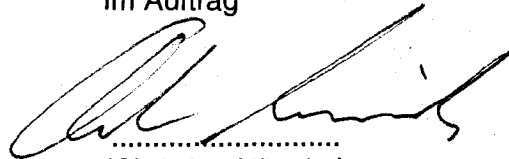
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 17. September 2007
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1258/07

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



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

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

1/4 19

TRADUCCIÓN OFICIAL 200/2008 DE UN DOCUMENTO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA. DE ACUERDO CON DICHO DOCUMENTO **THOMAS HEIDENFELDER, IM BRÜHL 60, 67125 DANNSTADT-SCHAUERNHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA; HELMUT WITTELER IM HÖHNHAUSEN 16, 67157 WACHENBEIM, ALEMANIA CIUDADANO DE ALEMANIA; BERND LAUBUSCH, BAHNHOFSTR. 8, 68642, BÜRSTADT, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA, HANS-PETER SEELMANN-EGGEBERT, WEINBIETSTR. 2, 67117 LIMBURGERHOF, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMANIA,** DECLARAN BAJO JURAMENTO SER LOS INVENTORES ÚNICOS Y VERDADEROS DE LA INVENCION **PROCESO PAR LA DIGESTIÓN ÁCIDA DE COMPUESTOS CON CONTENIDO METÁLICO** ADEMÁS QUE CEDEN SIN RESERVAS NI LIMITACIONES EN FAVOR DE **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**, UNA SOCIEDAD CONSTITUIDA Y EXISTENTE DE CONFORMIDAD CON LAS LEYES DE ALEMANIA, DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, TODOS LOS DERECHOS INHERENTES A DICHA INVENCION Y QUE LA CITADA COMPAÑIA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPUBLICA DE COLOMBIA. DADO Y FIRMADO EL 13 DE SEPTIEMBRE DE 2007. FIRMADO: THOMAS HEIDENFELDER, HELMUT WITTELER, BERND LAUBUSCH Y HANS-PETER SEELMANN-EGGEBERT.

U.R. NR. 2084/2007

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente atestigo y confirmo que las firmas precedentes de (los inventores arriba nombrados) son válidas y verídicas

2 ~~20~~ 20

ECN\ECN\ID-133147\WPCL002H

Bogotá, 26 de agosto de 2008.

Eduardo Calado Jr.

Eduardo Carado Inoguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

811289

011700
Eduardo Carabado

LA FALSA PROMESA DE UN
DOCUMENTO DE EMPENA
AS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2008 06028 A 11:05

Handwritten signature: *[Signature]*

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

2421

La presente traducción oficial No. 0161/08 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompañan a un DOCUMENTO DE CESIÓN.

APOSTILLA
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. está firmado por el Notario
D r a x e l - F i s c h e r
3. en su calidad de Notario Público
4. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fischer
en Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 17 de septiembre de 2007
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 1258/07
9. Sello/tiempo
10. Firma
En representación:

.....
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

811287
Hernando Torres
Jefe de Legalización
Bogotá D.C.

Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

SELLO EN ALTO RELIEVE: TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL
(PFALZ)

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2008 AGO 28 A 11:06
JEFE DE LEGALIZACIÓN
BOGOTÁ D.C.

Bogotá D.C. 27 de Agosto de 2008

Hernando Torres Barrera
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

(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
7. September 2007 (07.09.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/099119 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/051899

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Februar 2007 (28.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06110545.8 1. März 2006 (01.03.2006) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HEIDENFELDER, Thomas** [DE/DE]; Im Brühl 60, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). **WITTELER, Helmut** [DE/DE]; Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim (DE). **LAUBUSCH, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 8, 68642 Bürstadt (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHNS, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

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

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

(54) Title: PROCESS FOR THE ACID DIGESTION OF METAL-CONTAINING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SAUREN AUFSCHLUSS VON METALLHALTIGEN VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to a process for the acid digestion of metal-containing compounds by leaching by means of an aqueous leachant, wherein the aqueous leachant i) contains an alkanesulphonic acid and, if appropriate, sulphuric acid and/or surfactant and/or ii) a mixture of an alkanesulphonic acid salt and sulphuric acid and also, if appropriate, surfactant. Furthermore, an aqueous leachant containing one or more alkanesulphonic acids and, if appropriate, sulphuric acid and/or surfactant and also an aqueous leachant containing one or more alkanesulphonic acid salts and sulphuric acid and, if appropriate, surfactant are also provided by the present invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum sauren Aufschluss von metallhaltigen Verbindungen durch Laugung mittels eines wässrigen Laugungsmittels, wobei das wässrige Laugungsmittel i) eine Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid und/oder ii) ein Gemisch aus einem Alkansulfonsäuresalz und Schwefelsäure sowie gegebenenfalls Tensid enthält. Weiterhin sind ein wässriges Laugungsmittel, enthaltend eine oder mehrere Alkansulfonsäuren und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid sowie ein wässriges Laugungsmittel enthaltend ein oder mehrere Alkansulfonsäuresalze und Schwefelsäure und gegebenenfalls Tensid Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

WO 2007/099119 A1

23²³

Verfahren zum sauren Aufschluss von metallhaltigen Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum sauren Aufschluss von metallhaltigen Verbindungen durch Laugung mittels eines wässrigen Laugungsmittels, wobei das wässrige Laugungsmittel i) eine Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder ii) ein Gemisch aus einem oder mehreren Alkansulfonsäuresalzen enthält. Weiterhin ist ein wässriges Laugungsmittel, enthaltend eine oder mehrere Alkansulfonsäuren und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid sowie ein wässriges Laugungsmittel enthaltend ein oder mehrere Alkansulfonsäuresalze, Schwefelsäure und gegebenenfalls Tensid Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich beispielsweise zur Gewinnung von Kupfer, zur Herstellung von TiO_2 oder zum Aufschluss von Flussspat (CaF_2) zur Herstellung von Fluorwasserstoff.

Die wenigsten Metalle kommen in der Natur in gediegener Form vor. Meist liegen sie kationisch als Oxide, Sulfide, Arsenide, Halogenide, Carbonate, Phosphate, Sulfate usw. vor. Es handelt sich dabei um metallhaltige Mineralien oder Mineralgemenge, die mehr oder weniger mit Gestein verwachsen sind und bei wirtschaftlicher Bedeutung als Erze bezeichnet werden.

Um die reinen Elemente zu gewinnen, müssen die Mineralien und Erze aufgeschlossen werden und die Metalle daraus extrahiert werden. Eine Möglichkeit besteht im so genannten „Leaching-Verfahren“ (Laugung), bei dem die Metallionen mittels saurer oder basischer wässriger Lösungen unmittelbar aus dem Erz extrahiert werden. Das zum Einsatz kommende Laugungsmittel hängt vom Erztyp und dem Vorkommen in der jeweiligen Lagerstätte ab. Für viele Erzvorkommen hat sich verdünnte Schwefelsäure (1 bis 5 Gew.-%) bewährt.

Dieses Verfahren lässt sich beispielsweise gut auf kupferarme Erze und Abfallprodukte, die einen Kupfergehalt von weniger als 2 Gew.-% aufweisen, zum Beispiel auf die bei der Schwefelsäurefabrikation anfallenden kupferhaltigen Pyritabbrände anwenden. Diese Ausgangsmaterialien werden – nötigenfalls nach vorherigem Rösten – mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und aus der so erhaltenen Kupfersulfatlösung das Kupfer durch weitere Aufarbeitungsschritte gewonnen.

24
24

Üblicherweise erfolgt die Extraktion des Kupfers so, dass das kupferhaltige Material aufgeschüttet und dann mit verdünnter Schwefelsäure von oben besprüht wird, so dass die verdünnte Schwefelsäure durch das kupferhaltige Material durchperkolieren oder durchrieseln kann. Die mit Kupfer angereicherte Mutterlauge sammelt sich am Boden des Haufens an und wird der weiteren Aufarbeitung zugeführt.

Allerdings muss die verdünnte Schwefelsäure bis hin zu mehreren Wochen auf das Kupfererz einwirken, um zufrieden stellende Mengen an Metallionen aus dem Erz zu lösen. Im Allgemeinen sind die Ausbeuten bei der Kupfergewinnung nach diesem Verfahren gering.

Ein Verfahren zum sauren Aufschluss von Kupfererzen mit niedrigem Kupfergehalt ist in der US 4,120,935 beschrieben. Dabei wird das Kupfererz mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt und mindestens 3 Tage bis zum Auswaschen des Erzes mit der 5- bis 10-fachen Menge niedrig konzentrierter Schwefelsäure gewartet.

In der deutschen Anmeldung mit der Nummer DE 10 2004 063 500.5 wird zur Erhöhung der Ausbeute der Zusatz von Tensiden zu der verdünnten Schwefelsäure beschrieben. Die Tenside werden dabei so gewählt, dass sie in einer Konzentration von 0,01 bis 0,3 Gew.-% in einer 2 %igen wässrigen H_2SO_4 -Lösung bei 23°C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde um mindestens 10° führen.

EP 0 536 914 beschreibt die Verwendung von fluoraliphatischen Tensiden der allgemeinen Formel $(Rf)_n(Q)_xZ$, in der Rf einem fluoraliphatischen Rest, Q einer Verknüpfungseinheit und Z einer wasserlöslichen Gruppe entspricht, bei der extraktiven Gewinnung von Kupfer (n gleich 1 oder 2 und x ist gleich 0 oder 1) mittels eines wässrigen Schwefelsäure enthaltenden Laugungsmittels.

Nachteilig an diesen bekannten Verfahren sind jedoch die großen Mengen an Schwefelsäure, welche zur Abtrennung des Kupfers aus den kupferhaltigen Materialien benötigt werden, sowie die im Allgemeinen unbefriedigende Ausbeute an Kupfer während der Extraktion, welche üblicherweise maximal 80 % beträgt. Ferner erfordert die Extraktion einen erheblichen Zeitaufwand zwischen einigen Tagen bis zu einigen Monaten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein alternatives Verfahren zum sauren Aufschluss von metallhaltigen Verbindungen mit Hilfe eines wässrigen Laugungsmittels bereitzustellen. Unter anderem soll im Vergleich zu den oben beschriebenen Verfahren eine er-

höhte Ausbeute an Metallionen, bezogen auf die verwendete metallhaltige Verbindung, erzielt werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum sauren Aufschluss metallhaltiger Verbindungen durch Laugung mittels eines wässrigen Laugungsmittels, wobei das Laugungsmittel i) eine oder mehrere Alkansulfonsäuren und/oder ii) ein Gemisch aus einem oder mehreren Alkansulfonsäuresalzen mit Schwefelsäure enthält. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Laugungsmittel im Falle von i) neben einer oder mehreren Alkansulfonsäuren zusätzlich Schwefelsäure.

10

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die Extraktion von metallhaltigen Verbindungen mittels einer wässrigen, Alkansulfon- und Schwefelsäure und/oder ein Gemisch aus Alkansulfonsäuresalz und Schwefelsäure enthaltenden Lösung zu deutlich höheren Ausbeuten an Metallionen führt, als sie bei der Extraktion mittels wässriger Schwefelsäure ohne Zusatz von Alkansulfonsäure und/oder Alkansulfonsäuresalz gefunden werden. Der Aufschluss lässt sich somit in kürzerer Zeit und/oder mit geringeren Mengen an Laugungsmittel durchführen. Ein weiterer Vorteil besteht in der sehr breiten Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens. So lassen sich neben den Metallen auch Metallverbindungen wie TiO_2 darstellen, des Weiteren können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Flusssäure beispielsweise CaF_2 - haltige Verbindungen aufgeschlossen werden. Die Verwendung von Alkansulfonsäuresalzen im Gemisch mit Schwefelsäure bietet zudem den Vorteil, dass bei anderen chemischen Verfahren als Abfallprodukte anfallende Alkansulfonsäuresalze nutzbringend eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich prinzipiell zur Laugung jeglicher metallhaltiger Verbindungen, bei denen sich ein Metall unter Behandlung mit Schwefelsäure aus den entsprechenden Verbindungen, beispielsweise Erzen, Gestein oder Mineralien, lösen lässt. Bei den metallhaltigen Verbindungen, die nach dem vorliegenden Verfahren aufgeschlossen werden können, handelt es sich beispielsweise um Oxide, Sulfide, Arsenide, Chloride, Carbonate, Phosphate oder Fluoride.

