ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19) OMPIC

المملكة المغربية
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 63854 A1

(43) Date de publication :
30.09.2024

(51) Cl. internationale :
B03D 1/00; B03D 1/008; B03D 1/01

(21) N° Dépôt :
63854

(22) Date de Dépôt :
13.07.2022

(30) Données de Priorité :
28.09.2021 EP 21199322.5

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2022/069546 13.07.2022

(71) Demandeur(s) :
CLARIANT INTERNATIONAL LTD, Rothausstr. 61, 4132 Muttenz (CH)

(72) Inventeur(s) :
LEINWEBER, Dirk ; GROSSMANN Adriana ; DA SILVA 'Wagner Claudio ; BICALHO Leandro Seixas

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

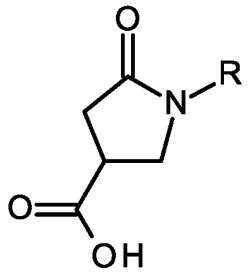
(54) Titre : **COMPOSITION ET PROCÉDÉ D'UTILISATION D'ACIDES 1-ALKYL-5-OXOPYRROLIDINE-3-CARBOXYLIQUES COMME COLLECTEURS POUR LA FLOTTATION DE PHOSPHATE ET DE LITHIUM**

(57) Abrégé : La présente invention concerne un agent de flottation pour minerai de lithium ou de phosphate, comprenant au moins un acide gras et au moins un acide 1-alkyl-5-oxopyrrolidine-3-carboxylique ou un acide 1-alcényle-5-oxopyrrolidine-3-carboxylique ou un mélange de ceux-ci de formule (1) dans laquelle R est un groupe alkyle ou alcényle en C7 à C21, la quantité d'acide gras étant de 70 à 99 % en poids, et la quantité de l'acide 1-alkyl-5-oxopyrrolidine-3-carboxylique ou de l'acide 1-alcényl-5-oxopyrrolidine-3-carboxylique de formule (I) étant de 1 à 30 % en poids.

(تركيبة وطريقة لاستخدام أحماض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين -3- كربوكسيليك كمجمعات لتعويم الفوسفات والليثيوم)

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بتوفير عامل تعويم لخام الليثيوم أو الفوسفات، حيث يشتمل على حمض دهني واحد على الأقل وحمض حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل -5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك أو خليط منه له الصيغة (1):



(1)

حيث R عبارة عن مجموعة ألكيل C_7 إلى C_{21} أو مجموعة ألكينيل، حيث تتراوح كمية الحمض الدهني من 70 إلى 99% بالوزن، وحيث تتراوح كمية حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل -5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك له الصيغة (I) من 1 إلى 30% بالوزن.

(تركيبة وطريقة لاستخدام أحماض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين -3- كربوكسيليك كمجمعات لتعويم الفوسفات والليثيوم)

الوصف الكامل

المجال التقني:

يتعلق الاختراع الحالي بفصل معادن الفوسفات والليثيوم عن طريق التعويم من المعادن الخام أو نواتج التركيز المسبقة باستخدام الأحماض الدهنية كعوامل تجميع وحمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك واحد على الأقل أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين- 3- كربوكسيليك أو خليط منه كمجمع مشترك.

توجد معادن الفوسفات والليثيوم عادةً معًا مع معادن الشوائب التي لا قيمة لها، على سبيل المثال، معادن السيليكات ومعادن الكربونات، على سبيل المثال، الكوارتز والكالسيت. يتم فصل معادن الشوائب عن معادن الفوسفات والليثيوم عن طريق التعويم. يتطلب التعويم عادةً وجود مجمع.

يمكن وصف عوامل التجميع بأنها مركبات عضوية -كيميائية والتي، بالإضافة إلى واحد أو أكثر من الشقوق الهيدروكربونية غير القطبية، تحمل واحدة أو أكثر من المجموعات القطبية النشطة كيميائيًا والتي يمكن امتزازها في المراكز النشطة للمعدن وبالتالي تجعل الأخيرة غير آلفة للماء .

كما هو معروف، يكون التعويم أو التعويم الرغوي عبارة عن عملية تركيز مستخدمة على نطاق واسع للخامات المعدنية، حيث يتم فصل واحد أو أكثر من المعادن القيمة عن المعادن عديمة القيمة. يتم تحضير الخام المعدني للتعويم عن طريق الطحن الجاف أو الطحن الرطب بشكل مفضل للخام الذي تم طحنه مسبقًا إلى حجم جسيم مناسب. يعتمد حجم الجسيمات، من ناحية، على درجة النمو المتبادل، أي على حجم الجسيمات الفردية في التجميع المعدني، ومن ناحية أخرى أيضًا على الحد الأقصى لحجم الجسيمات الذي لا يزال من الممكن أن يطفو والذي يمكن أن يختلف على

نطاق واسع اعتمادا على المعدن. يؤثر نوع آلة التعويم المستخدمة أيضًا على الحد الأقصى لحجم الجسيمات التي يمكن تعويمها.

