



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 38716 A1** (51) Cl. internationale : **B03D 1/016**

(43) Date de publication :
30.04.2018

(21) N° Dépôt :
38716

(22) Date de Dépôt :
02.07.2014

(30) Données de Priorité :
05.07.2013 EP 13175270.1

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2014/064014 02.07.2014

(71) Demandeur(s) :
AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V., Stationsstraat 77 NL-3811 MH Amersfoort (NL)

(72) Inventeur(s) :
SMOLKO-SCHVARZMAYR, Natalija ; KLINGBERG, Anders

(74) Mandataire :
SABA & CO

(54) Titre : **SYNTHÈSE DE NOUVEAUX TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES ET LEUR UTILISATION COMME COLLECTEURS DANS UNE FLOTTATION PAR MOUSSAGE DE MINÉRAIS NON SULFURÉS**

(57) Abrégé : La présente invention porte sur un composé, qui peut être obtenu par la réaction d'un acide aminé neutre N-acylé ou d'un sel de celui-ci, ou d'un oligopeptide d'acide aminé neutre N-acylé ou d'un sel de celui-ci, avec un acide monohydroxy-monocarboxylique ou un sel de ce dernier. Ce composé est utile comme collecteur dans un processus pour une flottation par moussage de minerais non sulfurés, en particulier des minerais de phosphate. L'invention porte également sur un procédé, qui comprend les étapes consistant : a) à conditionner un minerai de phosphate pâteux, le minerai de phosphate comprenant un minéral de phosphate de calcium ou un mélange de ces minéraux, et des minéraux de gangue, avec une quantité efficace d'un réactif collecteur de minéral de phosphate de calcium, qui est le composé susmentionné, et, facultativement, d'autres aides à la flottation, et b) à réaliser un processus de flottation par moussage afin de récupérer le ou les minéral/minéraux de phosphate de calcium.

ABREGE

La présente invention se rapporte à un composé qui peut être obtenu par réaction d'un acide aminé neutre N-acylé ou un sel de celui-ci, ou un oligopeptide d'acide aminé neutre N-acylé ou un sel de celui-ci, avec un acide monocarboxylique monohydroxy ou un sel de celui-ci. Ce composé est utile comme collecteur dans un procédé de flottation par écumage des minerais non sulfurés, et en particulier les minerais de phosphate.

L'invention se rapporte aussi à un procédé qui comprend les étapes suivantes:

- a) Le conditionnement d'un minerai de phosphate en pulpe, dans lequel le minerai de phosphate comprend un minéral de phosphate de calcium ou un mélange de minéraux similaires, et des minéraux de gangue, avec une quantité efficace d'un réactif au collecteur de minéraux de phosphate de calcium, qui est le composé précité, et éventuellement d'autres aides de flottation, et
- b) L'application d'un procédé de flottation par écumage afin de récupérer la matière minérale du phosphate de calcium.

**SYNTHESE DE NOUVEAUX TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES ET LEUR
UTILISATION COMME COLLECTEURS DE FLOTTATION
PAR MOUSSAGE DE MINERAIS NON-SULFURES**

Domaine technique de l'invention

5 La présente invention concerne de nouveaux dérivés d'acides gras et l'utilisation de ces dérivés comme collecteurs de flottation par écumage des minerais non sulfurés, et en particulier les minerais de phosphate.

Contexte technique de l'invention

10 Les roches de phosphate contiennent des minéraux de phosphate de calcium, dans une large mesure sous la forme d'apatite, souvent avec d'autres minéraux, comme les minéraux de silicate et les minéraux de carbonate, comme la calcite. L'apatite est un nom générique donné à un groupe de minéraux de phosphate de calcium comprenant aussi d'autres éléments ou radicaux, tels que la fluorapatite, la chlorapatite, l'hydroxyapatite, la fluorapatite riche en carbonate, et l'hydroxylapatite riche en carbonate.

15 La flottation par écumage du minerai de phosphate est un procédé classique de récupération de l'apatite des pulpes de minerai. Les agents de flottation anioniques les plus largement utilisés pour la flottation des minerais de phosphate sont les acides gras insaturés, comme l'acide oléique, et les qualités techniques ou les qualités commerciales des mélanges naturels d'acides gras comportant une proportion élevée d'acides gras insaturés, tels que le tall oil, les acides issus de l'huile de soja, de l'huile
20 de graine de coton, et de l'huile de lin, et leurs dérivés, ainsi que les acides synthétiques. Les agents de flottation des acides gras insaturés sont connus comme étant relativement non sélectifs parce qu'ils sont également appropriés pour la flottation des minéraux contenant du carbonate, et ne connaissent ainsi qu'une utilisation limitée dans les cas où des minéraux secondaires d'accompagnement comme

ceux-ci doivent être séparés des minéraux précieux de l'apatite. Il existe un nombre considérable de tensioactifs anioniques appropriés destinés à être utilisés comme agents de flottation pour le phosphate de calcium, tels que, par exemple, les sulfonates d'alkyle benzène, les phosphates d'alkyle, les sulfates d'alkyle, les sulfosuccinamates d'alkyle, les sulfosuccinates d'alkyle, les lactylates d'alkyle, et les

5 hydroxamates d'alkyle. Il est également connu que ces types de tensio-actifs, habituellement, ne peuvent pas être utilisés sous une forme pure car ils ne présentent pas de caractéristiques appropriées de mousse au cours du processus de flottation. Ainsi, les tensioactifs anioniques sont généralement utilisés dans les formulations avec d'autres tensioactifs anioniques (notamment ceux du type d'acide gras) ou non ioniques.