Zu den kupferhaltigen oxidischen Erzen gehören zum Beispiel das rote Rotkupfererz (Cuprit) Cu_2O , der grüne Malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ (= „ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ “ und die blaue Kupferlasur (Azurit) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (= „ $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ “), zu den sulfidischen Kupfererzen zum Beispiel Kupferkies (Chalkopyrit) CuFeS_2 (= „ $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ “), Buntkupfererz (Bornit) Cu_3FeS_3 (= „ $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ “), Cubanit CuFe_2S_3 und Kupferglanz (Chalkosin) Cu_2S . Weitere

35

Metalle, die aus ihren Erzen durch saure Extraktion erhalten werden können, sind Zink, Blei, Molybdän, Antimon, Bismut, Quecksilber, Kobalt oder Nickel.

5 Zur Gewinnung von Zink werden die Zinkerze (Zinkblende, Zinkspat) vor der Laugung geröstet.

Lanthan und die Lanthanoide lassen sich durch den erfindungsgemäßen sauren Aufschluss von Cerit, Monazit, Turnerit und Orthit erhalten.

10 Aus Uranerzen kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Uranylsulfat erhalten werden, das zu Uran weiterverarbeitet wird.

Bevorzugt werden metallhaltige Verbindung, die Kupfer, Titan, CaF_2 , Zink, Blei, Molybdän, Antimon, Bismut, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Aluminium, Lanthan, Lanthanoide oder Uran
15 enthält, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgeschlossen.

Das in der metallhaltigen Verbindung enthaltende Metall kann in jeder für das jeweilige Metall möglichen Oxidationsstufe vorliegen.

20 Häufig ist die Laugung nur ein Zwischenschritt in der Metallgewinnung, in der das gewünschte Metall aus dem Gestein in eine lösliche Form überführt wird, die dann weiteren Reinigungs- und Aufarbeitungsschritten unterworfen wird.

In manchen Fällen ist jedoch nicht das reine Metall das gewünschte Endprodukt. Beispielsweise werden Titanminerale wie Ilmenit (FeTiO_3) zur TiO_2 -Herstellung, Bauxit zur Alaunherstellung oder Aluminiumhydroxid zur Aluminiumsulfatherstellung aufgeschlossen.
25

Es können nicht nur frisch abgebaute Erze und Mineralien, sondern auch Abfall- oder Zwischenprodukte aus anderen Prozessen wie die bei der Schwefelsäureherstellung anfallenden kupferhaltigen Pyritabbrände oder bei der Abluftreinigung erhaltener Filterstaub oder Flugasche zur Gewinnung der darin enthaltenen Schwermetalle mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgeschlossen werden.
30

Nicht immer ist die Extraktion des im Mineral oder im Erz enthaltenen Kations Ziel des Verfahrens, sondern gegebenenfalls die Extraktion des Gegenions. Zum Beispiel wird der Aufschluss von Flussspat (CaF_2) zur Herstellung von Fluorwasserstoff genutzt oder der Aufschluss von Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ zur Gewinnung von Phosphorsäure angewendet.
35

Auch in diesen Fällen können die das gewünschte Anion als Gegenion enthaltenden metallhaltigen Verbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgeschlossen werden.

- 5 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete wässrige Laugungsmittel i) enthält zwischen 0,001 und 50 Gew.-% einer oder mehrerer Alkansulfonsäuren, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%. Gegebenenfalls kann die Alkansulfonsäure auch höher als 50 Gew.-% konzentriert sein. Vorzugsweise wird eine Alkansulfonsäure verwendet.
- 10 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete wässrige Laugungsmittel ii) enthält von 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Alkansulfonsäuresalze, von 90 bis 99 Gew.-% Schwefelsäure und gegebenenfalls 0 bis 5 Gew.-% Tenside.

15 Als Alkansulfonsäuren können in der vorliegenden Erfindung cyclische, lineare und verzweigte Alkansulfonsäuren verwendet werden, deren Alkylrest 1 bis 40 C-Atome aufweisen. Sie können nach den dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Sulfoxidation der entsprechenden Alkane. Bevorzugt werden Alkansulfonsäuren mit kurzkettigen Alkylresten wie Propyl-, Ethyl- oder Methylrest verwendet, besonders bevorzugt wird Methansulfonsäure eingesetzt.

20 Erfindungsgemäß werden als Alkansulfonsäuresalze die Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze der vorstehend beschriebenen Alkansulfonsäuren eingesetzt. Bevorzugt sind die Ammoniumsalze und die Alkalisalze, besonders bevorzugt werden die Ammonium- und die Natriumsalze der Methansulfonsäure eingesetzt, ganz besonders bevorzugt ist das Natriumsalz der Methansulfonsäure (Natriummethansulfonat)

25

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das wässrige Laugungsmittel neben Alkansulfonsäure Schwefelsäure. Die Konzentration an Schwefelsäure beträgt zwischen 0 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0 und 10 Gew.-%.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der verwendeten Schwefelsäure um verdünnte Schwefelsäure mit einem Gehalt von 1 bis 80 g/l H_2SO_4 , besonders bevorzugt 2 bis 60 g/l H_2SO_4 , insbesondere 5 bis 40 g/l H_2SO_4 .

35 Das Verhältnis zwischen Schwefelsäure und Alkansulfonsäure in dem wässrigen Laugungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung liegt zwischen 1 000 : 1 und 1 : 1, bevorzugt zwischen 100 : 1 und 10 : 1.

28
78

Erfindungsgemäß beträgt das Verhältnis von Alkansulfonsäuresalz zu Schwefelsäure von 1 : 9 bis 1 : 99. Typischerweise enthalten Gemische aus Alkansulfonsäuresalz und Schwefelsäure 1 bis 10 Gew.-% Alkansulfonsäuresalz und 90 bis 99 Gew.-% Schwefelsäure.

- 5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren können dem wässrigen Laugungsmittel Tenside zugesetzt werden. Die verwendeten Tenside können anionisch, kationisch, nichtionisch oder amphoter sein. Auch Mischungen der zuvor genannten Tensidklassen können verwendet werden. Dabei sind solche Tenside bevorzugt, welche nach einer Extraktion des Metalls aus dem metallhaltigen Material die weitere Aufarbeitung des extrahierten Metalls
- 10 in der schwefelsauren Lösung nicht stören. So soll beispielsweise die Überführung von Kupfer aus der wässrigen Extraktionsphase in eine organische Phase nicht nachteilig beeinflusst werden. Geeignete Tensidsysteme müssen deshalb gute Netzmittel, aber schlechte Emulgatoren sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher ein Tensid verwendet, welches während der Extraktion der wässrigen
- 15 Phase mit einer organischen Phase im Vergleich zu einer Phasentrennung ohne Tensid die Zeit bis zur Einstellung der Phasentrennung im Wesentlichen nicht verlängert.

- Geeignete Tenside sollten darüber hinaus unter den durch die Alkansulfonsäure und gegebenenfalls die Schwefelsäure hervorgerufenen sauren Bedingungen in einer wässrigen
- 20 Phase vorzugsweise stabil sein und vorzugsweise biologisch abbaubar, besonders bevorzugt leicht biologisch abbaubar, sein.

- Insbesondere sollen Tenside eingesetzt werden, die in einer Konzentration von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 0,2
- 25 Gew.-%, in einer 2%igen wässrigen H₂SO₄-Lösung bei 23 °C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde, besonders bevorzugt nach 0,5 Sekunden, insbesondere nach 0,1 Sekunden, um mindestens 10 °, besonders bevorzugt mindestens 20 °, insbesondere mindestens 30 °, speziell mindestens 40 °, führen.

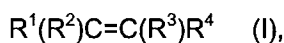
- 30 Besonders geeignet sind die in der deutschen Anmeldung mit der Nr. DE 10 2004 063 500.5 beschriebenen Tenside. Beispielsweise kann das Tensid ausgewählt werden aus

- der Gruppe der nichtionischen Tenside, wobei die nichtionischen vorzugsweise Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholalkoxylaten, Alkylphenolalkoxylaten, Alkylpolyglucosiden, N-Alkylpolyglucosiden, N-Alkylglucamiden, Fettsäurealkoxylaten, Fettsäurepolyglykolestern, Fettsäureaminalkoxylaten, Fettsäureamidalkoxylaten, Fettsäurealkanolamidalkoxylaten, N-
- 35

29²⁹

Alkoxypolyhydroxyfettsäureamiden, N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamiden, Blockcopolymeren aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, Polyisobutenalkoxylaten, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivaten, Fettsäureglyceriden, Sorbitanestern, Polyhydroxyfettsäurederivaten, Polyalkoxyfettsäurederivaten und Bisglyceriden;

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



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

Darüber hinaus ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, Tenside unterschiedlicher Klassen, beispielsweise anionische Tenside mit kationischen Tensiden

amphotere Tenside mit nichtionischen Tensiden usw. in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu verwenden. Dabei können Tenside aus einer, zwei, drei oder vier unterschiedlichen Tensidklassen (nichtionisch, anionisch, kationisch und amphoter) verwendet werden.

5

Weiterhin wurde gefunden, dass die beschriebenen Tensidsysteme in sehr niedrigen Einsatzkonzentrationen die Kinetik der Extraktion begünstigen, die Metallausbeute erhöhen und es ermöglichen, die Einsatzmenge an Alkansulfonsäure und/oder Schwefelsäure weiter zu senken.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die resultierende wässrige Zusammensetzung mit dem Tensid einen Kontaktwinkel auf Glas von kleiner 40 °, besonders bevorzugt kleiner 30 °, insbesondere kleiner 20 °, auf.

15

Der Kontaktwinkel wird dabei auf einem extra-weißen Glasträger der Firma Gerhard Menzel Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Braunschweig mit einer Objektträgerdicke von 1 mm gemessen. Die ungefähre Zusammensetzung des Glasobjektträgers ist dabei wie folgt:

Ungefähre chemische Zusammensetzung:

Siliziumdioxid	SiO ₂	72.20 %
Natriumoxid	Na ₂ O	14.30%
Kaliumoxid	K ₂ O	1.20 %
Calciumoxid	CaO	6.40 %
Magnesiumoxid	MgO	4.30 %
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	1.20 %
Eisenoxid	Fe ₂ O ₃	0.03 %
Schwefeltrioxid	SO ₃	0.30 %

20

Weitere Eigenschaften des Glases sind wie folgt:

Mittlerer Expansions-Koeffizient (20 – 300 °)	90,6 x 10 ⁻⁷ /C°
Dehnungspunkt log n 14.5	513 °C
Erweichungs-Littleton Punkt	720 °C

Abstrahlung zweite Spiegeloberfläche:

Totale Solarreflexion ($M = 2$) als Proportion der Normalreflexion einer zweiten Spiegeloberfläche bei Solar-Elevation von 30° : 95.3 %

5

Lichtdurchlässigkeit:

Totale Solardurchlässigkeit ($M = 2$) als Proportion der Normaldurchlässigkeit bei Solar-Elevation von 30° : 91.6 %

10

Lichtbrechungsindex

Bei $\lambda = 546.07 \text{ nm}$	1.5171
Dichtigkeit	2.479

15

Der Glasträger wird vor der Messung des Kontaktwinkels mit Aceton gereinigt und im Trockenschrank bei 70°C für 2 Stunden getrocknet.

