



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 281 029
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88102886.4**

(51) Int. Cl. 4: **B03D 1/02**

(22) Anmeldetag: **26.02.88**

(30) Priorität: **05.03.87 DE 3707034**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.88 Patentblatt 88/36

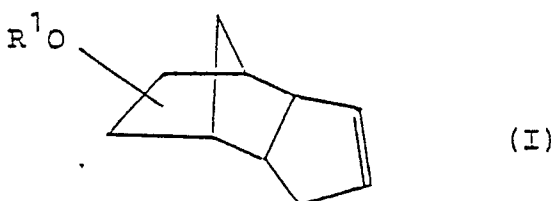
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

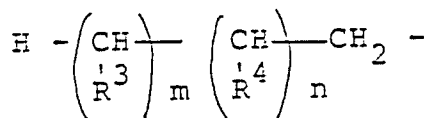
(72) Erfinder: **Bliermann, Manfred, Dr.**
Stooter Strasse 18
D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)
Erfinder: **Köster, Rita**
Jasminweg 24
D-4040 Neuss(DE)
Erfinder: **Elerdanz, Horst, Dr.**
Verbindungsstrasse 5
D-4010 Hilden(DE)

(54) Verwendung von Derivaten des Tricyclo- [5.3.1.0 2,6]-decens-3 als Schäumer in der Kohle- und Erzflotation.

(57) Derivative des Tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 mit der allgemeinen Formel (I)