يمكن أن تمثل الخطوات الإضافية في تحضير خام الفوسفات والليثيوم للتعويم تحضيرًا لمواد لا قيمة لها من ناحية، على سبيل المثال، عن طريق فصل الوسط الثقيل (فصل المكونات الخشنة نسبيًا)، ومن ناحية أخرى، إزالة الطين (فصل جسيمات متناهية الصغر من الجسيمات الأدق). تعد إزالة المعادن المغناطيسية، والتي تكون موجودة دائمًا تقريبًا لكل من النوعين الخام، عن طريق الفصل المغناطيسي عبارة عن طريقة محتملة للتركيز المسبق. لا يقتصر الاختراع الحالي على عمليات التعويم التي تسبقها خطوة التركيز المسبق.

فيما يتعلق بالمعادن التي سيتم استعادتها في الرغوة، يجب التمييز بين إجراءين. في التعويم المباشر، يتم أو يتم جمع المعادن أو المعادن القيمة في الرغوة التي يتم توليدها على سطح معلق التعويم، وهذا يتطلب أن تكون أسطحها قد أصبحت مسبقًا غير آلفة للماء عن طريق واحد أو أكثر من عوامل التجميع. ثم تتواجد المعادن عديمة القيمة في مخلفات التعويم. في التعويم العكسي، تصبح المعادن عديمة القيمة غير آلفة للماء عن طريق عوامل التجميع، في حين تشكل مخلفات التعويم ناتج التركيز الفعلي القيم. يتعلق الاختراع الحالي بالتعويم المباشر لمعادن الفوسفات والليثيوم، ولكنه يمكن أيضًا أن يتبع خطوة تعويم عكسي سابقة والتي، على سبيل المثال، تمثل تعويم معادن من نوع السيليكات عن طريق عوامل تجميع كاتيونية.

يعد عدد كبير من المركبات الكيميائية الأنيونية والحمضية القلوية معروفًا بأنه عوامل تجميع لمعادن الفوسفات، وتتضمن هذه، على سبيل المثال، الأحماض الدهنية غير المشبعة (حمض الأوليك، وحمض اللينوليك، وحمض اللينولينيك) وصابون الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم منها، ومونو ألكيل وداي ألكيل الفوسفات، وأحماض ألكان سلفو كربوكسيليك، أحماض ألكيل أريل سلفونات، أحماض أسيل أمينو كربوكسيليك، وألكيل أمينو كربوكسيليك. بالإضافة إلى ذلك، تعد عوامل

التجميع معروفة وهي عبارة عن نواتج إضافة من حمض سلفوسكسينيك (انظر، على سبيل المثال، البراءات الأمريكية أرقام US-4207178، US-4192739، US 4158623، و US-4139481). ومع ذلك، فإن العديد من هذه الفئات من المركبات الكيميائية تعاني من انتقائية غير مرضية لا تسمح بإنتاج تركيزات الفوسفات القابلة للبيع أو تجعل من الضروري استخدام كمية كبيرة نسبيًا من المواد الكاشفة المنظمة، على وجه الخصوص، خوافض معادن الشوائب.

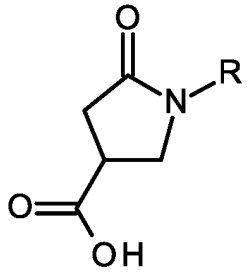
في تعويم خام الفوسفات مع الأحماض الدهنية وفقًا للمواصفة ZA 9009347، من المعروف أنه يمكن تحسين ناتج التعويم باستخدام، بالإضافة إلى عامل التجميع (حمض دهني)، عامل تشتيت، على سبيل المثال، نونيل فينول مع 2 - 5 مول من أكسيد الإيثيلين (EO) وكحول معالج بألكوكسيل أليفاتي بطول السلسلة C_{11}-C_{15} والذي يحتوي على 2 - 4 مول من EO. ينشأ تحسن إضافي إذا تم إذابة كحول بطول السلسلة C_1-C_{15} في عامل التشتيت. يعمل هذا الكحول على تحسين القابلية للاستحلاب لعامل التشتيت. ومع ذلك، تعتبر فينولات النونيل المعالجة بألكوكسيل قابلة للمناقشة من وجهة نظر حماية البيئة وعلم السموم. هناك ميل لتجنب استخدام فينولات النونيل المعالجة بألكوكسيل في عمليات التعويم واستخدام بديل مناسب لذلك.