20

Die Aufwandmenge an nichtionischem Tensid beträgt erfahrungsgemäß pro Tonne Ausgangsmaterial 1 bis 30 ppm, vorzugsweise 1 bis 20 ppm, besonders bevorzugt 2 bis 15 ppm, insbesondere 3 bis 10 ppm. Es hat sich dabei als günstig erwiesen, zu Beginn des Extraktionsverfahrens eine höhere Konzentration einzusetzen als gegen Ende der Extraktion.

25

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein wässriges Laugungsmittel, enthaltend

- a) 0,001 – 50 Gew.-% einer oder mehrerer Alkansulfonsäuren,
- b) 0,1 – 50 Gew.-% Schwefelsäure, und
- c) 0 – 5 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, nicht-ionischer, kationischer oder amphoterer Tenside

30

wobei das vorhandene Wasser und die Summe der Komponenten a) bis c) 100 Gew.-% ergeben.

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein wässriges Laugungsmittel enthaltend

32
32

- a) 1 – 10 Gew.-% eines oder mehrerer Alkansulfonsäuresalze
- b) 90 – 99 Gew.-% Schwefelsäure
- c) 0 – 5 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, nicht-ionischer, kationischer oder amphoter Tenside,

5

wobei das vorhandene Wasser und die Komponenten a) bis c) 100 Gew.-% ergeben.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das wässrige Laugungsmittel Alkansulfonsäure, Alkansulfonsäuresalz und Schwefelsäure enthalten.

10

Laugungsverfahren zum Aufschluss von metallhaltigen Verbindungen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

- 15 Unter Laugung der aufzuschließenden, metallhaltigen Verbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise verstanden, dass die metallhaltigen, gegebenenfalls zuvor zerkleinerten Verbindungen aufgehäuft werden und anschließend das wässrige Laugungsmittel, das heißt die wässrige, Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid enthaltende Lösung durch das aufgehäufte Material durchperkoliert
- 20 oder durchrieselt. Das Besprühen der metallhaltigen Verbindungen erfolgt dabei vorzugsweise tropfenweise. Nach dem Abtrennen des Metalls oder der gewünschten Anionen aus dem Laugungsmittel wird dieses für weitere Extraktionsvorgänge vorzugsweise erneut verwendet.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform werden vor der Laugung die metallhaltigen Verbindungen zunächst gemahlen, so dass Teilchen mit einem Durchmesser von ungefähr 10 µm erhalten werden. Die gemahlenen Teilchen werden dann angehäuft, wobei üblicherweise Haufen mit 100.000 bis 500.000 Tonnen Ausgangsmaterial gebildet werden. Diese werden dann gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung extrahiert.

30

Es sei ausdrücklich darauf verwiesen, dass erfindungsgemäß das Laugungsmittel während des Extraktionsverfahrens unterschiedliche Konzentrationen an Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid enthalten kann (Gradientenfahweise). Darüber hinaus können die Tenside teilweise oder ganz auch schon vor Beginn des Extraktionsverfahrens dem Ausgangsmaterial bzw. Gestein, z. B. beim Mahlen des Materials, zugesetzt werden.

35

33
33

In Abhängigkeit des zu extrahierenden Ausgangsmaterials kann es auch bevorzugt sein, wenn das zu extrahierende Ausgangsmaterial zur Benetzung zunächst mit einer konzentrierten Schwefelsäure vorbehandelt wird und im Anschluss daran das Ausgangsmaterial mit einem Überschuss an niedrig konzentrierter Schwefelsäure ausgewaschen wird, wie in
5 US 4,120,935 beschrieben. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann die metallhaltige Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure vorbehandelt und im Anschluss daran mit Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid und/oder ein Gemisch aus einem oder mehreren Alkansulfonsäuresalzen und Schwefelsäure sowie gegebenenfalls Tensid enthaltendem wässrigen Laugungsmittel die gewünschten Anionen
10 oder Kationen extrahiert werden. Der zur Vorbehandlung verwendeten konzentrierten Schwefelsäure kann auch Alkansulfonsäure und/oder Tensid und/oder Alkansulfonsäuresalz zugesetzt werden.

Wenn zur Vorbehandlung (Benetzung) eine konzentrierte Schwefelsäure verwendet wird,
15 so beträgt deren Konzentration vorzugsweise 25 bis 500 g/l H_2SO_4 , besonders bevorzugt 50 bis 400 g/l H_2SO_4 , insbesondere 75 bis 300 g/l H_2SO_4 .

Erfindungsgemäß kann das zum Aufschluss verwendete Laugungsmittel gegebenenfalls weitere Zusätze zur Metallextraktion enthalten, die dem Fachmann an sich bekannt sind.
20 Ein Beispiel hierfür sind Eisen(III)-Ionen für die Kupfergewinnung, vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 50 g/l, bezogen auf die erfindungsgemäße Zusammensetzung. Die Eisen(III)-Ionen werden dabei vorzugsweise in Form von Eisen(III)-sulfat in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet. Weitere geeignete Zusätze sind beispielsweise Additive, welche Ca^{2+} -Ionen, die oftmals vergesellschaftet mit Kupfer auftreten, stabilisieren.
25 Beispiele hierfür sind Natriumpolyacrylate. Weitere geeignete Additive sind Aluminiumionen.

Die Laugung des metallhaltigen Ausgangsmaterials wird im Allgemeinen so lange durchgeführt, bis der Gehalt an extrahiertem Metall unter 1 g/l liegt. Hierfür sind in Abhängigkeit
30 von der Art des zu extrahierenden Materials und dessen Menge Zeiträume von 5 Tagen bis mehreren Monaten üblich.

Wenn als Metall Kupfer gewonnen werden soll, ist eine weitere im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Vorbehandlung für das zu extrahierende kupferhaltige Ausgangsmaterial das Rösten. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Erhitzen in so genannten Röstöfen, beispielsweise Drehrohröfen, Etagenöfen oder Wirbelschichtröstöfen, unter Luftzutritt. Dabei werden im Allgemeinen Metallsulfide, -arsenide und
35

34
39

-antimonide des Kupfers und vergesellschafteter Metalle in die entsprechenden Oxide überführt.

Aus der erhaltenen wässrigen Mutterlauge kann in einer bevorzugten Ausführungsform das
5 Metall durch Extraktion mit einem organisch löslichen Komplexbildner entfernt werden. Hierzu können beispielsweise organische lösliche Komplexbildner der Firmen Cognis (Lix®-Typen) und Cytec verwendet werden. Vorzugsweise handelt es sich dabei um 2-Hydroxy-5-nonylacetophenonoxim, das in einer organischen Lösung (Shellsol®) eingesetzt wird. Im Anschluss hieran wird das Kupfer aus der organischen Lösung vorzugsweise durch wässrige
10 Schwefelsäure in eine wässrige, vorzugsweise stark saure Phase überführt und hieraus auf elektrochemischem Weg gewonnen. Diese Verfahrensweisen sind dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in EP 0 536 914 A1 beschrieben.

Bei der Kupfergewinnung kann alternativ aus der in dem erfindungsgemäßen Verfahren
15 erhaltenen Mutterlauge das extrahierte Kupfer auch durch Eisenschrott ausgefällt werden. Diese Vorgehensweise, die im Allgemeinen als „Zementieren“ bezeichnet wird, ist dem Fachmann an sich bekannt. Üblicherweise schließt sich an das Zementieren ein Verschmelzen des gewonnenen Kupfers sowie eine elektrolytische Aufreinigung an.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich sehr breit einsetzen. Als Beispiel sind die folgenden Prozesse zur Gewinnung verschiedener Rohstoffe aus den entsprechenden metallhaltigen Verbindungen aufgeführt.

Das heute produzierte Zink ist zu ca. 80 % so genanntes Elektrolytzink. Dieses wird ge-
25 wonnen, indem der Röstung der Zinkerze (Umwandlung der Zinkerze wie Zinkblende und Zinkspat in Zinkoxid) eine Laugung mit Schwefelsäure angeschlossen und durch Eintragen von Zink-Staub edlere Begleitmetalle (Pb, Ni, Cd, Co, Ag usw.) abgeschieden werden. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Laugung der gerösteten Zinkerze eine wässrige Lösung von Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefel-
30 säure und/oder Tensid verwendet.

Auch in der Lanthangewinnung ist das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbar. Hauptroh-
stoff-Lieferant für die Gewinnung von Lanthan ist der Monazitsand. An dessen Aufschluss mit Schwefelsäure schließt sich die Fällung von Lanthan gemeinsam mit den anderen Sel-
35 tenerdemetallen als Oxalat an; eine Kombination von Fällen, Ionenaustausch und Extraktionsverfahren (Lanthanoidentrennung) führt zu reinen Lanthanlösungen, aus denen man Lanthan(III)-oxalat fällt, dieses zu Lanthan(III)-oxid verglüht und entweder im Gemisch mit

31
35

Kohle im Chlorstrom bei erhöhter Temperatur in Lanthan(III)-chlorid oder durch Reaktion mit Fluorwasserstoff im Drehrohrofen in Lanthan(III)-fluorid überführt. Das Metall wird schließlich durch Schmelzflusselektrolyse von Lanthan(III)-chlorid oder durch Reduktion von Lanthan(III)-fluorid mit Calcium/Magnesium gewonnen. In einer Ausführungsform des

5 erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Aufschluss des Monazitsandes mit Hilfe eines wässrigen Laugungsmittels durchgeführt, das Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei der Urangewinnung eingesetzt werden.

10 Üblicherweise wird zur Urangewinnung das Erz nach der Intensität der Radioaktivität sortiert und gemahlen. Anschließend wird durch saure Laugung Uranylsulfat (UO_2SO_4) erhalten. Zu den sauren Verfahren zählt auch die bakterielle Laugung mit *Thiobacillus ferrooxidans*. Aus den erhaltenen Lösungen gewinnt man das Uran durch Ionenaustauschverfahren oder durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln. Schließlich wird das Uran aus-

15 gefällt und zum verkaufsfähigen Yellow Cake (Ammonium- und/oder Magnesiumdiuranat) getrocknet. In einer Ausführungsform der vorliegenden kann für die Extraktion des Urans aus seinem Erz ein wässriges Laugungsmittel verwendet werden, das Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid enthält.

20 Auch bei der Herstellung von TiO_2 kann das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Nach dem Sulfatverfahren behandelt man die aus Ilmenit (FeTiO_3) durch Reduktion mit Koks erhältliche metallische Titanschlacke üblicherweise mit konzentrierter Schwefelsäure und löst den hierbei gewonnenen Aufschlusskuchen in heißem Wasser bzw. Natronlauge, wobei Titandioxid-Hydrat ausfällt, welches in Drehrohröfen bei 800 bis 1000°C zu

25 feinkörnigem Anastas bzw. bei > 1000°C zu grobkörnigem Rutil gebrannt wird. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der Herstellung von TiO_2 die metallische Titanschlacke mit einem wässrigen Laugungsmittel behandelt, das Alkansulfonsäure und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid enthält.

30 Eine weitere Anwendungsmöglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Herstellung von Fluorwasserstoff. Dieser wird üblicherweise durch Aufschluss von Flussspat (CaF_2) mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nach kann der Aufschluss mit Hilfe eines wässrigen Laugungsmittels, das Alkansulfonsäure, und gegebenenfalls Schwefelsäure und/oder Tensid

35 enthält, durchgeführt werden.