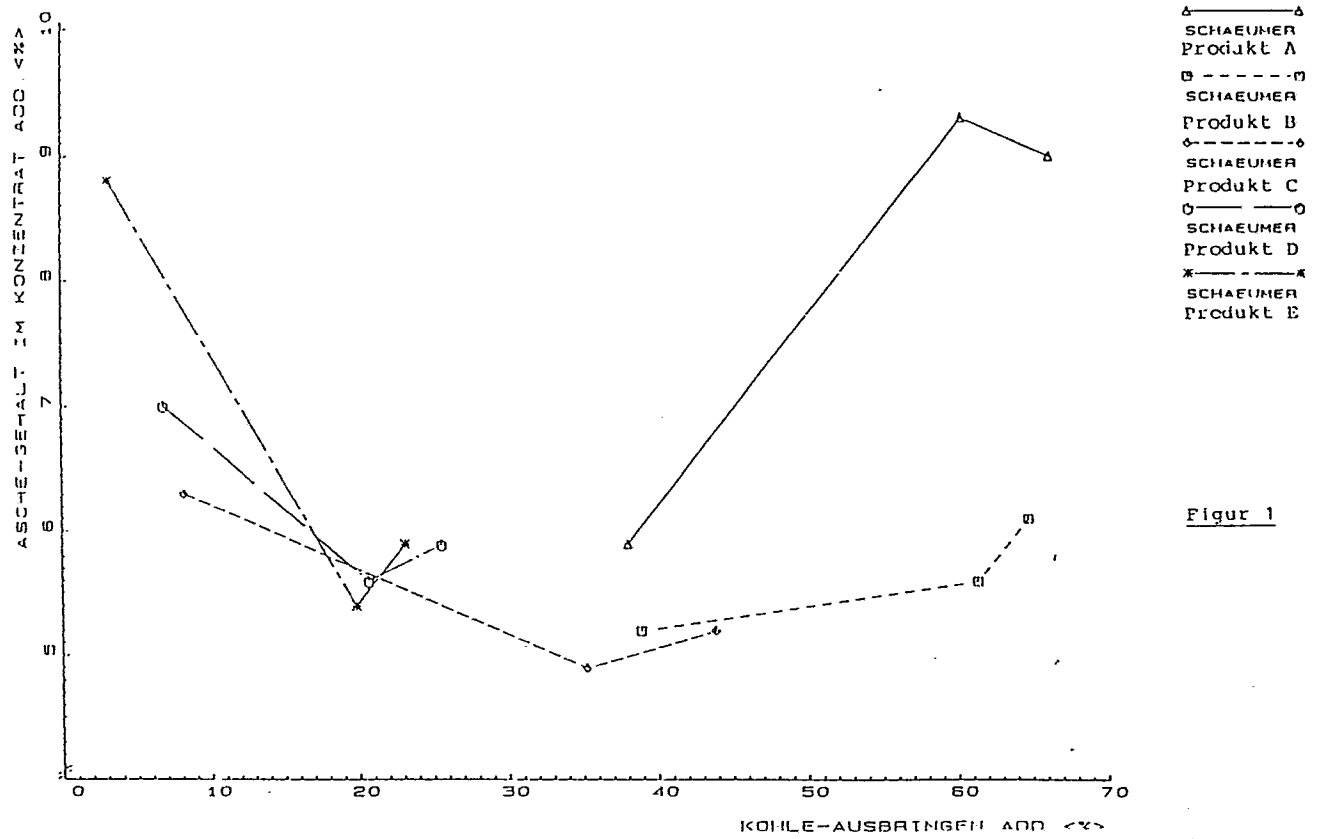


in der R¹ für Wasserstoff, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, für einen Acylrest R²-CO, in dem R² Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, oder für einen Hydroxyalkylrest



steht, in dem R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe sein können und m und n für ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 6 stehen und die Summe (m + n) eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 ist, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R³ und R⁴ eine Hydroxygruppe ist, werden als Schäumer in der Kohle- und Erzflotation verwendet.

EP 0 281 029 A2



Verwendung von Derivaten des Tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 als Schumer in der Kohle- und Erzflotation

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Derivaten des Tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 als Schumer in der Kohle- und Erzflotation.

5 Rohkohle aus der Förderung im Kohlebergbau wird in großem Umfang unter Ausnutzung der Dichteunterschiede mechanisch aufgearbeitet. Dabei wird die Rohforderkohle auf mechanische Wege in eine Kohlefraktion und eine sogenannte "Bergefraktion" aufgetrennt.

Insbesondere für den Feinstkornanteil (Partikelgröße kleiner als 0,5 mm) wird die Flotation als Sortierverfahren bevorzugt, wobei eine Trennung der Feinstkornkohle von den Ascheanteilen aufgrund unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften von Kohlepartikeln und Bergepartikeln erfolgt. Dabei macht man sich 10 den natürlichen, wasserabweisenden Charakter der Oberfläche der Kohlepartikel zunutze undverstarkt ihn durch Adsorption von hydrophoben Reagentien. In geeigneten Medien ist die Trennung von Feinstkornkohle und Asche durch ein Flotationsverfahren möglich und hat sich auch als industriell genutztes Verfahren bewährt. Bei der Flotation werden die Kohlefeinstpartikel an Schaumblasen eines durch Zusatz eines 15 Schumers hergestellten, hinreichend stabilen Schaums gebunden und damit aus der Flotationsanlage ausgetragen.

Die für Bereich der Flotation von Kohle genannten Kriterien gelten prinzipiell in gleicher Weise auch für die Flotation in der Erzaufbereitung. In diesem Bereich soll durch das Flotationsverfahren das in den Erzen enthaltene Wertmineral von der Gangart getrennt werden und in der Wertmineralfraktion eine Anreicherung 20 der Mineralien erreicht werden. Dazu wird das Erz zerkleinert und vorzugsweise na vermahlen und nach Zusatz eines Schumers und eines Sammlers sowie sonstiger, für die Flotation notwendiger Chemikalien der Flotation unterworfen. Eine entsprechende Einstellung der Trübe hinsichtlich pH-Wert, Art und Konzentration der Sammler und Art und Konzentration der Schumer ermöglicht eine selektive Trennung von Wertmineral und Gangart mit hoher Ausbeute. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß eine 25 Erhöhung der Ausbeute oder Selektivität um wenige Prozentpunkte durch unterschiedlich zusammengesetzte Reagenz-Kombinationen oder verbesserte Flotationsanlagen schon als eine erfolgreiche Verbesserung mit großer wirtschaftlicher Bedeutung anzusehen ist, da die Durchsätze bei der Kohle- und Erzverarbeitung im technischen Bereich oft in einer Größenordnung von täglich mehreren zehntausend Tonnen Erz liegen. Eine Erhöhung der Wertmineral-Ausbeute um mehrere Tonnen in einem groentechnischen Flotationsverfahren kann daher als sehr vorteilhaft und damit erwünscht angesehen werden. 30