10 Cependant, il demeure un besoin pour de nouvelles formulations de collecteurs qui conviendraient pour le traitement des minerais complexes, par exemple les minerais altérés, qui sont sélectifs, fondés sur des matières premières renouvelables et faciles à usiner.

La demande de brevet WO 93/06935 divulgue un procédé de production de concentrés de minerai de fer par lavage par flottation (flottation inverse) du minerai de fer en utilisant comme

15 collecteur des mélanges contenant au moins un amine d'éther, et au moins un autre collecteur anionique et/ou non-ionique, qui peut être, par exemple un lactylate d'acyle ou un sarcoside. La demande de brevet WO 92/21443 divulgue un mélange de collecteur pour la flottation des minerais non sulfurés, qui comprend des sels de produits de sulfonation des acides gras insaturés et des sels de produits de sulfonation des esters de glycérine des acides gras insaturés, et éventuellement, d'autres

20 agents tensioactifs anioniques et/ou non ioniques, qui peuvent être des lactylates d'acyle ou des sarcosides. La demande de brevet WO 91/18674 divulgue des esters d'acide dicarboxyliques combinés avec des monoalcanolamides d'acides gras à utiliser comme collecteurs pour la flottation des minerais non pyritifères, en particulier l'apatite, ces collecteurs peuvent également être mélangés avec des lactylates d'acyle ou des sarcosides. La demande de brevet WO 91/15298 décrit, elle aussi, le même

collecteur pour la flottation des minerais non sulfurés. Le brevet US 4457850 divulgue des lactylates d'acyle comme auxiliaires de flottation pour la flottation des minerais non sulfurés, la demande de brevet WO 98/08597 divulgue un mélange émulsifiant comprenant un lactylate d'acyle comme émulsifiant principal et un agent tensioactif non ionique en tant que co-émulsionnant, et le brevet US 2,744,825 dévoile le procédé de préparation des lactylates d'acyle. Le brevet US 4,732,667 divulgue un procédé de flottation par écumage des minerais de fer, comprenant des minéraux de silicate et de phosphate qui sont séparés du fer par flottation, en utilisant un mélange de collecteur d'une amine primaire et par exemple un sarcoside. Le brevet EP 0 201 815 B1 dévoile l'utilisation de mélanges d'au moins un adduit OE/OP d'un alcool gras et au moins un tensioactif anionique, cationique ou ampholytique qui peut être, par exemple, un lactylate d'acyle ou un sarcoside, comme collecteur dans la flottation des minerais non sulfurés.

Cependant, il demeure toujours un besoin pour des collecteurs plus efficaces à utiliser dans la flottation par écumage des minerais de phosphate afin de récupérer de l'apatite.

Résumé de l'invention

La présente invention vise à proposer un collecteur destiné à être utilisé dans un procédé de flottation par écumage des minerais non sulfurés, et en particulier des minerais de phosphates, dans lequel ledit collecteur est très efficace dans la récupération de l'apatite en présence de minéraux de silicate et/ou de carbonate.

Aujourd'hui, il a été fortuitement découvert qu'un collecteur, qui est un tensioactif anionique qui se présente sous la forme d'un ester entre un acide monocarboxylique monohydroxy et un acide aminé neutre N-acyle ou un sel de celui-ci, ou un oligopeptide d'acide aminé neutre N-acyle ou un sel de celui-ci, de préférence un ester d'acide lactique et/ou un ester d'acide polylactique d'un acide aminé neutre N-acyle, ce procédé est en train d'améliorer de manière significative la récupération de l'apatite à partir des minerais de phosphate.

Description détaillée de l'invention

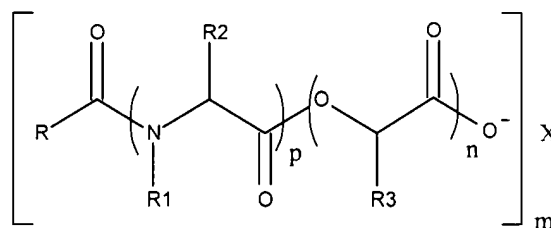
Un premier aspect de la présente invention se rapporte à un composé qui est un ester entre un acide monocarboxylique monohydroxy et un acide aminé neutre N-acyle ou un oligopeptide d'acide aminé neutre N-acyle.