بالنسبة لتركيز الليثيوم، من المعروف أن الأحماض الدهنية المشبعة أو غير المشبعة تستخدم كعوامل تجميع. تصف البراءة الأمريكية رقم US-3859208 استخدام الأحماض الدهنية المشتقة من زيت الصنوبر الراتينجي وحمض الإيروسيك، الذي يحتوي على 20 إلى 22 ذرة كربون وخليط من الأحماض الدهنية يحتوي على حوالي 15 إلى حوالي 75% من حمض دهني يحتوي على 20 إلى 22 ذرة كربون يتوازن مع C_{18} أو انخفاض الأحماض الدهنية. يصف US-4098687 أيضًا استخدام الأحماض الدهنية المشبعة أو غير المشبعة التي تحتوي على حوالي 18 إلى 20 من ذرات الكربون، والصابون القابل للذوبان في الماء المشتق من الأحماض الدهنية المذكورة، وخلائط منها. على الرغم

من أن الأحماض الدهنية يتم استخدامها على نطاق واسع كعوامل تجميع لتعويم الليثيوم، إلا أن هذه الفئات من المركبات الكيميائية حققت استخلاصًا منخفضًا للغاية أو غير مرضي لليثيوم.

وبالتالي، يتعلق الاختراع الحالي بإيجاد تركيبات مفيدة كعوامل تجميع لتعويم الفوسفات والليثيوم. ومن المذهل أنه قد وجد الآن أنه يمكن استخدام أحماض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو خليط منه كمجمع مشترك معًا مع الأحماض الدهنية. حيث يتم تحسين استخلاص P_2O_5 وLi_2O بالنسبة لاستخدام الأحماض الدهنية فقط.

توفر أحد نماذج الاختراع المطلوب حمايته بشكل فوري عامل تعويم لخام الفوسفات والليثيوم، حيث يشتمل على تركيبة عامل تجميع تحتوي على حمض دهني واحد على الأقل وحمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك واحد على الأقل أو حمض 1-ألكينيل- 5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك وفقًا للصيغة 1.



(1)

حيث تكون R عبارة عن مجموعة ألكيل C_7 إلى C_{21} أو مجموعة ألكينيل.

يتمثل التأثير التقني لحمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك واحد على الأقل أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو خليط منه موجود في عامل التعويم في أنه مجمع مشترك لخامات الفوسفات والليثيوم. فيما يلي، سوف تتعلق العبارات المجمع المشترك بحمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك واحد على الأقل أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو خليط منه. في الصيغة (I)، يكون R بشكل مفضل

عبارة عن C_{11} إلى C_{19}، وبشكل أكثر تفضيلًا، المواد المتبقية C_{13} إلى C_{18}. في نموذج مفضل آخر، يكون R عبارة عن C_{11} إلى C_{19}، وبشكل أكثر تفضيلًا، تحتوي المواد المتبقية من الألكينيل C_{12} إلى C_{17} على رابطة مزدوجة واحدة على الأقل.

يكون النموذج الأكثر تفضيلاً الذي له الصيغة (I) كمجمع مشترك لخام الفوسفات حيث R عبارة عن مجموعة ألكينيل C_{18}.

يكون النموذج الأكثر تفضيلاً الذي له الصيغة (I) كمجمع مشترك لخام الليثيوم حيث يكون R عبارة عن مجموعة ألكيل C_{12}.

يتمثل التأثير التقني للحمض الدهني الموجود في عامل التعويم في أنه يعمل على كمجمع لخامات الفوسفات والليثيوم. يفضل أن يكون الحمض الدهني الذي يشكل المكون الرئيسي لعامل التعويم وفقًا للاختراع الحالي عبارة عن حمض مونو كربوكسيليك خطي أو متفرع يحتوي على 8 إلى 26 ذرة كربون. ولتحقيق هذا الغرض، يمكن استخدام الأحماض الدهنية المعروفة في التقنية السابقة كمجمعات. تتراوح كمية الأحماض الدهنية من 70 إلى 99، وعلى وجه التحديد، 80 إلى 95، وعلى وجه الخصوص، 85 إلى 90% بالوزن من إجمالي وزن عامل التعويم.