Die Wirkung eines Schumers, der in der Regel aus Molekülen mit einem polaren und einem unpolaren Molekülteil besteht, beschränkt sich nicht nur auf die einfache Erzeugung des Schaumes. Durch Art und Menge der Schumer können für das Verfahren wichtige Charakteristika des Schaums, wie Blasengröße, Blasenfestigkeit und Zusammenhalt der Blasen, gesteuert werden. Nebenbei wird in der Regel auch ein 35 Einfluß des Schumers auf die anderen Bestandteile der Flotationstrübe beobachtet. Unerwünscht ist ein Einfluß des Schumers dann, wenn er unselektiv auf die Sammler einwirkt, die die Hydrophilie der Partikeloberfläche verändern und für eine bessere Haftung der Partikel an den Schaumblasen Sorge tragen sollen. Es ist deshalb bisher erwünscht, ausschließlich solche Schumer zu verwenden, deren Eigenschaften sich nur auf Stabilität und Festigkeit des Schaums auswirken und zudem einen minimalen 40 Verbrauch ermöglichen, jedoch nicht auf sonstige Verfahrensparameter Einfluß nehmen (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1972), Band 2, Seite 110 ff).

Nach "Ullmann" a.a.O. sollen Schumer für Flotationsprozesse keine Strukturen besitzen, die zu Parallelorientierung der Einzelmoleküle führen. Deshalb werden bevorzugt Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten und unsymmetrisch angeordneten Kohlenwasserstoffgruppen verwendet. Als Schumer beschrieben sind Terpene der unterschiedlichsten Strukturen, "Pine Oil", das überwiegend aus Terpen- 45 Alkoholen, beispielsweise aus Terpinol, besteht, sowie Kresol und eine Vielzahl synthetischer Schumer, wie beispielsweise Methylisobutylcarbinol (MIBC) und Triethoxybutan (TEB).

Der optimale Einsatz der genannten Schumer richtet sich nicht nur nach dem zu lösenden Trennproblem, sondern auch - wie oben angegeben - nach den sonstigen, in der Trübe vorhandenen Komponenten, 50 wie Sammlern, Reglern etc.

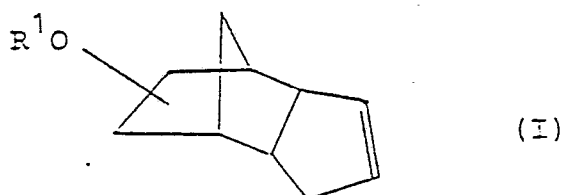
In der DE-OS 19 30 671 wird ein auf der Flotation beruhendes Verfahren zur Abtrennung von Mineralien aus Erz in wässriger Trübe beschrieben, in dem der einen Schumer enthaltenden Trübe Luft zugeführt wird und mit Hilfe der entstehenden Luftblasen der Austrag der Wertminerale ermöglicht wird. Als Schumer wird ein Umsetzungsprodukt von Ethylenoxid bzw. Propylenoxid mit Alkoholen oder Glykolen oder deren niederen Alkylmonoethern verwendet.

In der DE-OS 19 30 864 wird ein zur obigen Druckschrift analoges Verfahren beschrieben, in dem der Schumer das Umsetzungsprodukt von Ethylenoxid, Propylenoxid oder ihrer Gemische mit einem mehrwertigen Alkohol mit wenigstens 3 Hydroxygruppen im Molekül ist. Die in den beiden vorangenannten Offenlegungsschriften genannten Schumer können sowohl für die Flotation von Kohle als auch für die Flotation einer großen Zahl von Erzen verwendet werden und führen zu einem befriedigenden Austrag der Fraktionen, deren Anreicherung durch den Flotationsproe erwünscht wird. Bei Verwendung üblicher Sammler wurde kein nachteiliger Einfluß des Schumers auf die Eigenschaften des Sammlers in der Flotationstrübe beobachtet. Die Selektivität mancher Trennverfahren war jedoch nicht in vollem Umfang befriedigend, so daß weiter das Bedürfnis nach hochselektiven Sammlern bestand, die zuden zu einem hohen Austrag der erwünschten Fraktion führen.