Un deuxième aspect de l'invention concerne une composition comprenant le composé mentionné ci-dessus, un acide aminé neutre N-acyle ou un sel de celui-ci et un acide gras ou un sel de celui-ci.

Un troisième aspect de l'invention concerne l'utilisation dudit composé ou composition comme réactif au collecteur dans le cadre d'un procédé de flottation par écumage des minerais non sulfurés, notamment des minerais de phosphates.

L'ester entre un acide monocarboxylique monohydroxy et un acide aminé neutre N-acyle ou un oligopeptide d'acide neutre N-acyle peut être obtenu par réaction d'un acide aminé neutre N-acyle ou un sel de celui-ci, ou un oligopeptide d'acide aminé neutre N-acyle ou un sel de celui-ci avec un acide monocarboxylique monohydroxy ou un sel de celui-ci.

De préférence le composé est décrit par la formule suivante :



où R représente un groupe hydrocarbyle comportant de 7 à 23 atomes de carbone, de préférence 11 à 21 atomes de carbone, éventuellement substitués; R₁ représente H ou CH₃, de préférence H; R₂ représente H ou un groupe alkyle en C1-C4, de préférence H; R₃ représente H ou CH₃, de préférence CH₃; n représente un nombre de 1 à 20; p représente un nombre de 1 à 3, de préférence 1; X représente

H^+ ou un cation organique ou inorganique, et m représente la valence du cation et représente un nombre de 1 à 2, de préférence 1. Le cation est de préférence choisi parmi le groupe consistant en un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, l'ammonium, et un groupe ammonium substitué ayant un ou plusieurs groupes alkyle en C1 à C3 et / ou des groupes hydroxyalkyle.

- 5 La première étape dans la fabrication du produit de formule (I) est de synthétiser un acide aminé neutre N-acyle. Le terme 'acide aminé neutre' désigne un acide aminé qui possède un nombre égal de groupes d'acides aminés et/ou carboxyliques. La synthèse d'un acide aminé neutre N-acyle est bien connue dans la littérature et comprend généralement une réaction de condensation d'un halogénure d'acyle, qui est habituellement un chlorure d'acyle, et un acide aminé neutre, par exemple, de la
- 10 sarcosine ou de la glycine, en présence d'un alcalin. Le sel formé lors de la réaction doit être éliminé par filtration après que la réaction soit terminée. Ce type de procédure a fait l'objet d'un certain nombre de publications de brevets. A ce sujet, consultez, par exemple, les brevets : GB 1197672, EP 0 857 717 B1, WO 2009/065530, et WO 2013/010650. Un certain nombre d'autres procédés de production de l'acide aminé N-acyle ont été également publiés. Le brevet EP 0 649 836 B1 décrit un procédé utilisant
- 15 un amidonitrile comme produit intermédiaire, qui est hydrolysé en l'acide acylamino. Le brevet US 3,074,980 décrit un procédé utilisant des anhydrides d'acides gras de poids moléculaire supérieur dans une réaction avec des sels d'acides monocarboxyliques α -aminés aliphatique de poids moléculaire inférieur. Le brevet US 3985722 concerne un procédé dans lequel un anhydride d'acide mixte constitué d'un acide gras supérieur et d'un acide sulfurique est utilisé comme agent d'acylation dans la
- 20 réaction avec les acides aminés. Le brevet RU 2083558 enseigne la préparation des acides aminés N-acyles ou de leurs sels par addition de sels de métaux alcalins aqueux obtenus des acides aminés aliphatiques inférieurs ou des hydrolysats de protéines à un ester d'acide gras approprié, à 140-160 ° C. Le brevet WO 2013/014268 décrit un procédé similaire. Le brevet EP 1 672 055 décrit un procédé de préparation dans lequel sont mélangés un acide aminé neutre, un acide gras à longue chaîne et une

substance alcaline et le mélange est chauffé tandis que l'eau est éliminée. Le brevet WO 2008/019807 décrit un procédé de préparation d'acylglycinate à partir d'un monoéthanolamide d'acide gras qui est oxydé avec de l'oxygène en présence d'un catalyseur de métal d'un groupe de transition dans un milieu alcalin pour obtenir un sel d'acylglycinate. Le brevet WO 2009/087086 décrit un procédé similaire.

- 5 Le groupe N-acyle de l'acide aminé neutre N-acyle est un groupe R-(C=O)-, où R représente un groupe hydrocarbyle comportant de 7 à 23 atomes de carbone, qui est éventuellement substitué. Le groupe hydrocarbyle peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. Lorsqu'ils sont substitués, les substituants représentent normalement un ou plusieurs groupes hydroxyle. L'acide gras à utiliser pour la synthèse de l'acide aminé neutre N-acyle peut, de façon appropriée, être un acide gras de tall oil, un
- 10 acide gras de coco, un acide gras de suif, un acide gras de soja, un acide gras de colza, un acide myristoléique, un acide palmitoléique, un acide oléique, un acide linoléique, un acide α -linoléique, un acide arachidonique, un acide érucique, un acide myristique, un acide palmitique, un acide stéarique, un acide arachidique, un acide béhénique, et leurs mélanges. Un exemple d'un acide gras substitué est l'acide ricinoléique, qui est substitué par un groupe hydroxyle à la position 12. Les acides
- 15 gras les plus préférés sont insaturés.