3636

Das erfindungsgemäße Verfahren kann demgemäß beim Aufschluss einer Vielzahl von metallhaltigen Verbindungen dienen, bevorzugt werden kupferhaltige, TiO_2 -haltige und CaF_2 -haltige Verbindungen als aufzuschließende, metallhaltige Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Kupfer mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnen.

5

Im Folgenden soll anhand von kupferhaltigen Verbindungen die Wirksamkeit des vorliegenden Verfahrens dargestellt werden.

Beispiele

10

Beispiel A

Verwendete Materialien

- 15 Kupfer(II)sulfat-5-hydrat $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Riedel-de-Haen
 Kupfer(I)-sulfid Cu_2S , Fa. Aldrich
 Kupfer(II)-oxid CuO , Fa. Riedel-de-Haen
 Quarzsand 0,2 – 0,5 mm, Schnaitenbach/Bayern

Zusammensetzung der kupferhaltigen Mischung

20

Verbindung	Einwaage [g]
Kupfer(II)-sulfat-5-hydrat	1
Kupfer(I)-sulfid	1
Kupfer(II)-oxid	1
Quarzsand	500

Zusammensetzung der Säuremischungen

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
3 %ige Schwefelsäure [ml]	-	10	20	30	35	39	40
3 %ige MSA* [ml]	40	30	20	10	5	1	-

*Methansulfonsäure

25

Durchführung

- Die kupferhaltigen Abmischungen werden bei Raumtemperatur mit den Säuremischungen versetzt, 2,5 h mit dem Magnetrührer gerührt und 24 h über Nacht stehen gelassen. Anschließend wird über einen Filter mit einer Porenweite von 0,45 µm abgenutscht, das Filtrat mit destilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt und der Kupfergehalt der Lösung bestimmt.

Versuch	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
3 %ige Schwefelsäure [ml]	-	10	20	30	35	39	40
3 %ige MSA [ml]	40	30	20	10	5	1	-
Cu in [g/100 g]	0,058	0,059	0,065	0,075	0,086	0,11	0,057

Beispiel B

10

Verwendete Materialien

Kupfererz, EVD Nr. 63280, Cerro Colorado von BHP-Billiton, Korngröße < 0,5 mm

Schwefelsäure

15 Methansulfonsäure

Natriummethansulfonat, hergestellt aus äquimolaren Mengen Methansulfonsäure und Na-OH

Durchführung

20

50 g Erzpulver werden mit 100 g der 3-prozentigen wässrigen Säureprüflösung 150 min intensiv gerührt und 24 h stehen gelassen. Die Lösung wird anschließend quantitativ unter Vakuum filtriert. Das Filtrat wird mit destilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt und der Kupfergehalt der Lösung bestimmt.

25

Versuch	V8 (Vergleich)	V9	V10
Schwefelsäure [%]	3,0	2,9	2,9
MSA [%]	-	0,1	-
Na-Methansulfonat	-	-	0,1
Ausbeute Cu [%]	35	38	38

38
24**Patentansprüche**

1. Verfahren zum sauren Aufschluss metallhaltiger Verbindungen durch Laugung mittels eines wässrigen Laugungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass das Laugungsmittel
5 i) eine oder mehrere Alkansulfonsäuren und/oder ii) ein Gemisch aus einem oder mehreren Alkansulfonsäuresalzen und Schwefelsäure enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Laugungsmittel im Falle i) zusätzlich Schwefelsäure enthält.
10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Alkansulfonsäure zu Schwefelsäure zwischen 1 : 1 000 und 1 : 1 liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Alkansulfonsäuresalz zu Schwefelsäure 1 : 9 bis 1 : 99 be-
15 trägt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Schwefelsäure zwischen 0 und 50 Gew.-% liegt.
20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Laugungsmittel zwischen 0,001 und 50 Gew.-% Alkansulfonsäure enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Al-
25 kansulfonsäure Methansulfonsäure ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Alkan- sulfonsäuresalz ein Ammonium-, ein Alkali- oder ein Erdalkalisalz ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkansulfonsäuresalz ein Methansulfonsäuresalz, insbesondere Natriummethansul-
30 fonat, ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Laugungsmittel ein oder mehrere nicht-ionische, anionische, kationische oder
35 amphotere Tenside enthält.

39
39

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Tenside in einer Gesamtkonzentration von 0,1 bis 0,3 Gew.-% in 2 %iger wässriger H_2SO_4 -Lösung bei 23°C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde um mindestens 10° führt.
- 5
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die metallhaltige Verbindung Kupfer, Titan, CaF_2 , Zink, Blei, Molybdän, Antimon, Bismut, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Aluminium, Lanthan, Lanthanoide oder Uran enthält.
- 10
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die metallhaltige Verbindung Kupfer, Titan oder CaF_2 enthält.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zur Gewinnung von Kupfer dient.
- 15
15. Wässriges Laugungsmittel, enthaltend
- a) 0,001 – 50 Gew.-% einer oder mehrerer Alkansulfonsäuren,
- b) 0,1 – 50 Gew.-% Schwefelsäure und
- 20 c) 0 – 5 Gew.-% eines oder mehrerer nicht-ionischer, anionischer, kationischer oder amphoter Tenside
16. Wässriges Laugungsmittel, enthaltend
- 25 a) 1 – 10 Gew.-% eines oder mehrerer Alkansulfonsäuresalze
- b) 90 – 99 Gew.-% Schwefelsäure und
- c) 0 – 5 Gew.-% eines oder mehrerer nicht-ionischer, anionischer, kationischer oder amphoter Tenside
- 30

PROCESO PARA LA DIGESTIÓN ÁCIDA DE COMPUESTOS QUE
COMPREENDEN METAL

La presente invención se relaciona con un proceso para la digestión ácida de
5 compuestos que comprenden metal al lixiviar por medio de un lixivante acuoso, en
donde el lixivante acuoso comprende i) un ácido alcanosulfónico y, si es
apropiado, ácido sulfúrico y/o ii) una mezcla de una o más sales de ácido
alcanosulfónico. Adicionalmente, un lixivante acuoso comprende uno o más
ácidos alcanosulfónicos y, si es apropiado, ácido sulfúrico y/o tensoactivo así
10 como también un lixivante acuoso que contiene una o más sales de ácido
alcanosulfónico, ácido sulfúrico y, si es apropiado, se suministra tensoactivo por la
presente invención.

El proceso de la invención es adecuado, por ejemplo, para la explotación de
15 cobre, para la producción de TiO_2 o para la digestión de fluorita (CaF_2) para
producir fluoruro hidrógeno.

Muy pocos metales ocurren en forma pura en la naturaleza. Ellos están
usualmente presentes catiónicamente como óxidos, sulfuros, arsénicos, haluros,
20 carbonatos, fosfonatos, sulfatos, etc. ellos ocurren como minerales que
comprenden metal o mezclas de minerales que son más o menos conglomerados
con rocas y si son de importancia económica son referidos como minerales son
referidos como menas .

25 Para aislar los elementos puros, los minerales y menas se tienen que procesar y
extraer los metales de allí. Una posibilidad es el "proceso de lixiviación" en el que

41

acuosas ácidas o básicas. El lixivante utilizado depende del tipo de mena y la ocurrencia en el depósito respectivo. Muchos casos, se ha encontrado que el ácido sulfúrico diluido es útil (1 a 5% en peso).

- 5 Este proceso se puede aplicar exitosamente a, por ejemplo, menas bajas en cobre y productos de desperdicio que tiene un contenido de cobre de menos del 2% en peso, por ejemplo los residuos que comprenden cobre obtenidos en la quema de pirita en la fabricación del ácido sulfúrico. Estos materiales de partida, si es necesario después de calcinación, se tratan con ácido sulfúrico diluido y el cobre
- 10 se aísla de la solución de sulfato de cobre resultante por medio de etapas de trabajo adicionales.

La forma usual de extraer el cobre es para hacer una pila de material que comprende cobre y luego rocearla desde arriba con ácido sulfúrico diluido, de tal

15 manera que el ácido sulfúrico diluido pueda filtrarse o chorreararse a través del material que comprende cobre. El licor madre enriquecido con cobre se recolecta en el fondo de la pila y se pasa para trabajo adicional.

Sin embargo, el ácido sulfúrico diluido tiene que actuar sobre el cobre durante un

20 periodo de hasta un número de semanas con el fin de disolver cantidades satisfactorias de iones de metal de la mena. En general, los rendimientos en la extracción de cobre mediante este proceso son bajos.

Un proceso para la digestión ácida de menas de cobre que tienen un contenido de

25 cobre bajo se describe en la US 4,120,935. Aquí, la mena de cobre se humecta con ácido sulfúrico concentrado y se deja durante 3 días antes de que la mena se lave con 5 a 10 veces la cantidad de ácido sulfúrico de baja concentración.

La solicitud alemana se DE 10 2004 063 500.5 describe la adición de tensoactivos al ácido sulfúrico diluido para incrementar el rendimiento. Los tensoactivos se seleccionan de tal manera que en una concentración de 0.01 a 0.3% en peso en una solución de H_2SO_4 acuso de 2% de resistencia al $23^{\circ}C$ ella conduce a una reacción en el ángulo de contacto sobre el vidrio por lo menos 10° durante un segundo.

La EP 0 536 914 describe el uso de tensoactivo fluoroalifáticos de la fórmula general $(Rf)_n(Q)_xZ$, en donde Rf es un radical fluoroalifático, Q es una unidad de enlace y Z es un grupo soluble en agua, en la extracción de cobre ($n=1$ o 2 y $x=0$ o 1) por medio de un lixiviante acuoso que comprende ácido sulfúrico.

Sin embargo, las desventajas de estos procesos conocidos son las grandes cantidades de ácido sulfúrico que se requieren para separar el cobre de los materiales que comprenden cobre y también el rendimiento generalmente insatisfactorio del cobre durante la extracción, que usualmente no es mayor del 80%. Adicionalmente, la extracción toma un tiempo considerable que varía de pocos días a unos pocos meses.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso alternativo para la digestión ácida de compuestos que comprenden metal por medio de un lixiviante acuoso. Entre otras cosas, se debe alcanzar un rendimiento incrementado de los iones de metal, basado en el compuesto que comprende metal utilizado, comparado con los procesos descriptos anteriormente.

El objeto se logra mediante un proceso para la digestión ácida de compuestos que comprenden metal al lixiviar por medio de un lixivante acuoso, en donde el lixivante i) comprende uno o más ácidos alcanosulfónicos y/o ii) una mezcla de una o más sales de ácidos alcanosulfónicos y ácido sulfúrico. En una modalidad adicional, el lixivante comprende en el caso de i) uno o más ácidos alcanosulfónicos y también ácido sulfúrico.

Una ventaja de los procesos de la invención es que la extracción de compuestos que comprenden metal por medio de una solución acuosa que comprende ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico y/o una mezcla de sal de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico conduce a rendimientos significativamente mayores de iones de metal que se encuentran en extracción por medio de ácido sulfúrico acuoso sin la adición de ácido alcanosulfónico y/o sal de ácido alcanosulfónico. La digestión puede así ser llevada a cabo en un tiempo más corto y/o utilizando cantidades más pequeñas de lixivante. Una ventaja adicional es la muy amplia aplicabilidad de los procesos de la invención. Así, no solo los metales sino también los compuestos de metal tal como el TiO_2 se pueden producir, y por ejemplo, los compuestos CaF_2 también se pueden digerir por los procesos de la invención para producir ácido fluorhídrico. El uso de sales de ácidos alcanosulfónicos mezclados con ácido sulfúrico adicionalmente tienen la ventaja de que las sales de los ácidos alcanosulfónico que se acumulan como productos de desperdicio en otros procesos químicos se pueden utilizar en una forma benéfica.