يشتمل عامل التعويم وفقًا للاختراع الحالي على ما بين 1 و30%، وعلى وجه التحديد، 5 إلى 20%، وعلى وجه الخصوص، 10 إلى 15% بالوزن من حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك واحد على الأقل أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو خليط منه من المجمع المشترك، على أساس الوزن الإجمالي لعامل التعويم.

يفضل استخدام عامل التعويم وفقًا للاختراع الحالي بكميات تتراوح من 100 إلى 1000 جم/طن من الخام الصلب لتعويم خامات الفوسفات. ويفضل أن تكون كمية عامل المجمع المشترك وفقًا للاختراع المضاف في حالة جرعات المجمع المنفصلة بين 100 و350 جم/طن، على وجه التحديد، بين 150 و300 جم/طن من الخام الصلب.

يمكن أن يشتمل عامل التعويم وفقًا للاختراع الحالي، بالإضافة إلى المكونات المذكورة من حمض دهني وحمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو خليط منه على خوافض معروفة أو مكونات أخرى. تعد هذه المكونات، على سبيل المثال، عبارة عن عوامل تكوين الرغوة وإيثرات بولي جليكول أليفاتية.

يتمثل جانب آخر من الاختراع الحالي في استخدام حمض دهني واحد على الأقل ومركب واحد على الأقل له الصيغة (I) في الخليط كعوامل تعويم لخامات الفوسفات والليثيوم.

يتمثل جانب آخر من الاختراع الحالي في عملية لتعويم خامات الفوسفات والليثيوم، حيث تشتمل العملية على خطوة إضافة مادة كاشفة للتعويم تشتمل على حمض دهني واحد على الأقل ومركب واحد على الأقل له الصيغة (I) إلى معلق مائي من الخام، وتهوية الخليط الناتج.

الأمثلة

تحضير صياغة عامل التجميع لجميع الأمثلة

تم تسخين الحمض الدهني لزيت الصويا الخام إلى حوالي 60° م حتى تنصهر جميع المواد الصلبة ويتم تجانسها لاحقًا. تم تسخين حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو خليط منهما إلى حوالي 60° م حتى تنصهر جميع المواد الصلبة ويتم تجانسها فيما بعد. تم نقل 85 جم من الحمض الدهني لزيت الصويا الخام المتجانس المنصهر إلى دورق تم تسخينه و(مع التقليب عند حوالي 100 دورة في الدقيقة) 15 جم من حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك تمت إضافته ببطء، وتم تجانس الخليط لمدة 30 دقيقة مع التسخين عند 60° م.

المواد المستخدمة:

جدول 1: وصف الأحماض الدهنية والمجمعات المشتركة

	مادة كاشفة 1	مادة كاشفة 2	نسبة المادة الكاشفة 1: المادة الكاشفة 2
حمض دهني	حمض دهني لزيت الصويا الخام (Almad S/A) (مقارن)	-	1: صفر
مجمع مشترك 1	حمض الإيتاكونيك	أوكتيلامين	1:1
مجمع مشترك 2	حمض الإيتاكونيك	لوريلامين	1:1
مجمع مشترك 3	حمض الإيتاكونيك	أوليلامين	1:1
مجمع مشترك 4	حمض الإيتاكونيك	كوكويلامين	1:1
مجمع مشترك 5	حمض الإيتاكونيك	ستياريلامين	1:1
مجمع مشترك 6	حمض الإيتاكونيك	دوديسيل داي بروبيلين تريامين	1:1
مجمع مشترك 7	حمض الإيتاكونيك	دوديسيل داي بروبيلين تريامين	1 :2
مجمع مشترك 8	حمض الإيتاكونيك	تالوامين	1:1

مثال 1

الفحوصات المتعلقة بالتطبيقات لتعويم الفوسفات

أجريت تجارب تعويم الرغوة باستخدام خلية التعويم في مختبر Denver. تمت معالجة 1.00 كجم من الخام المطحون عن طريق التقليب عند 1100 دورة في الدقيقة مع 0.66 لتر من الماء (محتوى المواد الصلبة في اللب 60% بالوزن). تمت إضافة خافض (نشا الذرة الكاوية) والمجمع الموصوف

أعلاه واستمر التكييف لمدة 5 دقائق بعد ذلك. تم ضبط محتوى المواد الصلبة في اللب إلى 30% بإضافة الماء. تم ضبط الرقم الهيدروجيني حتى 9.0 وتم تقليب الخليط لمدة دقيقة واحدة.