Les acides aminés neutres appropriés sont la glycine, l'alanine, la sarcosine, la valine, la leucine et l'isoleucine, dont le préféré est la glycine.

- Lors de la production de l'acide aminé neutre N-acyle, il pourrait y avoir une autre opération de polymérisation d'acides aminés supplémentaires pour produire un oligopeptide d'acide aminé neutre
- 20 N-acyle, mais il est préférable de n'ajouter seulement qu'une mole d'acide aminé par mole du dérivé d'acide gras, et le produit principal doit ne contenir principalement qu'une seule unité d'acide aminé.

Au cours de l'étape suivante, pour obtenir le composé de la présente invention, l'acide monocarboxylique monohydroxy est ajouté au sel de métal alcalin de l'acide aminé neutre N-acyle

pour produire un ester de l'acide aminé neutre N-acylé. Les acides monocarboxyliques monohydroxy appropriés sont l'acide lactique et l'acide glycolique, l'acide lactique étant le préféré.

On a également découvert qu'il est avantageux d'utiliser comme collecteur une composition comprenant :

- 5 a) Le composé comme décrit ci-dessus, b) un acide aminé neutre N-acylé ou un sel de celui-ci, et c) un acide gras RCOOH, où R représente un groupe hydrocarbyle comportant de 7 à 23 atomes de carbone, éventuellement substitué, ou un sel de celui-ci.

Il serait approprié que a) soit présent en une quantité de 1-20% en moles, que b) soit présent en une quantité de 30 à 60% en moles et que c) soit présent en une quantité de 40 à 60% en moles, où les
10 quantités sont calculées en fonction de la quantité molaire totale de a), b) et c).

Dans un autre aspect, l'invention concerne un procédé de flottation par écumage des minerais non sulfurés, notamment des minerais de phosphate, en vue de récupérer les minéraux d'apatite, procédé dans lequel le composé ou la composition décrite ci-dessus est utilisé comme collecteur.

Un tel procédé de flottation par écumage des minerais de phosphate peut habituellement comprendre
15 les étapes suivantes:

- a) Le conditionnement d'un minerai de phosphate réduit en pulpe, dans lequel le minerai comprend un minéral de phosphate de calcium ou un mélange de minéraux similaires, et des minéraux de gangue, avec une quantité efficace d'un réactif au collecteur de minéraux de phosphate de calcium, qui est un composé ou une composition comme défini ici, et éventuellement d'autres aides de flottation, et
20 b) L'application d'un procédé de flottation par écumage afin de récupérer la matière minérale du phosphate de calcium.

Le minerai mis en pulpe peut être éventuellement conditionné avec une quantité efficace d'un dépressur avant l'addition du collecteur de minéraux.

En utilisant le collecteur défini ici, dans la flottation par écumage d'un minerai de phosphate, il est possible de parvenir à une meilleure récupération du phosphate de calcium tout en maintenant la qualité du produit au même niveau, comparé à l'utilisation de l'acide aminé N-acylé correspondant seul.

5 La quantité efficace du collecteur de la présente invention dépendra de la quantité d'impuretés présentes dans le minerai d'apatite mise en pulpe et de l'effet de séparation souhaité, mais sera, en général, comprise dans une plage de 10 à 1000 g/tonne de minerai sec, de préférence dans une plage de 20 à 500 g/tonne, et de façon plus préférée encore dans une plage de 100 à 400 g/tonne de minerai sec.

10 Dans un autre aspect encore, la présente invention concerne une pulpe comprenant un minerai de phosphate broyé et moulu, un réactif au collecteur de minéraux de phosphate de calcium comme défini ici, et éventuellement un dépresseur et d'autres auxiliaires de flottation.

Les dépresseurs appropriés peuvent être, par exemple, un polysaccharide, de l'amidon alcalinisé, ou de la dextrine.

15 D'autres adjuvants de flottation qui pourraient être utilisés dans le cadre du procédé de flottation par écumage sont les huiles de dilution, les agents moussants et /les régulateurs de moussage, tels que l'huile de pin, MIBC (méthylisobutyle carbinol) et les alcools tels que l'hexanol et les éthoxylates / propoxylates d'alcool.

La présente invention est illustrée davantage par les exemples suivants.