El proceso de la invención es en principio adecuado para lixiviar cualquier compuesto que comprende metal en el caso de que un metal se puede disolver de los compuestos respectivos, por ejemplo menas, rocas o minerales, mediante

pueden digerir por los procesos actuales son, por ejemplo, óxidos, sulfuros, arsénicos, cloruros, carbonatos, fosfatos o fluoruros.

Las menas oxídicas que comprenden cobre, por ejemplo, mena de cobre rojo (cuprita) Cu_2O , malaquita verde $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ ($=\text{CuCO}_3 \cdot \text{CO}_3(\text{OH})_2$), y azurita

5 azul $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ($=2\text{CuCO}_3 \cdot \text{CO}(\text{OH})_2$), las menas de cobre sulfídicas incluyen, por ejemplo, calcopirita CuFeS_2 ($=\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), bornita Cu_3FeS_3 ($=3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), cubanita CuFe_2S_3 y sulfuro de cobre (calcosina) Cu_2S .

Metales adicionales que se pueden obtener de sus menas por extracción ácida son zinc, plomo, molibdeno, antimonio, bismuto, mercurio, cobalto y níquel.

10

Para la extracción de zinc, las menas de zinc (mezcla de zinc, esmitsonita) se calcinan antes de lixiviación.

15

El lantano y los lantánidos se pueden obtener por la digestión ácida de cerita monazita, turnerita y ortita de acuerdo con la invención.

El sulfato de uranilo, que se procesa adicionalmente para obtener uranio, se puede obtener de menas de uranio por los procesos de la invención.

20

Se da preferencia para digerir compuestos que comprenden metal que comprenden cobre, titanio, CaF_2 , zinc, plomo, molibdeno, antimonio, bismuto, mercurio, cobalto, níquel, aluminio, lantano, lantánidos o uranio mediante el proceso de la invención.

25

El metal comprendido en el compuesto que comprende metal puede estar presente en cualquier estado de oxidación que sea posible para el metal

La lixiviación solo es frecuentemente una etapa intermedia en la extracción de metal, en la que el metal deseado se disuelve de la roca y se convierte en una forma soluble que luego se somete a etapas de trabajo y purificación adicionales.

- 5 Sin embargo, en algunos casos el metal puro no es el producto final deseado. Por ejemplo, los minerales de titanio tal como ilmenita, (FeTiO_2) se digieren para la producción de TiO_2 , la bauxita se digiere para la producción de alumbre o hidróxido de aluminio que se digiere para la producción de sulfato de aluminio.
- 10 Es posible utilizar no solo menas frescas y minerales sino también productos de desperdicio o intermedios de otros procesos, por ejemplo residuos que comprenden cobre obtenidos al quemar la pirita en la fabricación del ácido sulfúrico o polvo de filtro o cenizas obtenidas al limpiar el aire de escape, para recuperar metales pesados comprendidos allí por medio del proceso de la
- 15 invención. El objeto del proceso no siempre es la extracción del catión comprendido en el mineral o en la mena pero puede en cambio ser la extracción del contraión. Por ejemplo, la digestión de fluorita (CaF_2) se utiliza para producir fluoruro de hidrogeno o la digestión de apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ se emplea para obtener ácido fosfórico. En estos casos también, los compuestos que
- 20 comprende metal que comprenden el anión deseado como contraión se pueden se pueden digerir por el proceso de la invención.

El lixiviante acuoso utilizado de acuerdo con los procesos de la invención comprende i) de 0.001 a 50% en peso de uno o más ácidos alcanosulfónicos, preferiblemente de 0.01 a 10% en peso. Si es apropiado, el ácido alcanosulfónico

25 también puede tener una concentración por encima del 50% en peso. Se da

acuerdo con el proceso de la invención comprende ii) de 1 a 10% en peso de una o más sales de ácidos alcanosulfónicos, de 90 a 99% en peso de ácidos sulfúrico y, si es apropiado, 0 a 5% en peso de tensoactivo.

- 5 Para los propósitos de la presente invención, es posible utilizar ácidos alcanosulfónicos cíclicos, lineales y ramificados cuyo radical alquilo tiene de 1 a 40 átomos de carbono como ácidos alcanosulfónicos. Ellos se pueden preparar por métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica, por ejemplo por sulfoxidación de los alcanos correspondientes. Se da preferencia a utilizar ácidos
- 10 alcanosulfónicos que tiene radicales alquilo de cadena corta tal como radicales propilo, etilo o metilo; se da particular preferencia a utilizar ácido metanosulfónico.

- En una modalidad preferida, el lixiviante acuoso comprende ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico esta en el rango de 0 a 50%
- 15 en peso, preferiblemente de 0 a 10% en peso.

- En una modalidad preferida, el ácido sulfúrico utilizado es ácido sulfúrico diluido que tiene un contenido de 1 a 80 g/l de H_2SO_4 , particularmente preferiblemente de 2 a 60 g/l de H_2SO_4 , en particular de 5 a 40 g/l de H_2SO_4 .

20

De acuerdo con la invención el amoniaco, las sales alcalinas y las sales de tierras alcalinas de los ácidos alcanosulfónicos descritos anteriormente se utilizan como sales de ácidos alcanosulfónicos.

- 25 Se prefiere el amonio y las sales alcalina, se prefiere especialmente sales de sodio y amonio de ácidos metanosulfónico, se prefiere más la sal de sodio de ácido metanosulfónico (metanosulfonato sódico) la que se utiliza en la invención.

97 47

alcanosulfónico en el lixiviante acuoso de acuerdo con la presente invención están en el rango de 1000: 1 a 1:1, preferiblemente de 100:1 a 10:1.

De acuerdo con la invención la proporción de sal de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico esta en el rango de 1:9 a 1:99. Las mezclas de sal de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico contienen típicamente 1 a 10% en peso de sal de ácido alcanosulfónico y 90 a 99% en peso de ácido sulfúrico.

En el proceso de la invención, los tensoactivos se pueden agregar al lixiviante acuoso. Los tensoactivos utilizados pueden ser aniónicos catiónicos, no iónicos o anfotéricos. Las mezcla de las clases de tensoactivos mencionadas anteriormente. Se da preferencia a tensoactivos que después de la extracción del metal del material que comprende metal no interfieren en el trabajo adicional del metal extraído en la solución de ácido sulfúrico. Así, por ejemplo, la transferencia de cobre de la fase de extracción acuosa en una fase orgánica no debe ser afectada adversamente. Los sistemas de tensoactivo adecuados tienen por lo tanto que ser buenos agentes humectantes pero pobres emulsificadores. En una modalidad preferida de la presente invención, se hace uso por lo tanto de un tensoactivo que durante la extracción de la fase acuosa con una fase orgánica no incrementa significativamente el tiempo para que ocurra la separación de fase comparado con la separación de fase sin tensoactivo.

Adicionalmente, los tensoactivos adecuados deben ser preferiblemente estables bajo condiciones ácidas originadas por ácido alcanosulfónico y, si está presente, el ácido sulfúrico en una fase acuosa y preferiblemente se biodegradable, particularmente preferiblemente fácilmente biodegradable.

Se da particular preferencia a utilizar tensoactivos que en una concentración de entre 0.01 a 0.3% en peso, particularmente de 0.05 a 0.25% en peso, en particular de 0.1 a 0.2% en peso, en una solución de H_2SO_4 acuosa de 2% de a $23^{\circ}C$ conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre el vidrio de por lo menos 10°, particularmente preferiblemente por lo menos 20°, en particular por lo menos 30°, especialmente por lo menos 40°, después de 1 segundo, particularmente preferiblemente de 0.5 segundos, en particular después de 0.1 segundos.

Los tensoactivos descritos en la solicitud alemana número DE 10 2004 063 500.5 son particularmente útiles. Por ejemplo, el tensoactivo se puede seleccionar de

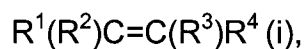
-El grupo de tensoactivo no iónicos, preferiblemente tensoactivos no iónicos seleccionados del grupo que consiste de alcohol alcoxilatos, alquilfenol alcoxilatos, alquilpoliglucosidas, N-alquilpoliglucosidas, N-alquilglucamidas, alcoxilatos de ácidos grasos, poliglicol ésteres de ácidos grasos, alcoxilatos de amina de ácido grasos, alcoxilatos de amina de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso, N-alcoxipolihiidroxiamidas de ácidos grasos, N-ariloxipolihiidroxiamidas de ácidos grasos, copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, alcoxilatos de poliisobuten, derivados de anhídrido poliisobuteno-maleico, glicéridos de ácidos grasos, ésteres desorbitan, derivados de ácido graso de polihidroxi, derivados de ácido graso polialcoxi y bisglicéridos;

-El grupo de tensoactivos aniónicos, preferiblemente tensoactivos aniónicos seleccionados del grupo que consiste de sulfatos de alcohol graso, alcoholes alcoxilados sulfatados, alcanosulfónatos, N-acilsarcosinatos, alquilbenzanosulfónatos, sulfónatos de olefina y disulfonatos, sulfonatos de éster alquilo, ácidos policarboxílicos sulfonados, sulfonatos de alquilalcoxi, sulfonatos

de éster glicerol de ácido graso, sulfatos de éter de poliglicol alquifenol, sulfonatos de parafina, fosfonatos de alquilo, acilisotionatos, aciltauratos, acilmetiltauratos, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos o sus mono ésteres o mono amidas, ácidos alquilesufonilsuccínicos o sus amidas, mono ésteres y di ésteres
5 de ácidos sulfonilsuccínicos, poliglicosidos alquil sulfatados, carboxilatos de poliglicol alquilo y sarcosinatos de hidroxialquilo;

-El grupo de tensoactivos catiónicos, preferiblemente tensoactivos catiónicos seleccionados del grupo que consiste de sales de tetraalquilamonio, sales de
10 imidazolinio y óxidos de amina.

-El grupo de tensoactivos anfotéricos, preferiblemente tensoactivos anfotéricos seleccionados del grupo que consiste de tensoactivos que comprenden ácidos carboxílicos y adicionalmente por lo menos una unidad de monómero
15 etilénicamente insaturada de la fórmula general (i)



En donde R^1 a R^4 cada uno es, independientemente del otro, -H, -CH₃, un radical alquilo saturado de cadena recta o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un radical alquenilo monoinsaturado o poliinsaturado de cadena recta o ramificada que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, radicales alquilo o alquenilo como se definió anteriormente sustituidos por -NH₂, OH o -COOH, un grupo heteroatómico que tiene por lo menos un grupo cargado positivamente, un átomo
20 de nitrógeno cuaternizados o por lo menos un grupo amina que tiene una carga positiva en el rango de pH de 2 a 11 o -COOH o -COOR⁵, en donde R⁵, es un
25

So 50

radical de hidrocarburo insaturado de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Adicionalmente, es posible, dentro del alcance de la presente invención, utilizar
5 tensoactivos de diferentes clase, por ejemplo tensoactivos aniónicos junto con
tensoactivos catiónicos, tensoactivos anfotéricos junto con tenso no iónicos, etc.,
en la composición de acuerdo con la invención. Aquí, es posible utilizar
tensoactivos de 1, 2, 3 o 4 clases diferentes de tensoactivo (no iónico, aniónico,
catiónico y anfotérico).