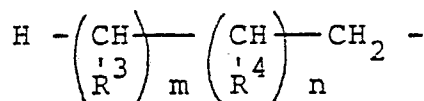
Aus der EP-A 0 113 310 sind zudem Flotationsprozesse für Kohle unter Verwendung von Schumern bekannt. Als Schumer werden Reaktionsprodukte aus einer mono-oder dibasischen Carbonsäure mit 1 bis 10 C-Atomen und einer Polyhydroxyverbindung verwendet, wobei die resultierenden Ester-Alkohole wenigstens eine freie Hydroxygruppe aufweisen. Bevorzugt sind in der genannten EP-A verzweigte Alkylgruppen enthaltende Produkte genannt, die eine Gesamtzahl von C-Atomen im Bereich zwischen 6 und 19 aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Derivate des Tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 ausgezeichnete Eigenschaften als Schumer in der Flotation aufweisen, die sie bisher bekannten Schumern für die Flotation gleichwertig oder sogar überlegen machen. Es zeigte sich außerdem, daß die genannten Derivate nicht nur mit den sonstigen Bestandteilen der Flotationstruben kompatibel sind, wie es für herkömmliche Schumer gefordert wird, sondern sich auch positiv auf den Einfluß des Sammlers in der Flotationstrübe auswirken, d.h. die Sammlerwirkung verstärken (Booster-Effekt) und dadurch zu einer Reduktion des Einsatzmenge der als Sammler zugesetzten Verbindungen beitragen können.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Derivaten des Tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 der allgemeinen Formel (I)

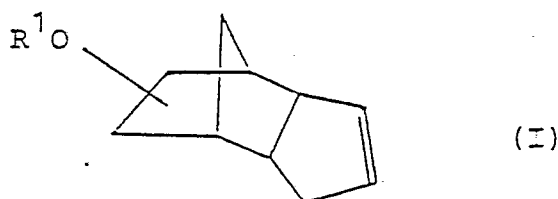


in der R¹ für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, für einen Acylrest R²-CO, in dem R² Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, oder für einen Hydroxyalkylrest



steht, in dem R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe sein können und m und n für ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 5 stehen und die Summe (m + n) eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5 ist, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R³ und R⁴ eine Hydroxygruppe ist, und/oder der Gemische mehrerer isomerer Derivate (I) als Schumer in der Kohle- und Erzflotation.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Derivate der allgemeinen Formel (I)



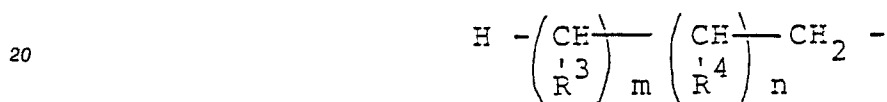
können dabei Verbindungen sein, in denen der Rest R¹O an das C-Atomen 8 oder 9 des tricyclischen

Ringsystems gebunden ist. Der Rest R¹ kann darin beispielsweise - neben Wasserstoff - für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen stehen. Als solche Reste kommen damit die Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, sowie n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl sowie deren Isomere in Frage. Als Alkylreste werden dabei insbesondere Alkylreste mit 1 bis 4

5 C-Atomen bevorzugt. Besonders gute Schäumer-Ergebnisse werden erzielt, wenn R¹ ein Ethylrest ist.

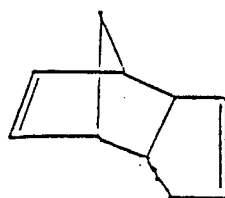
Außerdem kann der Rest R¹ in der genannten allgemeinen Formel (I) auch für einen Acylrest R²-CO stehen, in dem R² Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet. Als Acylreste stehen dabei insbesondere Reste der Formel R²CO, in der R² für Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, 10 Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl steht. Die jeweiligen Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Sie können außerdem an beliebigen Stellen im Molekül eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt steht in der allgemeinen Formel (I) der Rest R¹ für Acylreste, die von den niederen Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen oder den Fettsäuren stammen, die aus nativen Quellen, wie beispielsweise Kokosöl oder Palmöl, zugänglich sind. Dabei steht R¹ bevorzugt für Acetyl, Propionyl oder 15 Caproyl einerseits sowie Lauryl oder Oleyl andererseits.