20 **EXEMPLES**

Exemple 1

Synthèse de l'ester d'acide lactique de la glycine N-acylé

A un ballon à fond rond, équipé d'un condenseur, d'un thermomètre, d'un chauffe-ballon, d'une entrée d'azote, et d'un agitateur mécanique, furent ajoutés 84,66 g (0,3056 mole) d'acide gras de tall oil, 11,2 g (0,1493 mole) de glycine et 8,39 g (0,1495 mole) de KOH dissous dans 30 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel fut chauffé à 80 ° C et l'éthanol éliminé par distillation. Après l'élimination de l'éthanol, la

5 température du mélange réactionnel fut élevée à 153-156 ° C et la pression fut progressivement réduite à 13 mbar. L'avancement de la réaction fut suivi par spectroscopie RMN ¹H. Après 2 h à 155 ° C et à 13-50 mbar il ne restait plus de glycine non réagie. Ensuite, la température de réaction fut réduite à 110 ° C, et 0,1493 mole d'acide lactique sous forme de solution aqueuse à 80% fut ajouté. Le mélange réactionnel fut chauffé pendant 1,5 h à 100-120 ° C et à la pression atmosphérique, puis pendant 1 h à

10 120-150 ° C et à une pression de 13 mbar. Le produit final fut analysé par spectroscopie RMN ¹H.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 0,9 (-CH₂)_n-CH₃); δ 1,3 (-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-(CH₂)_n-CH₃); δ 1,6 (-NH-CO-CH₂-CH₂-); δ 2,1 (-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-(CH₂)_n-CH₃); δ 2,2-2,3 (-NH-CO-CH₂-CH₂-); δ 2,8 (-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-(CH₂)_n-CH₃); δ 3,6-3,9 (COOH-CH₂-NH-CO-CH₂-); 3,9-4,1 (COOH-CH(CH₃)-COO-CH₂-NH-CO-CH₂-); δ 5,4 (-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-(CH₂)_n-CH₃); δ 7,4 (-NH-CO-). Les quantités des composants de la composition du produit final obtenue ont été estimées au moyen des techniques ¹H, ¹³C et RMN 2D. Le degré de polymérisation de l'ester d'acide lactique de la glycine N-acyle a été calculé à partir de la formule suivante:

$$n = \frac{\text{moles d'acide lactique ajoutés au mélange réactionnel}}{\text{integrale at } \delta(3,9 - 4,1)/2}$$

Concernant le produit de l'ester d'acide lactique de la glycine N-acyle dans le collecteur 4, le degré

20 moyen de polymérisation fut estimé à environ 8.

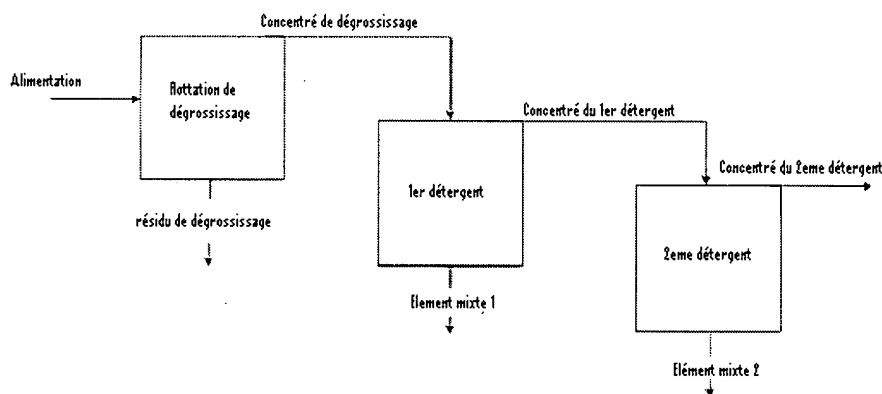
Exemple 2

Expériences de flottation

Procédure générale de flottation

Le minerai de phosphate contenant de 25 à 30% d'apatite, de 24 à 28% de silicates et environ 20% d'oxydes de fer fut broyé et moulu à la taille voulue de flottation ($K_{80} = 180 \mu\text{m}$). Après avoir mis 500 g du minerai dans une cellule de flottation de 1.4 L, de type Denver, et ajouté 500 ml d'eau du robinet (une eau de la municipalité de Stenungsund ayant une dureté de 4°dH), le mélange fut commencé.

- 5 Puis, après avoir procédé à 5 minutes de conditionnement avec 25 ml d'une solution aqueuse d'amidon de 1% (p/p), le collecteur fut ajouté comme solution de 1% (p/p), et le processus de conditionnement poursuivi pendant 2,5 minutes. A la suite des étapes de conditionnement, de l'eau du robinet fut ajoutée, de sorte à obtenir un volume total de 1,4 L, et le pH du mélange de flottation ajusté à 9,5 avec une solution aqueuse de 10% NaOH et l'opération de flottation fut démarrée. L'expérience fut réalisée
- 10 à température ambiante ($20 \pm 1^\circ \text{C}$). La flottation de dégrossissage fut suivie de deux étapes de nettoyage. Toutes les fractions (résidus, éléments mixtes et concentré) furent recueillies et analysées. Ci-dessous, nous présentons un schéma illustrant les étapes de flottation effectuées et les différentes fractions collectées.