10 También se ha encontrado que concentraciones muy bajas de los sistemas de
tensoactivos descritos mejoran las cinéticas de la extracción, incrementan el
rendimiento de metal y hacen posible reducir la cantidad de ácido alcanosulfónico
y/o ácido sulfúrico utilizada adicionalmente.

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

20 El ángulo de contacto se mide sobre un portaobjetos en vidrio para microscopio
extra blanco de GMBH&Co.KG, Braunschweig, que tiene un espesor de 1 mm. La
composición aproximada del portaobjetos de vidrio para microscopio es como
sigue:

St 51

Composición química aproximada:Dióxido de silicio SiO_2 72.20%Óxido de sodio Na_2O 14.30%5 Óxido de potasio K_2O 1.20%Óxido de calcio CaO 6.40%Óxido de magnesio MgO 4.30%Óxido de aluminio Al_2O_3 1.20%Óxido de hierro Fe_3O_3 0.03%10 Trióxido de azufre SO_3 0.03%**Propiedades adicionales de vidrio son como sigue:**

Coeficiente medio de expansión (20-300 °)	$90.6 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$
Punto de elongación log n 14.5	513 °C
Punto de suavizamiento Littleton	720 °C

15 **Radiación desde la segunda superficie de espejo.**

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

20 **Transparencia a la luz**

Transparencia solar total ($M=2$) como una proporción de la transparencia normal

J252

Índice de refracción óptico

en $\lambda=546.07$ nm	1.5171
Densidad	2.479

El portaobjeto de vidrios para microscopio se limpia con acetona y se seca a 70 °C

5 durante 2 horas en un horno de secado antes de medición del ángulo de contacto.

La cantidad de tensoactivo no iónico empleado es; sobre la base de la experiencia, 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

10 material de partida.

Se ha encontrado que es ventajoso utilizar una mayor concentración al inicio del proceso de extracción que hacia el final de la extracción.

15 La presente invención proporciona adicionalmente un lixiviante acuoso que comprende.

a) 0.001-50% en peso de uno o más ácidos alcanosulfónicos.

b) 0.01-50% en peso de ácido sulfúrico y

20 c) 0-5% en peso de uno o más tensoactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfotéricos.

Con el agua presente y la suma de los componentes a) a c) que agregan hasta 100% en peso.

83-53

La presente invención también proporciona un lixiviante acuoso que comprende

a) 1-10% en peso de una o más sales de ácidos alcanosulfónicos,

b) 90-99% en peso de ácido sulfúrico y

5 c) 0-5% en peso de uno o más tensoactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfotéricos.

Con el agua presente y la suma de los componentes a) a c) que agregan hasta el 100% en peso.

10

En una modalidad adicional de la presente invención el lixiviante acuoso puede contener ácido alcanosulfónico, sal de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico.

15

Los procesos de lixiviación para la digestión de compuestos comprenden metal se conocen en un principio por los expertos en la técnica.

20

La lixiviación por los procesos de la invención de compuestos que comprenden metal a ser digeridos significa preferiblemente que el compuesto que comprende metal, si son compuestos previamente conminados apropiados se hacen en una pila y el lixiviante acuoso, es decir la solución acuosa que comprende ácido alcanosulfónico y, si es apropiado, ácido sulfúrico y/o tensoactivo, filtra posteriormente o gotea a través del material apilado. El rociado de los compuestos que comprenden metal ocurre preferiblemente en forma de gotas. Después que se ha separado el metal o los aniones deseados del lixiviante, el ultimo se utiliza preferiblemente de nuevo para extracciones adicionales.

25

54.24

En una modalidad preferida, los compuestos que comprenden metal se muelen primeramente para dar partículas que tienen un diámetro de aproximadamente 10 cm antes de lixiviación. Las partículas molidas se apilan luego, usualmente para formar pilas hechas hasta de 100000 a 500000 toneladas métricas de material de partida. Éstas se extraen luego de acuerdo con los procesos de la presente invención.

Se puede resaltar expresamente que, de acuerdo con la invención, el lixivante puede comprender concentraciones variantes de ácido alcanosulfónico y, si es apropiado, ácido sulfúrico y/o tensoactivo durante el proceso de extracción (operación de gradiente). Adicionalmente, parte o todo de los tensoactivos se pueden agregar al material de partida o roca ante comenzar el proceso de extracción, por ejemplo durante el molido del material.

Dependiendo del material de partida a ser extraído, éste también es preferido para el material de partida que se extrae y para que sea pretratado primeramente y humectado con ácido sulfúrico concentrado y el material de partida luego ser lavado con un exceso de ácido sulfúrico de baja concentración, como se describe en la US 4,120,935. En una modalidad de la invención, el compuesto que comprende metal se puede pretratar con ácido sulfúrico concentrado y los aniones o cationes deseados de pueden extraer luego con un lixivante acuoso que comprende ácido alcanosulfónico y, si es apropiado ácido sulfúrico y/o tensoactivo y/o una mezcla de una o más sales de ácidos alcanosulfónicos y ácido sulfúrico así como también, si es apropiado, tensoactivo. El ácido alcanosulfónico y/o tensoactivo y/o sal de ácido alcanosulfónico también se puede agregar al ácido sulfúrico concentrado utilizado por el pretratamiento.

SSSS

Cuando se utiliza un ácido sulfúrico concentrado para el pretratamiento (humectación) su concentración es preferiblemente de 25 a 500 g/l de H_2SO_4 , particularmente preferiblemente de 50 a 400 g/l de H_2SO_4 , en particular de 75 a 300 g/l de H_2SO_4 .

5

De acuerdo con la invención, el lixiviante utilizado para la digestión puede, si es apropiado, comprender aditivos adicionales para la extracción de metal que se conocen per se por aquellos expertos en la técnica. Un ejemplo son los iones de hierro (III) para extracción de cobre, preferiblemente en una concentración de entre 5 a 50 g/l, basado en la composición de acuerdo con la invención. Los iones de hierro (III) se utilizan preferiblemente en la forma de sulfato de hierro (III) en la composición de acuerdo con la invención. Aditivos adecuados adicionales son, por ejemplo, aditivos que estabilizan los iones de Ca^{2+} que ocurre frecuentemente en asociación con cobre. Ejemplo son poliacrilatos de sodio. Aditivos adecuados adicionales son los iones de aluminio.

10

15

El lixiviante del material de partida que comprende metal se continúa generalmente hasta que el contenido de metal extraído es menor de 1g/l. dependiendo del tipo de material a ser extraído y su cantidad, los tiempos de entre 5 días a un número de meses son usuales para que esto se logre.

20

El cobre es el metal a ser recuperado, un pretratamiento adicional adecuado para el material de partida que comprende cobre a ser extraído de acuerdo con la presente invención se calcina. Esto se efectúa preferiblemente al calentar en hornos de calcificación, por ejemplo hornos de tubos rotatorios, hornos multinivel u hornos de calcinación de lecho fluorizado, con admisión de aire. Durante el

25

tostado, los sulfuros, arsénidos y antimonidos de cobre y metales asociados se convierten generalmente en los óxidos correspondientes.

En una modalidad preferida, el metal se puede remover del licor madre acuoso resultante por extracción con un agente complejante soluble en un medio orgánico. Para este propósito, es posible utilizar, por ejemplo, agentes complejantes soluble orgánicos de Cognis (lix®grados) y Cytec. Se da preferencia a la oxima 2-hidroxi-5-nonilacetofenona, que se utiliza en una solución orgánica (Shellsol®) el cobre puede posteriormente ser trasferido de la solución orgánica, preferiblemente por medios de ácido sulfúrico acuoso, en una fase ácidas preferiblemente fuerte, acuosa y aislada de ésta por medios electroquímicos. Estos procedimientos se conocen per se por aquellos expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la EP 0 536 914 A1.

En la extracción del cobre, el cobre extraído se puede precipitar alternativamente del licor madre obtenido en el proceso de la invención por medio de desecho de hierro. Este procedimiento, referido generalmente como "segmentación" se conoce per se por aquellos expertos en la técnica. La segmentación es seguida usualmente por fundición del cobre obtenido y purificación electrolítica.

El proceso de la invención tiene un amplio rango de uso. Se pueden mencionar los siguientes procesos para obtener varios materiales de partida de los compuestos que comprenden metales correspondientes por vía de ejemplo.

Aproximadamente 80% del zinc producido actualmente es zinc electrolítico. Éste se obtiene al calcinar las menas de zinc, (conversión de las menas de zinc tal

ácido sulfúrico y precipitación de más metales nobles acompañantes (Pb, Ni, Cd, Co, Ag, etc.) por introducción de polvo de zinc. En una modalidad del proceso de la invención. Una solución acuosa de ácido alcanosulfónico y, si es apropiado, ácido sulfúrico y/o tensoactivo se utiliza para lixiviar las menas de sin calcinada.

5

El proceso de la invención también se puede utilizar en la recuperación del lantano. La materia prima principal para el aislamiento del lantano es la arena de monazita. La digestión de ésta con ácido sulfúrico es seguida por la precipitación del lantano junto con otros materiales de tierras raras como oxalato; una combinación de procesos de precipitación, intercambio de ión, y extracción (separación de lantánidos) conduce a soluciones de lantano puras de las que el oxalato de lantano (III) se precipita, ignicia para dar óxido de lantano (III) y la última se calienta junto con carbono en una corriente de cloro para formar cloruro de lantano (III) o se convierte en fluoruro de lantano (III) por reacción con fluoruro de hidrógeno en un horno de tubo rotatorio. El metal se obtiene finalmente por electrolisis fundida de cloruro de lantano (II) o reducción de fluoruro de lantano (II) con calcio/ magnesio. En una modalidad del proceso de la invención, la digestión de arena de monazita, se lleva a cabo utilizando un lixiviante acuoso que comprende ácido alcanosulfónico y, si es apropiado ácido sulfúrico y/o tensoactivo.

20

El proceso de la invención también se puede utilizar en la recuperación de de uranio. Para recuperar uranio. La mena se almacena usualmente de acuerdo con la intensidad de la radioactividad y el molido. El sulfato de uranilo (UO_2SO_4) se obtiene posteriormente por lixiviación ácida. Los procesos ácidos también incluyen lixiviación bacteriana por medio de *Thiobacillus ferrooxidans*. El uranio se obtiene de las soluciones resultantes por procesos de intercambio de ión o por extracción

25

5858

con disolventes orgánicos, el uranio se precipita finalmente y se seca para dar una torta amarilla comercializable (amonio o diuranato de magnesio). En una modalidad de la presente invención, un lixiviante acuoso comprende ácido alcanosulfónico y, si es apropiado ácido sulfúrico y/o tensoactivo se pueden utilizar para la extracción de uranio de su mena.

Los procesos de la invención también se pueden utilizar en la preparación de TiO_2 . En el proceso del sulfato, las escorias de titanio metálico se pueden obtener a partir de ilmenita (FeTiO_3) por reducción con coque que se trata usualmente con ácido sulfúrico concentrado y la torta de digestión obtenida aquí se disuelve en agua caliente o solución de hidróxido de sodio, resultando en la precipitación de dióxido de titanio hidratado que se calcina en hornos de tubos rotatorios a 800-1000° C para dar anatasa finamente particulada o > 1000° C para dar rutilo particulado áspero. En una modalidad de la presente invención, la escoria de titanio metálico es, en la producción del TiO_2 , tratada con un lixiviante acuoso que comprende ácido alcanosulfónico y, si es apropiado ácido sulfúrico y/o tensoactivo.

Una aplicación posible adicional del proceso de la invención es la preparación de fluoruro de hidrógeno. Éste se prepara usualmente por digestión de fluorita (CaF_2) con ácido sulfúrico concentrado. En una modalidad adicional de la presente invención, la digestión se puede llevar a cabo por medio de un lixiviante acuoso que comprende ácido alcanosulfónico y, si se desea ácido sulfúrico y/o tensoactivo.