In der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) für die erfindungsgemäß verwendbaren Derivate des Tricyclo[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 kann der Rest R¹ auch für einen Hydroxyalkylrest der Formel



stehen. Die durch diese Formel repräsentierten Reste enthalten unabhängig voneinander als Substituenten R³ und R⁴ Wasserstoff oder Hydroxygruppen. Außerdem stehen m und n für eine ganze Zahl im Bereich 25 von 0 bis 5, wobei die Summe (m + n) eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5 ist. Entscheidend in der für den Hydroxyalkylrest angegebenen Formel ist, daß mindestens einer der Reste R³ und R⁴ eine Hydroxygruppe ist. In den genannten Fällen stammt der Rest R¹ also von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen in der Alkylkette ab, wobei die jeweiligen Hydroxygruppen außer am 1-ständigen C-Atomen an einem oder mehreren beliebigen nachfolgenden C-Atomen in der Kette stehen können. Die einen 30 derartigen Rest R¹ aufweisenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind damit Ether des 8(9)-Hydroxy-tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 mit Ethandiol, Propandiol-1.2, Propandiol-1.3, Propantriol, den verschiedenen isomeren Butandiolen, -triolen oder -tetraolen, sowie den entsprechenden zwei- oder mehrwertigen Pentaolen und Hexaolen. Bevorzugt sind die Ether des Ethandiols und des Glycerins.

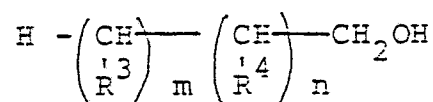
Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Derivate des Tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 sind an sich aus dem Stand der Technik bekannt. H.A. Bruson und Th. W. Riener beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 67, 1178 (1945) die Synthese von Estern des 8(9)-Hydroxy-tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3. Ein vergleichbares Verfahren wird auch in der US-PS 2 395 452 beschrieben. In analoger Weise werden Ester der allgemeinen Formel (I), in der R¹ die oben angegebenen Bedeutungen R²-C=O hat, in an sich 40 bekannter Weise dadurch hergestellt, daß man Tricyclo[5.3.1.0^{2,6}]decadien-3.8 (II)



(II)

(Dicyclopentadien) in Gegenwart katalytischer Mengen an Mineralsäuren mit Carbonsäuren der allgemeinen Formel R²COOH, in der R² die oben angegebenen Bedeutungen hat, umgesetzt. Reaktionspartner des Dicyclopentadiens(II) sind bevorzugt Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen, wie beispielsweise Essigsäure, Propionsäure oder Capronsäure oder auch aus nativen Fetten und Ölen durch Esterspaltung zugängliche Fettsäuren, bevorzugt Laurinsäure oder Ölsäure.

55 Ether der allgemeinen Formel (I) werden dadurch synthetisiert, daß man Dicyclopentadien(II) mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen der Formeln R¹OH oder



in denen R¹, R³, R⁴, m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt. Die bevorzugt eingesetzten einwertigen Alkohole weisen als Rest R¹ bevorzugt einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen auf. Mit besonderem Vorteil wird Ethanol verwendet. Gegebenenfalls können auch mehrwertige Alkohole für die Reaktion mit Dicyclopentadien(II) herangezogen werden. Unter den besonders für diesen Zweck geeigneten mehrwertigen Alkoholen sind Ethandiol und Glycerin zu nennen.

Die Umsetzung von (II) mit Mineralsäuren allein, beispielsweise mit H₂SO₄, führt zu 8(9)-Hydroxytricyclo[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3, also der Verbindung der allgemeinen Formel (I), in der R¹ für Wasserstoff steht.

Die Reaktionen werden üblicherweise durchgeführt bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C, gegebenenfalls auch in einem organischen Lösungsmittel. Als organische Lösungsmittel kommen dabei insbesondere aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders Toluol oder Xylole oder deren Gemische, in Frage. Katalysatoren in Reaktionen zur Herstellung von Derivaten (I) des Tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 können alle aus dem Stand der Technik für derartige Alkylierungs- oder Acylierungsreaktionen bekannten Verbindungen sein. Es sind hier besonders Mineralsäuren wie HCl oder H₂SO₄ und Lewis-saure Verbindungen zu nennen. Aus der Gruppe der letztgenannten sind beispielsweise Bortrifluorid-Etherat oder Antimonfluorid mit Vorteil verwendbar.