تم ضبط التقليب على 1400 دورة في الدقيقة، وتم فتح مدخل الهواء، وتم تعويم الخام لمدة 3 دقائق، للحصول على ناتج تركيز أكثر خشونة (رغوة) ومخلفات أكثر خشونة (الخام المتبقي في الخلية). تمت إعادة ناتج التركيز الأكثر خشونة إلى خلية التعويم وتم تعويمه مرة أخرى، دون إضافة المجمع، لمدة دقيقتين عند 1000 دورة في الدقيقة، للحصول على ناتج التركيز الأنظف (ناتج التركيز من الفوسفات) والمخلفات النظيفة. تم وزن وتحليل ناتج التركيز الأنظف والمخلفات الأنظف، إلى جانب المخلفات الأكثر خشونة (المخلفات النهائية المجففة عند 105 ± 5° م)، لتحديد درجة الفوسفات الخاصة بها بواسطة طريقة XRF (وميض الأشعة السينية).

تمت مقارنة كفاءة صيغ عوامل التجميع المعتمدة على حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو خليط منهما (صيغ عوامل التجميع من P2 إلى P17) بالأحماض الدهنية النقية (صيغة عامل التجميع P1). يمكن تقليل تركيز الأحماض الدهنية، بالنسبة لناتج المقارنة، من 100% إلى 85% وبالتالي تحسين استخلاص P_2O_5 والحفاظ عليها في درجة مقبولة. يقصد بالتعبير P_2O_5 في الدرجة المقبولة هدفًا يبلغ ≤ 35.8% بالوزن من P_2O_5. بالإضافة إلى ذلك، أدى الاستبدال الكامل للحمض الدهني بصيغة عامل تجميع P12 (حمض أوليل 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك) إلى تحسين استخلاص الفوسفات مع الحفاظ على P2O5 عند درجة مقبولة (الهدف ≤ 35.8% بالوزن من P_2O_5).

جدول 2 – نتائج التركيبة والتعويم لخام الفوسفات

	صيغة (% بالوزن)			

صيغة عامل التجميع	المكون 1	%	المكون 2	%	الجرعة (جم/طن)	الدرجة P_2O_5 %) (بالوزن	استخلاص P_2O_5 %) (بالوزن
P1	حمض دهني	100	-	-	250	39.60	48.08
P2	حمض دهني	85	المجمع المشترك 1	15	250	38.91	51.78
P3	حمض دهني	85	المجمع المشترك 2	15	250	39.00	53.55
P4	حمض دهني	85	المجمع المشترك 3	15	250	39.61	65.40
P5	حمض دهني	85	المجمع المشترك 4	15	250	39.97	50.11
P6	حمض دهني	85	المجمع المشترك 5	15	250	38.95	55.68
P7	حمض دهني	85	المجمع المشترك 6	15	250	38.86	1.39
P8	حمض دهني	85	المجمع المشترك 7	15	250	39.99	14.57

P9	حمض دهني	85	المجمع المشترك 8	15	250	39.90	37.41
P10	حمض دهني	صفر	المجمع المشترك 1	100	250	17.47	2.64
P11	حمض دهني	صفر	المجمع المشترك 2	100	250	17.47	2.64
P12	حمض دهني	صفر	المجمع المشترك 3	100	250	39.06	81.28
P13	حمض دهني	صفر	المجمع المشترك 4	100	250	30.37	3.11
P14	حمض دهني	صفر	المجمع المشترك 5	100	250	غير متوفر	غير متوفر
P15	حمض دهني	صفر	المجمع المشترك 6	100	250	10.25	0.58
P16	حمض دهني	صفر	المجمع المشترك 7	100	250	14.73	0.61
P17	حمض دهني	صفر	المجمع المشترك 8	100	250	15.37	095

* يقصد بالاختصار n.a. أنه لم يكن هناك أي تعويم ملحوظ

مثال 2

تمثل المواد المستخدمة تلك المذكورة في جدول 1 أعلاه.

الفحوصات المتعلقة باستخدامات لتعويم الليثيوم

أجريت تجارب تعويم الرغوة باستخدام خلية التعويم في معمل Denver. تمت تهيئة 0.8 كجم من الخام المطحون عن طريق التقليب عند 1500 دورة في الدقيقة مع 0.8 لتر من الماء (محتوى المواد الصلبة في اللب 50% بالوزن). تمت إضافة المجمع واستمرت التهيئة لمدة 7 دقائق بعد ذلك. تم ضبط الرقم الهيدروجيني حتى 10.0 وتم تقليب الخليط لمدة دقيقة واحدة.

تم ضبط التقليب على 1300 دورة في الدقيقة، وتم فتح مدخل الهواء، وتم تعويم الخام لمدة 7 دقائق، للحصول على ناتج تركيز أكثر خشونة (رغوة) ومخلفات أكثر خشونة. تم تجفيف ناتج التركيز الخشن والمخلفات الأكثر خشونة عند درجة حرارة 105 ± 5° م، وتم وزنها وتحليلها لتحديد درجة الليثيوم الخاصة بها باستخدام طريقة ICP-OES.