El proceso de la invención puede ser empleado de acuerdo con lo anterior en la digestión de compuestos que comprenden muchos metales. Se da preferencia a la

utilización de compuestos que comprende cobre, compuestos que comprenden TiO_2 y compuestos que comprenden CaF_2 como compuestos que comprenden metales a ser digeridos. Se da particular preferencia a la extracción de cobre con la ayuda del proceso de la invención.

5

La efectividad del actual proceso se demostrará adelante para los compuestos que comprenden cobre.

Ejemplos

10

Materiales utilizados

5-hidrato de sulfato de cobre(II) $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ de Riedel de Haen

Sulfuro de cobre (II) Cu_2S , de Aldrich

15 Óxido de cobre (II) CuO de Riedel de Haen

Arena de sílice 0.2-0.5 mm , Schnaitenbach/Bayern

Composición de mezcla que contiene cobre

Compuesto	Peso utilizado [g]
5-hidrato de sulfato de cobre(II)	1
Sulfuro de cobre (II)	1
Óxido de cobre (II)	1
Arena de sílice	500

20

Composición de las mezclas ácidas

Experimento	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
3% de concentración de ácido sulfúrico [ml]	-	10	20	30	35	39	40
3% de concentración MSA* [ml]	40	30	20	10	5	1	-

*ácido metanosulfónico

Procedimiento

- 5 Las mezclas que comprenden cobre se mezclan a temperatura ambiente con las mezclas ácidas, se agita por medio de un agitador magnético durante 2.5 horas y se le permite reposar durante la noche durante 24 horas. La mezcla de digestión se filtra luego con succión sobre un filtro que tiene una abertura de poro de 0.45 μm , el filtrado se hace hasta 250 ml con agua destilada y se determina el
- 10 contenido de cobre de la solución.

Experimento	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
3% de concentración de ácido sulfúrico [ml]	-	10	20	30	35	39	40
3% de concentración MSA [ml]	40	30	20	10	5	1	-
Cu en [g/100]							

61
~~501~~

Proceso para la digestión ácida de compuestos que comprenden metal

Reivindicaciones

- 5 1. Un proceso para la digestión ácida de compuestos que comprenden metal la lixiviar por medio de un lixiviante acuoso, en donde el lixiviante comprende i) uno o más ácidos alcanosulfónicos, y/o ii) una mezcla de una o más sales de ácidos alcanosulfónicos.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el lixiviante comprende adicionalmente ácido sulfúrico.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la proporción en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico es de 1:1000 a 1:1.
- 15 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la proporción en peso de sal de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico es de 1: 9 a 1:99
- 20 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la concentración de ácido sulfúrico es de 0.1 a 50% en peso.
- 25 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el lixiviante comprende de 0.001 a 50% en peso de ácido alcanosulfónico.

62 b2

7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde al ácido alcanosulfónico es ácido metanosulfónico.
- 5 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la sal de ácido alcanosulfónico es una sal de amonio, una sal alcalina o una sal de tierra alcalina.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde la sal de ácido alcanosulfónico es una sal de ácido metanosulfónico, en particular metanosulfonato de sodio.
- 10 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el lixiviante comprende uno o más tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, o anfotéricos.
- 15 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en donde el tensoactivo o tensoactivos en una concentración total de 0.1 a 0.3% en peso en 2% de concentración de solución de H_2SO_4 acuoso a 23° C conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre el vidrio de por lo menos 10° después de 1 segundo.
- 20 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde el compuesto que comprende metal comprende cobre, titanio, CaF_2 , zinc, plomo, molibdeno, antimonio, bismuto, mercurio, cobalto, níquel, aluminio, lantano, lantánidos o uranio.
- 25

5363

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el compuesto que comprende metal comprende cobre, titanio o CaF_2 .

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el proceso se emplea para la extracción de cobre.

15. Un lixiviante acuoso comprende

- a) 0.001-50% en peso de uno o más ácidos alcanosulfónicos,
- b) 0.1-50% en peso de ácido sulfúrico y
- c) 0-5% en peso de uno o más tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos

16. Un lixiviante acuoso comprende

- a) 01-10% en peso de una o más sales de ácidos alcanosulfónicos,
- b) 90-99% en peso de ácido sulfúrico y
- c) 0-5% en peso de uno o más tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos.

64 64

Proceso para la digestión ácida de compuestos que comprenden metales

Resumen

- 5 La presente invención se relaciona con un proceso para la digestión ácida de compuestos que comprenden metal al lixiviar por medio de un lixiviante acuoso, en donde el lixiviante acuoso comprende i) un ácido alcanosulfónico y, si es apropiado, ácido sulfúrico y/o tensoactivo y/o ii) una mezcla de una sal de ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico así como también, si es apropiado, tensoactivo.
- 10 Adicionalmente, un lixiviante acuoso que comprende uno o más ácidos alcanosulfónicos y, si es apropiado, ácido sulfúrico y/o tensoactivo así como también un lixiviante acuoso que contienen una o más sales de ácidos alcanosulfónicos y ácidos sulfúricos y, si es apropiado tensoactivo se proporcionan por la presente invención.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/051899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C22B3/00 C22B15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 146 756 A3 (PUTSCHKOW NIKOLAI A; MARKELOW SERGEJ W; VOCKE WERNER) 4 March 1981 (1981-03-04)	1,4,5,8, 9,16
Y	Anspruch; Ausführungsbeispiel; Seite 3, erste Zeilen	10,11,14
X	EP 0 690 024 A (ARCO CHEM TECH [US]) 3 January 1996 (1996-01-03) Ansprüche 1,2,18-20; Beispiel 1	1,6,7,12
X	EP 1 050 604 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 8 November 2000 (2000-11-08) Ansprüche 1-3; Tabelle 1	1-3,7, 12,15
X	US 3 471 252 A (SUGAHARA YUJIRO ET AL) 7 October 1969 (1969-10-07)	1,7,12, 13
Y	Anpruch 1; Spalte 3, Zeilen 69-75	10,11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2007

Date of mailing of the international search report

04/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Björk, Pia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/051899

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 536 914 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 14 April 1993 (1993-04-14) cited in the application the whole document	10,11,14
X	US 3 725 296 A (THOM K) 3 April 1973 (1973-04-03) Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 30-61	1,2,6
X	US 5 660 806 A (FRISTAD WILLIAM E [US] ET AL) 26 August 1997 (1997-08-26) Spalte 15, Zeilen 27-60	1,7,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/051899

6767

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 146756	A3	04-03-1981	NONE
EP 0690024	A	03-01-1996	US 5508019 A 16-04-1996
EP 1050604	A1	08-11-2000	BR 0007123 A 03-07-2001 CA 2307398 A1 03-11-2000 JP 2001003184 A 09-01-2001 MX PA00004320 A 10-09-2004 SG 91274 A1 17-09-2002
US 3471252	A	07-10-1969	BE 693059 A 03-07-1967 DE 1592459 A1 17-12-1970 FR 1510600 A 19-01-1968 GB 1161141 A 13-08-1969 NL 6701036 A 24-07-1967 NO 118431 B 29-12-1969 SE 337267 B 02-08-1971
EP 0536914	A1	14-04-1993	AU 648436 B2 21-04-1994 AU 2521492 A 22-04-1993 CA 2078048 A1 11-04-1993 DE 69210161 D1 30-05-1996 DE 69210161 T2 28-11-1996 JP 5214461 A 24-08-1993 MX 9205711 A1 01-04-1993 RU 2060283 C1 20-05-1996 US 5207996 A 04-05-1993 ZA 9206902 A 16-03-1993
US 3725296	A	03-04-1973	NONE
US 5660806	A	26-08-1997	AU 663728 B2 19-10-1995 AU 2582492 A 03-05-1993 CA 2119021 A1 15-04-1993 DE 69222949 D1 04-12-1997 DE 69222949 T2 18-06-1998 EP 0619764 A1 19-10-1994 PH 31149 A 20-03-1998 WO 9306952 A2 15-04-1993 US 5785935 A 28-07-1998 US 5505925 A 09-04-1996 US 5744107 A 28-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 2007/051899

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C22B3/00 C22B15/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C22B

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 146 756 A3 (PUTSCHKOW NIKOLAI A; MARKELOW SERGEJ W; VOCKE WERNER) 4. März 1981 (1981-03-04)	1,4,5,8, 9,16
Y	Anspruch; Ausführungsbeispiel; Seite 3, erste Zeilen	10,11,14
X	EP 0 690 024 A (ARCO CHEM TECH [US]) 3. Januar 1996 (1996-01-03) Ansprüche 1,2,18-20; Beispiel 1	1,6,7,12
X	EP 1 050 604 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 8. November 2000 (2000-11-08) Ansprüche 1-3; Tabelle 1	1-3,7, 12,15
X	US 3 471 252 A (SUGAHARA YUJIRO ET AL) 7. Oktober 1969 (1969-10-07)	1,7,12, 13
Y	Anspruch 1; Spalte 3, Zeilen 69-75	10,11
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/06/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Björk, Pia

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/051899

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 536 914 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 14. April 1993 (1993-04-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	10,11,14
X	US 3 725 296 A (THOM K) 3. April 1973 (1973-04-03) Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 30-61 -----	1,2,6
X	US 5 660 806 A (FRISTAD WILLIAM E [US] ET AL) 26. August 1997 (1997-08-26) Spalte 15, Zeilen 27-60 -----	1,7,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051899

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 146756	A3	04-03-1981	KEINE
EP 0690024	A	03-01-1996	US 5508019 A 16-04-1996
EP 1050604	A1	08-11-2000	BR 0007123 A 03-07-2001 CA 2307398 A1 03-11-2000 JP 2001003184 A 09-01-2001 MX PA00004320 A 10-09-2004 SG 91274 A1 17-09-2002
US 3471252	A	07-10-1969	BE 693059 A 03-07-1967 DE 1592459 A1 17-12-1970 FR 1510600 A 19-01-1968 GB 1161141 A 13-08-1969 NL 6701036 A 24-07-1967 NO 118431 B 29-12-1969 SE 337267 B 02-08-1971
EP 0536914	A1	14-04-1993	AU 648436 B2 21-04-1994 AU 2521492 A 22-04-1993 CA 2078048 A1 11-04-1993 DE 69210161 D1 30-05-1996 DE 69210161 T2 28-11-1996 JP 5214461 A 24-08-1993 MX 9205711 A1 01-04-1993 RU 2060283 C1 20-05-1996 US 5207996 A 04-05-1993 ZA 9206902 A 16-03-1993
US 3725296	A	03-04-1973	KEINE
US 5660806	A	26-08-1997	AU 663728 B2 19-10-1995 AU 2582492 A 03-05-1993 CA 2119021 A1 15-04-1993 DE 69222949 D1 04-12-1997 DE 69222949 T2 18-06-1998 EP 0619764 A1 19-10-1994 PH 31149 A 20-03-1998 WO 9306952 A2 15-04-1993 US 5785935 A 28-07-1998 US 5505925 A 09-04-1996 US 5744107 A 28-04-1998

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT**NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ISENBRUCK, Günter
ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHMANN
HUHN
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 19 September 2007 (19.09.2007)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference B05/1027PC	
International application No. PCT/EP2007/051899	International filing date (day/month/year) 28 February 2007 (28.02.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☒ the person	☐ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address SEELMANN-EGGEBERT, Hans-Peter Weinbietstrasse 2 67117 Limburgerhof Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: Please note the addition of the applicant in box 2 for US		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☒ the designated Offices concerned	
☐ the International Searching Authority	☐ the elected Offices concerned	
☐ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Treichel Christian e-mail pt11.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 11
---	--

72 x2

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ISENBRUCK, Günter
ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHMANN
HUHN
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 14 April 2008 (14.04.2008)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference B05/1027PC	
International application No. PCT/EP2007/051899	International filing date (day/month/year) 28 February 2007 (28.02.2007)

1. The following indications appeared on record concerning: ☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative		
Name and Address BASF AKTIENGESELLSCHAFT 67056 Ludwigshafen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: ☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence		
Name and Address BASF SE 67056 Ludwigshafen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to: ☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned ☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned ☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Nissen Diana e-mail Diana.Nissen@wipo.int Telephone No. +41 22 338 80 54
---	--

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/306 (October 2005)

1/DME315Y59

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 B05/1027PC	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/IPEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2007/051899	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28.02.2007	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01.03.2006
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C22B3/00		
Anmelder BASF Aktiengesellschaft		
1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird. 2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt <u>5</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>2</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 2007-12-28	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 06.06.2008	
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 Juhart, Matjaz Tel. +49 89 2399-2990	



2474

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

1-15 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-13 eingegangen am 17.03.2008 mit Schreiben vom 14.03.2008

- ☐ 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*):

5. ☐ Dieser Bescheid wurde erstellt unter Berücksichtigung der **Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers**, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 70.2 e)).