- 15 Les collecteurs présentés dans le tableau 1 furent utilisés dans la procédure de flottation ci-dessus, et les résultats de flottation enregistrés avec ces collecteurs sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 1

Composant	Collecteur 1 (Comparaison)	Collecteur 2 (Comparaison)	Collecteur 3 (Comparaison)	Collecteur 4
Acide gras de tall oil	56mol%	30.2 mol%	42 mol%	57 mol%
Glycine N-acyl ¹	44mol%	0 mol%	33 mol%	36 mol%
Ester d'acide lactique de glycine N-acyl ¹	0 mol%	0 mol%	0 mol%	6 mol%
Ester d'acide lactique d'acide gras de tall oil	0 mol%	69.8 mol%	0 mol%	0 mol%
Acide lactique	0 mol%	0 mol%	25 mol%	0 mol%

¹ Groupe acyle dérivé de l'acide gras de tall oil.

Les pourcentages ont été calculés sur la base de la quantité totale de moles des différents constituants dans les compositions respectives.

- 5 Le collecteur 3 consiste en un mélange constitué du capteur 1 et d'acide lactique. Le collecteur 4 est un produit de réaction obtenu par chauffage du collecteur 3 à 100-120 °C pendant 1,5 heures à la pression atmosphérique, puis à 120-150 °C pendant une heure à une pression de 13 mbar.

Tableau 2

Collecteur	Fraction	Récupération P ₂ O ₅ (%)	Teneur			
			P ₂ O ₅	Fe	MgO	SiO ₂
1	Concentré de dégrossissage	88,8	26,2	8,22	2,41	10,2
1	Concentré du 1 ^{er} détergent	82,7	30,63	5,52	1,36	6,43
1	Concentré du 2 ^{me} détergent	75,1	33,4	3,8	0,88	4,4
2	Concentré de dégrossissage	84,1	27,6	7,8	8,7	2,2

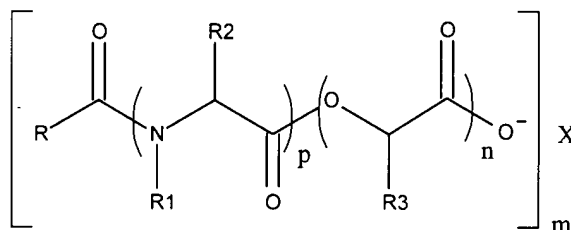
2	Concentré du 1 ^{er} détergent	76,7	32,57	4,59	1,07	4,78
2	Concentré du 2 ^{me} détergent	70,3	34,8	3,1	0,72	3,3
3	Concentré de dégrossissage	88,9	26,9	7,7	2,27	9,9
3	Concentré du 1 ^{er} détergent	82,5	31,38	5,01	1,25	6,08
3	Concentré du 2 ^{me} détergent	73,8	34,1	3,4	0,8	4,0
4	Concentré de dégrossissage	89,1	26,5	7,94	2,35	9,9
4	Concentré du 1 ^{er} détergent	83,8	31,0	5,21	1,29	6,13
4	Concentré du 2 ^{me} détergent	78	33,4	3,7	0,88	4,3

Les valeurs du Tableau 2 représentent des pourcentages de poids.

Les résultats du tableau 2 montrent que comparativement à l'utilisation de la glycine N-acyle (collecteur 1) on enregistre une amélioration de la récupération du P_2O_5 avec l'utilisation du produit de l'invention (Collecteur 4), tandis que la qualité du produit reste au même niveau à peu près pour les deux collecteurs. Comparativement à l'utilisation de l'ester d'acide lactique de l'acide gras du tall oil (collecteur 2) on enregistre une amélioration encore plus importante de la récupération du P_2O_5 avec l'utilisation du produit de l'invention (collecteur 4).

REVENDEICATIONS

1. Un composé qui peut être obtenu par réaction d'un acide aminé neutre N-acylé ou un sel de celui-ci, ou un oligopeptide d'acide aminé neutre N-acylé ou un sel de celui-ci, avec un acide monocarboxylique monohydroxy ou un sel de celui-ci.
2. Un composé selon la revendication 1, où l'acide aminé neutre est choisi parmi le groupe constitué de la glycine, l'alanine, la sarcosine, la valine, la leucine, et l'isoleucine.
3. Un composé selon les revendications 1 ou 2, dans lequel le groupe N-acylé est un groupe R-(C=O)- où R représente un groupe hydrocarbyle comportant de 7 à 23 atomes de carbone, éventuellement substitué.
4. Un composé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, où l'acide monocarboxylique monohydroxy est choisi parmi le groupe constitué de l'acide lactique et l'acide glycolique.
5. Un composé selon la revendication 1, ayant la formule structurale suivante :



où R représente un groupe hydrocarbyle comportant de 7 à 23 atomes de carbone, éventuellement substitué; R₁ représente H ou CH₃; R₂ représente H ou un groupe alkyle en C1-C4; R₃ représente H ou CH₃; n représente un nombre de 1 à 20; p représente un nombre de 1 à 3; X représente H⁺ ou un cation organique ou inorganique, et m représente la valence du cation et représente un nombre de 1 à 2, de préférence 1.