تمت مقارنة كفاءة صيغ عامل التجميع المعتمد على حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك أو خليط منه (صيغة عامل تجميع من L2 إلى L17) بالحمض الدهني النقي (صيغة عامل التجميع L1). يمكن تقليل تركيز الحمض الدهني، بالنسبة لناتج المقارنة، من 100% إلى 85% وبالتالي تحسين عملية استخلاص Li2O والحفاظ عليه في درجة مقبولة. يقصد بالتعبير Li_2O في الدرجة المقبولة هدفًا يبلغ $\geq$ 4.0% بالوزن من Li_2O، مع الأخذ في الاعتبار ناتج التركيز الأكثر خشونة.

جدول 3 – نتائج التركيبة والتعويم لخام الليثيوم

صيغة عامل التجميع	الصيغة (% بالوزن)				الجرعة (جم/طن)	درجة Li_2O (%بالوزن)	استخلاص Li_2O (% بالوزن)
	مكون 1	%	مكون 2	%			
L1	حمض دهني	100	-	-	600	4.89	51.6

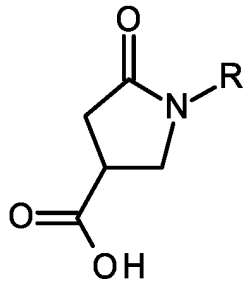
48.5	3.85	600	15	مجمع مشترك 1	85	حمض دهني	L2
77.4	4.76	600	15	مجمع مشترك 2	85	حمض دهني	L3
58.0	5.03	600	15	مجمع مشترك 3	85	حمض دهني	L4
65.5	4.86	600	15	مجمع مشترك 4	85	حمض دهني	L5
40.6	5.11	600	15	مجمع مشترك 5	85	حمض دهني	L6
25.4	2.50	600	15	مجمع مشترك 6	85	حمض دهني	L7
34.3	4.33	600	15	مجمع مشترك 7	85	حمض دهني	L8
17.1	3.66	600	15	مجمع مشترك 8	85	حمض دهني	L9
8.50	1.10	600	100	مجمع مشترك 1	صفر	حمض دهني	L10
30.9	1.43	600	100	مجمع مشترك 2	صفر	حمض دهني	L11

L12	حمض دهني	صفر	مجمع مشترك 3	100	600	3.05	12.6
L13	حمض دهني	صفر	مجمع مشترك 4	100	600	1.55	10.8
L14	حمض دهني	صفر	مجمع مشترك 5	100	600	غير متوفر	غير متوفر
L15	حمض دهني	صفر	مجمع مشترك 6	100	600	1.24	47.5
L16	حمض دهني	صفر	مجمع مشترك 7	100	600	1.35	26.0
L17	حمض دهني	صفر	مجمع مشترك 8	100	600	1.55	5.48

* يقصد بالاختصار n.a. أنه لم يكن هناك أي تعويم ملحوظ

عناصر الحماية

1- عامل تعويم لخام الفوسفات أو خام الليثيوم، حيث يشتمل على حمض دهني واحد على الأقل وحمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك واحد على الأقل أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك أو خليط منه له الصيغة (I):



(1)

حيث R عبارة عن مجموعة ألكيل C_7 إلى C_{21} أو مجموعة ألكينيل، حيث تكون كمية الحمض الدهني من 70 إلى 99% بالوزن، وحيث تكون كمية حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك له الصيغة (I) من 1 إلى 30% بالوزن.

2- عامل التعويم وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث يحتوي الحمض الدهني على ما يتراوح من 8 إلى 26 ذرة كربون.

3- عامل التعويم وفقًا لعنصر الحماية 1 أو 2، حيث يكون R عبارة عن ألكيل C_{11} إلى C_{19} أو مواد متبقية من الألكينيل.

4- عامل التعويم وفقًا لعنصر الحماية 1 أو 2، حيث يكون R عبارة عن ألكيل C_{13} إلى C_{18} أو مواد متبقية من الألكيل.

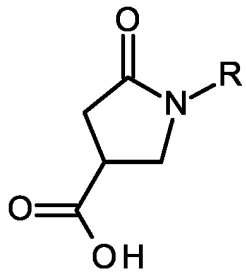
5- عامل التعويم وفقًا لعنصر الحماية 1 أو 2، حيث R عبارة عن مواد متبقية من الألكينيل C_{12} إلى C_{17} لها رابطة مزدوجة واحدة على الأقل.