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/051899

75
75

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

1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-13

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS) Ja: Ansprüche 1-13

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) Ja: Ansprüche: 1-13

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

26
5/10

Zu Punkt V.

1. Die Anmeldung betrifft ein Laugungsverfahren zum saueren Aufschluss metallhaltiger Verbindungen, wobei das Laugungsmittel entweder i) eine oder mehrere Alkansulfonssäuren mit einem Propyl-, Ethyl- oder Methylrest und Schwefelsäure enthält bei einem Gewichtsverhältnis von Alkansulfonsäure zu Schwefelsäure zwischen 1:1000 und 1:1 und/oder ii) ein Gemisch aus einem oder mehreren Alkansulfonsäuresalzen mit einem Propyl-, Ethyl- oder Methylrest und Schwefelsäure bei einem Gewichtsverhältnis von Alkansulfonsäuresalz zu Schwefelsäure zwischen 1:9 und 1:99.

2. Es wird auf die folgenden, Dokumente (D) verwiesen; die Nummerierung wird auch im weiteren Verfahren beibehalten:

D1: DD 146 756 A3 (PUTSCHKOW NIKOLAI A; MARKELOW SERGEJ W; VOCKE WERNER) 4. März 1981 (1981-03-04)

D2: EP-A1-1 050 604 (GEN ELECTRIC [US]) 8. November 2000 (2000-11-08)

D1 beschreibt ein Verfahren zur Laugung schwerwasserdurchlässiger Erze wobei Oleylmethyltaurin oder Natriumalkansulfonat der Kettenlänge C_{12} bis C_{18} Schwefelsäure zugegeben werden. Im Beispiel wird 5 g/l Schwefelsäure zu 5 g/l Oleylmethyltaurin beigemischt.

D2 beschreibt die Entfernung von Aluminidbeschichtungen von Substraten mit einer streifen Lösung enthaltend eine Alkansulfonsäure (z.B. Methansulfonsäure) und eine anorganische Säure (z.B. Schwefelsäure) im Mengen von 0.1 bis 10 Gew.-%.

3. Die Alternative i) des Anspruchs 1 unterscheidet sich von D2 indem der Anspruch 1 ein Laugungsverfahren beschreibt und das Verhältnis zwischen Alkansulfonsäure und Schwefelsäure deutlich unterschiedlich ist. In D2 ist die Schwefelsäure ein Zusatz zu Alkansulfonsäure. In der Anmeldung ist Verhältnis zumindest 1:1 in andern Fällen ist die Schwefelsäure der Hauptbestandteil.

Die Alternative ii) unterscheidet sich von D1 in der Auswahl von

27
X7

Alkansulfonsäuresalzen. D1 offenbart auch kein Beispiel wo die Salz und die Schwefelsäure in dem Verhältnis gemäß Ansprüchen 1 und 13 liegen.

Somit erfüllen die Gegenstände der Ansprüche 1 bis 13 die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

4. Erfinderische Tätigkeit

Die vorliegende Erfindung stellt ein alternatives Verfahren zum sauren Aufschluss von metallhaltigen Verbindungen dar. Unter anderem wird dadurch eine höhere Ausbeute an Metallionen erzielt. Diese Aufgabe wird durch die Verwendung eines wässrigen Laugungsmittels gemäß Ansprüchen 1, 12 und 13 gelöst. Die Zusammensetzung des Laugungsmittels stellt gegenüber dem Stand der Technik eine Auswahl sowohl in Bezug auf die Kombination der Säuren bzw. Säuresalzen als auch in Bezug auf die angegebenen Konzentrationsbereiche dar. Diese gezielte Auswahl ist mit dem Effekt einer hohen Metallausbeute verbunden.

Somit erfüllen die Gegenstände der Ansprüche 1-13 die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

Neuer Satz von Patentansprüchen

1. Verfahren zum sauren Aufschluss metallhaltiger Verbindungen durch Laugung mittels
5 eines wässrigen Laugungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass das Laugungsmittel
i) eine oder mehrere Alkansulfonsäuren mit einem Propyl-, Ethyl- oder Methylrest und
Schwefelsäure bei einem Gewichtsverhältnis von Alkansulfonsäure zu Schwefelsäure
zwischen 1 : 1 000 und 1 : 1 und/oder ii) ein Gemisch aus einem oder mehreren Al-
10 kansulfonsäuresalzen mit einem Propyl-, Ethyl- oder Methylrest und Schwefelsäure
bei einem Gewichtsverhältnis von Alkansulfonsäuresalz zu Schwefelsäure von 1 : 9
bis 1 : 99 enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der
Schwefelsäure zwischen 0,1 und 50 Gew.-% liegt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Laugungsmittel
zwischen 0,001 und 50 Gew.-% Alkansulfonsäure enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Al-
20 kansulfonsäure Methansulfonsäure ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Alkan-
sulfonsäuresalz ein Ammonium-, ein Alkali- oder ein Erdalkalisalz ist.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das
Alkansulfonsäuresalz ein Methansulfonsäuresalz, insbesondere Natriummethansul-
fonat, ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das
30 Laugungsmittel ein oder mehrere nicht-ionische, anionische, kationische oder
amphotere Tenside enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Tenside in
einer Gesamtkonzentration von 0,1 bis 0,3 Gew.-% in 2 %iger wässriger H₂SO₄-
35 Lösung bei 23°C zu einer Erniedrigung des Kontaktwinkels auf Glas nach 1 Sekunde
um mindestens 10° führt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die metallhaltige Verbindung Kupfer, Titan, CaF_2 , Zink, Blei, Molybdän, Antimon, Bismut, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Aluminium, Lanthan, Lanthanoide oder Uran enthält.

5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die metallhaltige Verbindung Kupfer, Titan oder CaF_2 enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zur Gewinnung von Kupfer dient.

10 12. Wässriges Laugungsmittel, enthaltend

- 15
- a) 0,001 – 50 Gew.-% einer oder mehrerer Alkansulfonsäuren mit einem Propyl-, Ethyl- oder Methylrest,
 - b) 0,1 – 50 Gew.-% Schwefelsäure und
 - c) 0 – 5 Gew.-% eines oder mehrerer nicht-ionischer, anionischer, kationischer oder amphoter Tenside

20 wobei das Gewichtsverhältnis von Alkansulfonsäure zu Schwefelsäure zwischen 1:1000 und 1:1 liegt.

13. Wässriges Laugungsmittel, enthaltend

- 25
- a) 1 – 10 Gew.-% eines oder mehrerer Alkansulfonsäuresalze mit einem Propyl-, Ethyl- oder Methylrest,
 - b) 90 – 99 Gew.-% Schwefelsäure und
 - c) 0 – 5 Gew.-% eines oder mehrerer nicht-ionischer, anionischer, kationischer oder amphoter Tenside

30 wobei das Gewichtsverhältnis von Alkansulfonsäuresalz zu Schwefelsäure von 1:9 bis 1:99 beträgt.

80
~~80~~

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

PARA REALIZAR EL EXAMEN DE

PATENTABILIDAD

8181

Reivindicaciones como incluidas al IPRP

1. Un proceso para la digestión ácida de compuestos que comprenden metal al lixiviar por medio de un lixivante acuoso, en donde el lixivante comprende i)
5 uno o más ácidos alcanosulfónicos, con un grupo funcional propilo, etilo o metilo y ácido sulfúrico en una proporción en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico de 1:1000 a 1:1 y/o ii) una mezcla de una o más sales de ácidos alcanosulfónicos con un grupo funcional propilo, etilo o metilo y ácido sulfúrico en una proporción en peso de sal de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico de 1:9 a 1:99.
10
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la concentración de ácido sulfúrico es de 0.1 a 50% en peso.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el lixivante comprende de 0.001 a 50% en peso de ácido alcanosulfónico.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde al ácido alcanosulfónico es ácido metanosulfónico.
20
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la sal de ácido alcanosulfónico es una sal de amonio, una sal alcalina o una sal de tierra alcalina.
- 25 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde la sal de ácido alcanosulfónico es una sal de ácido metanosulfónico, en particular metanosulfonato de litio.

7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el lixiviante comprende uno o más tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, o anfotéricos.

5

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el tensoactivo o tensoactivos en una concentración total de 0.1 a 0.3% en peso de solución de H_2SO_4 acuoso concentrado al 2% a 23° C conduce a una reducción en el ángulo de contacto sobre el vidrio de por lo menos 10° después de 1 segundo.

10

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde los compuestos que comprenden metal comprenden cobre, titanio, CaF_2 , zinc, plomo, molibdeno, antimonio, bismuto, mercurio, cobalto, níquel, aluminio, lantano, lantánidos o uranio.

15

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en donde el compuesto que comprende metal comprende cobre, titanio o CaF_2 .

11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el proceso se emplea para la extracción de cobre.

20

12. Un lixiviante acuoso comprende

- a) 0.001-50% en peso de uno o más ácidos alcanosulfónicos con un grupo funcional propilo, etilo o metilo,

25

- b) 0.1-50% en peso de ácido sulfúrico

~~83~~ 83

- c) 0-5% en peso de uno o más tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos

5 en donde la proporción en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico es de 1:1000 a 1:1.

13. Un lixiviante acuoso comprende

- 10 a) 1-10% en peso de una o más sales de ácido alcanosulfónico con un grupo funcional propilo, etilo o metilo,
- b) 90-99% en peso de ácido sulfúrico y
- c) 0-5% en peso de uno o más tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfotéricos

15

en donde la proporción en peso de ácido alcanosulfónico a ácido sulfúrico es de 1:9 a 1:99.

35 85

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-091393- -00000-0000

Fecha: 2008-09-01 16:22:44 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASE NACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 85

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 63,790
FECHA : AGOSTO 11 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	3422042	11/08/2008	37,840,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
	TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0010: 16452-841-014-9.



No. 08-091393- -00000-0000

Fecha: 2008-09-01 16:22:44 Dep: 2020 NUECREACION
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act: 411 PRESENTACION Folios: 85

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 ☐

SPIL

Firma Responsable

Fecha SEP -10-08

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 87

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF SE

REFERENCIA	Radicación No.	08 91393
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/051899
	Fecha inicio fase nacional	01/10/2008
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	6905
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

28 OCT 2008

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

jfernand