Nach Abschluß der Reaktion, die im wesentlichen innerhalb einer Zeit von 1 bis 10 Stunden zu hohen Ausbeuten der Derivate der allgemeinen Formel (I) oder ihrer Mischungen führt, wird gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt. Dies geschieht bevorzugt auf destillativem Wege. Der verbleibende Rückstand besteht dann neben geringen Mengen an Ausgangsstoffen aus Derivaten der allgemeinen Formel (I) oder gegebenenfalls Mischungen der isomeren Verbindungen (I), die den Substituenten R¹O in 8- oder 9-Stellung des tricyclischen Ringsystems tragen. Die Edukt-/Produkt-Gemische werden abschließend nach an sich bekannten Methoden gereinigt. Dies kann beispielsweise ebenfalls auf destillativem Wege oder über chromatographische Methoden geschehen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder ihre Isomeren-Mischungen sind als Schäumer für die Kohle- und Erzflotation hervorragend geeignet. Experimentell konnte festgestellt werden, daß die Ester, also Verbindungen mit R¹ = R²C=O, geringfügig bessere Schäumer-Eigenschaften, verglichen mit den entsprechenden Ethern, also Verbindungen mit R¹ = Alkyl oder Hydroxyalkyl, zeigen.

Im Vergleich zu den als Standard bei der Flotation verwendeten Schäumern, beispielsweise 2-Ethylhexanol, wurde ein wesentlich höheres Ausbringen von Kohle bzw. Erzen erreicht. Bei der Kohleflotation fielen die Restasche-Anteile im Konzentrat deutlich niedriger aus. Die Selektivität der erfindungsgemäßen, als Schäumer verwendeten Verbindungen war also sehr gut.

Zudem wird bei der Verwendung deutlich, daß die Derivate (I) gegenüber einer Reihe von Sammlern, die in der Flotation üblicherweise verwendet werden, eine verstärkende Wirkung zeigen. Dieser Booster-Effekt führt dazu, daß sich die Einsatzmengen der als Sammler zugesetzten Verbindungen deutlich reduzieren lassen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

A) Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen

1) Herstellung von Estern der allgemeinen Formel (I) aus Dicyclopentadien (II) und Carbonsäuren.

In einem Kolben wurden 66 g Dicyclopentadien und 141 g Ölsäure unter Rühren tropfenweise mit 10 g Borfluoridetherat versetzt. Die entstandene dunkle Lösung wurde langsam auf 55 °C erwärmt und anschließend 6 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten, wozu gelegentliches Kühlen erforderlich war.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 1:1 Toluol versetzt und mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wurde mit 1 gew.-%iger Natriumcarbonatlösung und anschließend bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Toluols im Wasserstrahlvakuum verbleibende Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 218 - 230 °C/0.1

mbar gingen 90 g Ölsäureester des 8(9)-Hydroxy-tricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 (Produkt E) über.

In analoger Weise wurden aus Dicyclopentadien und Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure und Laurinsäure die Produkte A bis D erhalten. Die physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen sind in der nachstehenden Tabelle 1 wiedergegeben.

T a b e l l e 1

Ester der allgemeinen Formel (I) aus Dicyclopentadien (II) und Carbonsäuren R² COOH.

Produkt	R ²	Sdp (°C/mbar)
A	CH ₃	95 - 100/1
B	C ₂ H ₅	85 - 90/0,1
C	C ₅ H ₁₁	117 - 120/0,1
D	C ₁₁ H ₂₃	170 - 210/0,1
E	C ₁₇ H ₃₁	218 - 230/0,1

Die Produkte A bis E stellten hellgelbe, klare, dünnflüssige Substanzen dar.

2) Herstellung von Ethern der allgemeinen Formel (I) aus Dicyclopentadien (II) und einwertigen Alkoholen R¹OH.

In einem Kolben wurden zu 1300 g 2-Ethylhexanol und 80 ml Bortrifluorid-diethyletherat unter Rühren 1450 g Dicyclopentadien schnell zugetropft. Das Gemisch wurde auf 100 °C erhitzt und 4 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in Ether gelöst. Die etherische Lösung wurde zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Ether abdestilliert. Der Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 115 -120 °C/0,1 mbar gingen 2148 g 2-Ethylhexylether des 8(9)-Hydroxytricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 (Produkt K) über.

In analoger Weise wurden aus Dicyclopentadien und Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, und sec-Butanol die Produkte F bis J hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften der Produkte F bis K sind in der nachstehenden Tabelle 2 wiedergegeben.

T a b e l l e 2

Ether der allgemeinen Formel (I) aus Dicyclopentadien (II) und einwertigen Alkoholen R^1OH .