6- عامل التعويم وفقًا لعنصر الحماية 1 أو 2، حيث يكون الخام عبارة عن خام الفوسفات وR عبارة عن مجموعة ألكينيل C_{18}.

7- عامل التعويم وفقًا لعنصر الحماية 1 أو 2، حيث يكون الخام عبارة عن خام الليثيوم وR عبارة عن مجموعة ألكيل C_{12}.

8- استخدام عامل التعويم وفقًا لعناصر الحماية 1 إلى 7 بكميات تتراوح من 100 إلى 1000 جرام/طن لتعويم خام الفوسفات.

9- عملية لتعويم خام الفوسفات، حيث تشتمل العملية على خطوة إضافة من 100 إلى 1000 جم/طن من المادة الكاشفة للتعويم التي تشتمل على حمض دهني واحد على الأقل وحمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك واحد على الأقل. أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو خليط منه له الصيغة (I)



(1)

حيث R عبارة عن مجموعة ألكيل C_7 إلى C_{21} أو ألكينيل، حيث تكون كمية الحمض الدهني من 70 إلى 99% بالوزن، وحيث تكون كمية حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل -5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك له الصيغة (I) من 1 إلى 30% بالوزن، بمعلق مائي لخام الفوسفات، وتهوية الخليط الناتج.

10- عملية تعويم خام الفوسفات وفقًا لعنصر الحماية 9، حيث يحتوي الحمض الدهني على ما يتراوح من 8 إلى 26 ذرة كربون.

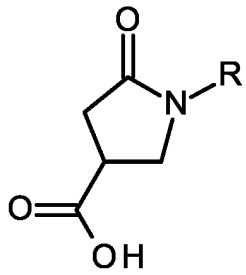
11- عملية تعويم خام الفوسفات وفقًا لعنصر الحماية 9 أو 10، حيث يكون R عبارة عن ألكيل C_{11} إلى C_{19} أو مواد متبقية من الألكينيل.

12- عملية تعويم خام الفوسفات وفقًا لعنصر الحماية 9 أو 10، حيث R عبارة عن ألكيل C_{13} إلى C_{18} أو مواد متبقية من الألكينيل.

13- عملية تعويم خام الفوسفات وفقًا لعنصر الحماية 9 أو 10، حيث R عبارة عن مواد متبقية من الألكينيل C_{12} إلى C_{17} لها رابطة مزدوجة واحدة على الأقل.

14- عملية تعويم خام الفوسفات وفقًا لعنصر الحماية 9 أو 10، حيث R عبارة عن مجموعة ألكينيل C_{18}.

15- عملية لتعويم خام الليثيوم، حيث تشتمل العملية على خطوة إضافة من 100 إلى 1000 جم/طن من مادة كاشفة للتعويم تشتمل على حمض دهني واحد على الأقل وحمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك واحد على الأقل أو حمض 1-ألكينيل-5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك أو خليط منه له الصيغة (I):



(1)

حيث R عبارة عن مجموعة ألكيل C_7 إلى C_{21} أو مجموعة الألكينيل، حيث تكون كمية الحمض الدهني من 70 إلى 99% بالوزن، وحيث تكون كمية حمض 1-ألكيل-5-أوكسو بيروليدين-3-كربوكسيليك أو حمض 1-ألكينيل -5-أوكسو بيروليدين-3- كربوكسيليك له الصيغة (I) من 1 إلى 30% بالوزن، إلى معلق مائي من خام الفوسفات، وتهوية الخليط الناتج.

16- عملية تعويم خام الليثيوم وفقًا لعنصر الحماية 15، حيث يحتوي الحمض الدهني على ما يتراوح من 8 إلى 26 ذرة كربون.

17- عملية تعويم خام الليثيوم وفقًا لعنصر الحماية 15 أو 16، حيث R عبارة عن مواد متبقية من الألكيل C_{11} إلى C_{19} أو مواد متبقية من الألكينيل.

18- عملية تعويم خام الليثيوم وفقًا لعنصر الحماية 15 أو 16، حيث R عبارة عن مواد متبقية من الألكيل C_{13} إلى C_{18} أو مواد متبقية من الألكينيل.

19- عملية تعويم خام الفوسفات وفقًا لعنصر الحماية 15 أو 16، حيث R عبارة عن مواد متبقية من الألكينيل C_{12} إلى C_{17} لها رابطة مزدوجة واحدة على الأقل.

20- عملية تعويم خام الفوسفات وفقًا لعنصر الحماية 9 أو 10، حيث R عبارة عن مجموعة ألكيل C_{12}.