6. Une composition comprenant :
 - a) un composé selon les revendications de 1 à 5,

- b) un acide aminé neutre N-acylé ou un sel de celui-ci, et
- c) un acide gras RCOOH, où R représente un groupe hydrocarbyle comportant de 7 à 23 atomes de carbone, éventuellement substitué, ou un sel de celui-ci.
7. Une composition selon la revendication 6, dans laquelle a) est présent en une quantité de 1-20% en moles, b) est présent en une quantité de 30 à 60% en moles et c) est présent en une quantité de 40 à 60% en moles, dans laquelle les quantités sont calculées en fonction de la quantité molaire totale de a), b) et c).
8. L'utilisation d'un composé selon les revendications de 1 à 5 ou une composition selon les revendications 6 et 7, utilisation comme collecteur dans un procédé de flottation par écumage des minerais non sulfurés.
9. L'utilisation selon la revendication 8, dans laquelle le minerai est un minerai de phosphate.
10. Un procédé de flottation par écumage des minerais non sulfurés dans lequel un composé selon les revendications de 1 à 5 ou une composition selon les revendications 6 ou 7 est utilisé comme collecteur.
11. Un procédé selon la revendication 10, dans lequel ledit minerai est un minerai de phosphate, pour la récupération des minéraux de phosphate.
12. Un procédé selon la revendication 11, qui comprend les étapes suivantes :
- a) Le conditionnement d'un minerai de phosphate réduit en pulpe, étape dans laquelle le minerai de phosphate comprend un minéral de phosphate de calcium ou un mélange de minéraux similaires, et des minéraux de gangue, avec une quantité efficace d'un réactif au collecteur de minéraux de phosphate de calcium, qui est un composé comme défini dans les revendications de 1 à 5, ou une composition comme définie dans les revendications 6 ou 7, et éventuellement d'autres aides de flottation, et

b) L'application d'un procédé de flottation par écumage afin de récupérer la matière minérale du phosphate de calcium.

13. Une pulpe comprenant le minerai de phosphate, broyé et moulu, un réactif au collecteur de minéraux de phosphate de calcium comme décrit dans l'une quelconque des revendications de 1 à 7, avec, facultativement, un dépresseur.

1/1

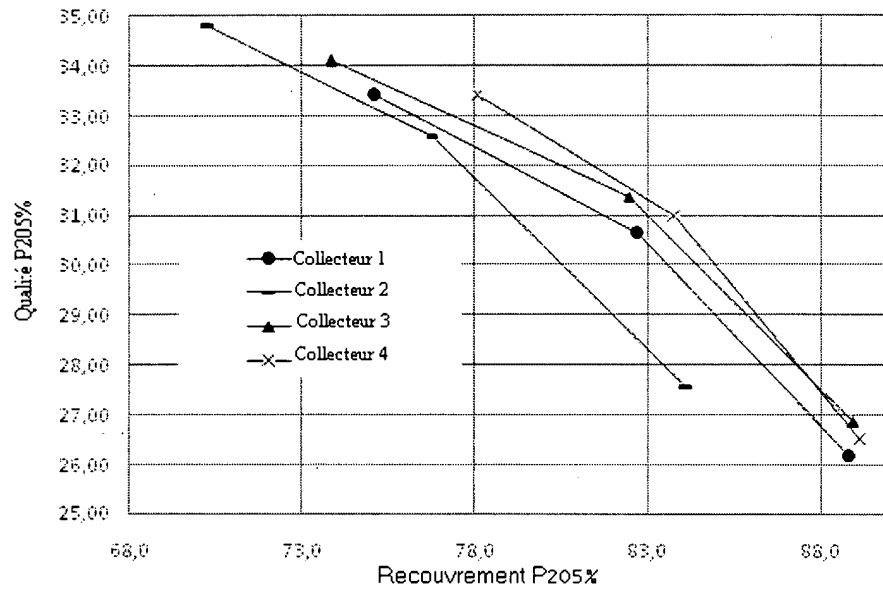



Figure 1 : Représentation graphique des valeurs présentées au tableau 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38716	Date de dépôt : 02/07/2014 Date d'entrée en phase nationale : 23/12/2015
Déposant : AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.	Date de priorité: 05/07/2013
Intitulé de l'invention : SYNTHÈSE DE NOUVEAUX TENSIO-ACTIFS ANIONIQUES ET LEUR UTILISATION COMME COLLECTEURS DANS UNE FLOTTATION PAR MOUSSAGE DE MINÉRAIS NON SULFURÉS	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 20/04/2018
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
12 Pages
- Revendications
13
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B03D1/016