Pro- dukt	R^1	Aussehen, Konsistenz	Sdp (°C/mbar)
F	CH_3	hellgelb, dünnflüssig	93 - 95/18
G	C_2H_5	gelb, dünnflüssig	109/18
H	$n-C_3H_7$	hellgelb, dünnflüssig	120 - 124/16
I	$i-C_3H_7$	braun, dünnflüssig	109/16
J	$sec-C_4H_9$	farblos, dünnflüssig	84/1
K	$C_4H_9CHCH_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad C_2H_5$	farblos, flüssig	115 - 120/1

3) Herstellung von Ethern der allgemeinen Formel (I) aus Dicyclopentadien (II) und mehrwertigen Alkoholen.

In einem Kolben wurden zu einem Gemisch aus 161 g Ethylenglykol und 15,6 g sauren Ionenaustauscher (Amberlyst 15) bei 100 °C unter Rühren im Verlauf von 3 Stunden 268 g Dicyclopentadien zugetropft. Danach wurde der Ionenaustauscher durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und in Hoch vakuum destilliert. Bei 108 - 120 °C/0,1 mbar gingen 268 g Ethylenglykolether des 8(9)-Hydroxy-tri-cyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 (Produkt L) über.

In analoger Weise wurde aus Dicyclopentadien und Glycerin das Produkt M erhalten. Die physikalischen Eigenschaften der Produkte L und M sind der nachstehenden Tabelle 3 zu entnehmen.

T a b e l l e 3

Ether der allgemeinen Formel (I) aus Dicyclopentadien (II) und mehrwertigen Alkoholen.

Pro- dukt	m	n	R^3	R^4	Aussehen, Konsistenz	Sdp (°C/mbar)
L	0	1	-	OH	farblos, flüssig	108 - 120/1
M	1	1	OH	OH	farblos, dünnflüssig	134 - 137/1

4) Herstellung von 8(9)-Hydroxytricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decen aus Dicyclopentadien (II)

In einem Kolben wurden 264 g Dicyclopentadien und 800 g 25 gew.-%ige Schwefelsäure unter Rühren 5 Stunden lang zum Rückflußkochen erhitzt. Danach wurde die organische Schicht abgetrennt, mit Wasser, 5 verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum gingen bei 105-115 °C 243g 8(9)-Hydroxytricyclo-[5.3.1.0^{2,6}]-decen (Produkt N) über.

10 B Flotation von Kohle:

Die Kohleflotation wurde gemäß DIN-Arbeitsvorschrift 22017 durchgeführt. Von den sechs in der Vorschrift vorgeschriebenen Flotationsstufen wurden drei Stufen durchgeführt, weil insbesondere die ersten Flotationsstufen Aufschluß über die Effektivität des zu untersuchenden Schäumers in der Kohleflotation 15 geben. Die Derivate (I) wurden unverdünnt der Flotationstrübe zudosiert.

Für die Flotationstests wurde Feinstkornkohle mit folgendem Aufgabgehalt verwendet:

32,3 % Asche

ca. 1,50 % Gesamtschwefel.

20

Korngrößenverteilung: <25 µm: 21,9 %;

25 bis 80 µm: 9,1 %;

80 bis 160 µm: 12,0 %;

25 60 bis 315 µm: 16,0 %;

>315 µm: 41,0 %.

Die Flotation wurde in einer KHD-Laborflotationszelle MN 935/04 (Volumen: 2 l) mit einer Feststoffkonzentration von 150 g/l Leitungswasser (ca. 16°dH) durchgeführt. Die Flotation erfolgte im einzelnen in 30 Anlehnung an die oben genannte DIN-Arbeitsvorschrift 22017 "Rohstoffuntersuchungen im Steinkohlebergbau, Flotationsanalyse". Die Flotationsbedingungen waren im einzelnen:

35 Erstes Flotationskonzentrat: 150g Schäumer/t
1 min Vorkonditionierung bei 300 Upm und
1 min Flotationsdauer bei 2000 Upm.

40 Zweites Flotationskonzentrat: 100 g Schäumer/t;
ohne Vorkonditionierung;
1 min Flotationsdauer bei 2000 Upm.

45 Drittes Flotationskonzentrat: 15 g Schäumer/t;
ohne Vorkonditionierung;
1 min Flotationsdauer bei 2000 Upm.

Die Bewertung der Flotation erfolgte nach zwei Kriterien:

50 (a) Kohleausbringen (in %) und

(b) Selektivität bzw. Aschegehalt im Konzentrat (in %).