MA 63854A1

ROYAUME DU MAROC
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

OMPIC

المملكة المغربية
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

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 : 63854	Date de dépôt : 13/07/2022 Date d'entrée en phase nationale : 04/01/2024
Déposant : CLARIANT INTERNATIONAL LTD	Date de priorité: 09/09/2021
Intitulé de l'invention : COMPOSITION ET PROCÉDÉ D'UTILISATION D'ACIDES 1-ALKYL-5-OXOPYRROLIDINE-3-CARBOXYLIQUES COMME COLLECTEURS POUR LA FLOTTATION DE PHOSPHATE ET DE LITHIUM	

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
- ☒ Cadre 1 : Base du présent rapport
- ☐ Cadre 2 : Priorité
- ☐ Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

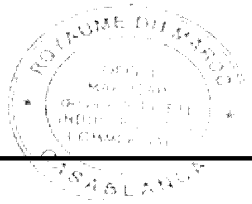
Partie 2 : Rapport de recherche

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité
- ☐ Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté
- ☐ Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention
- ☐ Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité
- ☒ Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Examinateur: Abdelfettah EL KADIRI

Téléphone: **212 5 22 58 64 14/00**

Date d'établissement du rapport : 20/09/2024



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
  13 Pages
- Revendications
  1-20

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B 03D 1/00, B 03D 1/01, B 03D 1/008
CPC : B03D 1/008, B03D 1/01, B03D 1/02, B03D 1/021, B03D 2201/02, B03D 2203/04

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	**US 2757125 A (ANTON MUDRAK) 31 juillet 1956 (1956-07-31)** colonne 1, ligne 33 - ligne 70 colonne 4, ligne 30 - ligne 42 colonne 7, ligne 9 - ligne 53 exemples I-V	1-20
A	**US 3224975 A (HINKAMP JAMES B) 21 décembre 1965 (1965-12-21)** colonne 1, ligne 9 - ligne 17 colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 65 revendications	1-20
A	**US 4298708 A (SCHULZE HEINZ ET AL) 03 novembre 1981 (1981-11-03)** colonne 2, ligne 43 - colonne 3, ligne 24 exemples 5-7	1-20
A	**DE 102009030411 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 30 décembre 2010 (2010-12-30)** revendications ; exemples	1-20
A	**US 4790932 A (KOTTWITZ BEATRIX [DE] ET AL) 13 décembre 1988 (1988-12-13)** colonne 1, ligne 67 - colonne 2, ligne 2 revendications ; exemple	1-20

***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 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-20 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-20 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-20 Revendications aucune	Oui 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 : US 2757125 A
D2 : US 3224975 A
D3 : US 4298708 A
D4 : DE 102009030411 A1
D5 : US 4790932 A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques des revendications 1-20. Ainsi l'objet des revendications 1-20 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D5 (colonne 1 ligne 67 - colonne 2 ligne 2, revendications 1, 5, 6), considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue que les acides gras peuvent être utilisés comme collecteurs anioniques dans la flottation par moussage de minerais non sulfurés.

La revendication 1 diffère de cet enseignement par le composé selon la formule (1) et la quantité d'acide gras et de composé de formule (1) dans la composition de l'agent de flottation par moussage. Les exemples de la présente demande démontrent une amélioration de la teneur et de la récupération de certains minéraux associée à la présence d'un composé de formule (1) dans des compositions collectrices contenant également un acide gras.

Le problème technique objectif consiste à fournir une composition améliorée d'agent de flottation par moussage.

L'art antérieur identifié divulguant des composés selon les formules (1) (documents D1, D2, D4) ne divulgue aucune utilité dans le domaine de la flottation et ne serait pas considéré par

l'homme du métier pour une combinaison avec le document D5. Le document D3 (voir le passage cité dans le rapport de recherche internationale) divulgue des composés similaires aux composés de la formule (1), la différence étant la structure du substituant R (un groupe alkyle ou alcényle en C7 à C21 dans la revendication 1, un groupe polyalkoxylate dans le document D3). D3 mentionne en outre que lesdits composés peuvent être utiles dans la flottation par moussage lorsqu'ils sont transformés en sel d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il est peu probable que l'homme du métier envisage de combiner les enseignements des documents D5 et D3. Même une telle combinaison n'aboutirait pas à l'objet revendiqué, et l'homme du métier n'aurait pas non plus l'espoir de résoudre avec succès le problème technique.

Par conséquent, la solution au problème technique défini par la revendication 1 n'est pas évidente et implique une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 1-20 implique une activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

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.