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X A	BUNTING, J. W. et al., "The hydrolysis of esters of N-hippurylglycine and N-pivaloyl glycine by carboxypeptidase A", Biochimica et Biophysica Acta, 1978, 524, page 393-402	1-7 8-13
X A	PING, D. et al., "Reaction Versus Subsite Stereospecificity of Peptidylglycine α -Monooxygenase and Peptidylamidoglycolate Lyase, the Two Enzymes Involved in Peptide Amidation", The Journal of Biological Chemistry, 1995, 270(49), page 29250-29255	1-7 8-13
X A	BUGG, T. D. H. et al., "Molecular Basis for Vancomycin Resistance in Enterococcus faecium BM4147: Biosynthesis of a Depsipeptide Peptidoglycan Precursor by Vancomycin Resistance Proteins VanH and VanA", Biochemistry, 1991, 30, page 10408-10415	1-7 8-13
X A	WO2004007417A1; THE AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY; 22-01-2004 Document en entier	1-7 8-13

***Catégories spéciales de documents cités :**

- « X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- « Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- « P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
- « E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 8-13	Oui
	Revendications 1-7	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 8-13	Oui
	Revendications 1-7	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-13	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : BUNTING, J. W. et al., "The hydrolysis of esters of N-hippurylglycine and N-pivaloyl glycine by carboxypeptidase A", *Biochimica et Biophysica Acta*, 1978, 524, page 393-402

D2 : PING, D. et al., "Reaction Versus Subsite Stereospecificity of Peptidylglycine α -Monooxygenase and Peptidylamidoglycolate Lyase, the Two Enzymes Involved in Peptide Amidation", *The Journal of Biological Chemistry*, 1995, 270(49), page 29250-29255

D3 : BUGG, T. D. H. et al., "Molecular Basis for Vancomycin Resistance in *Enterococcus faecium* BM4147: Biosynthesis of a Depsipeptide Peptidoglycan Precursor by Vancomycin Resistance Proteins VanH and VanA", *Biochemistry*, 1991, 30, page 10408-10415

D4: WO2004007417A1

1. Nouveauté (N) :

Le document D1 concerne l'hydrolyse des esters de N-hippurylglycine et de n-pivaloyl glycine par la carboxypeptidase A (voir Résumé). Bien que D1 ne soit pas dirigé vers l'utilisation de composés tels que des collecteurs pour des procédés de flottation en mousse, il décrit les composés dérivés d'acides aminés N-acyliques et d'un acide monohydroxy monocarboxylique (voir page 394, Formules 1-3). Les formules 1 et 2 décrivent des dérivés de N-hippurylglycine qui possèdent un groupe N-benzylacyle et 1 ou 2 unités récurrentes de glycine. Les unités d'acides aminés de glycine sont liées à une unité d'acide glycolique ou à une unité de 2-hydroxybutyrate. La formule (3) décrit un dérivé analogue dans lequel le groupe N-benzylacyle est remplacé par un groupe N-t-butylacyle (voir page 394, lignes 4-12 et Tables II et III).

Le document D2 divulgue N-acylglycine-OCH₂CO₂H et N-acyl-leucine-OCH₂CO₂H (voir page 29252, colonne 1, paragraphe 2, et page 29252, colonne 2, paragraphe 3). Les dérivés de N-acyl-phénylalanine-OCH₂CO₂H sont également décrits (voir page 29262, colonnes 1 et 2).

Le document D3 décrit un depsipeptide Nacyl-D-alanine-D-lactate. Egalement ce document D3 décrit en outre le depsipeptide N-acétyl-D-alanine-DL-2-hydroxybutyrate (voir page 10410, colonne 2, dernier paragraphe).

Le document D4 décrit le depsipeptide N-acyl-valineOCH₂CO₂H (voir page 2, composé 4b). Ces composés sont obtenus en faisant réagir des acides aminés N-acyl neutres avec un acide monohydroxy monocarboxylique.

Par conséquent, l'objet des revendications 1 à 7 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques telles que décrites dans les revendications 8-13, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 8.

L'objet de la revendication 8 diffère de D1 en ce que ledit composé ou ladite composition est utilisé comme collecteur de flottation par écumage des minerais non sulfurés.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'une nouvelle utilisation dudit composé ou ladite composition.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue ni suggère l'utilisation dudit composé (ladite composition) tel que décrit dans la présente demande en tant que collecteur de flottation par écumage des minerais non sulfurés.

Par conséquent, l'objet de la revendication 8 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

La revendication 9 dépend de la revendication 8 et satisfait en tant que telle aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

La revendication indépendante 10 concerne un procédé qui décrit l'utilisation dudit composé (ladite composition) comme collecteur de flottation par écumage des minerais non sulfurés. Par suite, l'objet de celle-ci implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 11-13 dépendent de la revendication 10 et satisfont en tant que telle aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.