55

Vergleichsbeispiel

Die Beurteilung der getesteten Schumer erfolgte im Vergleich zu aus dem Stand der Technik bekannten Standardschumern. Als solche wurden in einem Vergleichsversuch Methylisobutylcarbinol (MIBC), Pine Oil und 2-Ethylhexanol verwendet. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

T a b e l l e 4

Effektivität und Selektivität bekannter Schumer in der Kohleflotation

Schumer	g/t	Flot.- Stufe	Kohleaus- bringen V(%)	Aschegehalt im Konzen- trat a(%)	add. Werte V(%)	a(%)
MIBC	150	K 1	10.27	10.9	10.27	10.9
	100	K 2	14.46	6.9	24.73	8.6
	15	K 3	14.10	7.0	38.83	8.0
		Σ	38.83			
Pineoil	150	K 1	31.98	6.6	31.98	6.6
	10	K 2	22.43	7.6	54.41	7.0
	15	K 3	7.16	15.9	61.57	8.0
		Σ	61.57			
2-Ethyl- hexanol	150	K 1	37.08	5.5	37.08	5.5
	100	K 2	16.08	6.9	53.16	5.9
	15	K 3	3.76	10.3	56.92	6.2
		Σ	56.92			

K 1 = Konzentrat 1

K 2 = Konzentrat 2

K 3 = Konzentrat 3

Ergebnis:

In der Kohleflotation zeigt aus der Gruppe der aus dem Stand der Technik bekannten Schumer 2-Ethylhexanol an der flotierten Feinstkornkohle die besten Ergebnisse: Bei einem hohen Kohleausbringen liegt der Aschegehalt im Konzentrat vergleichsweise niedrig.

Beispiel 1

Flotation von Kohle mit Schäumern aus Herstellungsbeispiel 1.

- 5 Die Produkte A bis E aus Herstellungsbeispiel 1 (Ester des 8(9)-Hydroxy-tricyclo[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 mit Carbonsäure) zeigten unter den auch im Vergleichsbeispiel genannten Flotationsbedingungen die in der Figur 1 graphisch dargestellten Ergebnisse hinsichtlich Effektivität (Kohleausbringen) und Selektivität (Aschegehalt im Konzentrat).

10

Ergebnis:

- Die Schäumerwirkung ist in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette der Monocarbonsäure bei den Umsetzungsprodukten von Dicyclopentadien(II) mit Essigsäure und Propionsäure am günstigsten. Der
15 Propionsäureester erreicht in Selektivität und Effektivität den Standardschäumer 2-Ethylhexanol.

Beispiel 2

- 20 Flotation mit Ethern des Herstellungsbeispiels 2.

In der oben beschriebenen Art und Weise wurden Flotationsversuche mit den Produkten F bis K aus dem Herstellungsbeispiel 2 (Umsetzungsprodukten von Dicyclopentadien(II) und einwertigen Alkoholen) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Figur 2 graphisch dargestellt.

25

Ergebnis:

- Die erfindungsgemäßen Schäumer allgemeinen Formel (I), in denen R¹ für Alkylreste mit 1 bis 4 C-
30 Atomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Isobutyl steht, zeigen deutlich bessere Schäumereigenschaften als der Standardschäumer 2-Ethylhexanol.

Beispiel 3

35

Flotation mit Ethern des Herstellungsbeispiels 3.

- In der Beispiel 1 beschriebene Art und Weise wurden Flotationsversuche auch mit den Produkte L und M aus dem Herstellungsbeispiel 3 (Ethern der allgemeinen Formel (I) aus Dicyclopentadien(II) und
40 mehrwertigen Alkoholen) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Figur 3 graphisch dargestellt.

C) Flotation von Erzen

45

Beispiel 4

Flotation von Cassiterit

- Das zu flotierende Material bestand aus einem südafrikanischen Cassiterit, das ca. 1 % SnO₂, 59 %
50 Silikate und 7 % Magnetit und Haematit enthält. Die Flotationsaufgabe hatte folgende Korngrößenverteilung:
- | | |
|------------|--------|
| -25 µm | 49,5 % |
| 25 - 62 µm | 43,8 % |
| 63 - 80 µm | 4,9 % |
| + 80 µm | 0,9 % |

55

Die Flotationsversuche wurden in einer Denver-Laborflotations-Zelle Typ D 1 in 1 l-Zellen mit Trübedichten von ca. 500 g/l Leitungswasser (16° dH) durchgeführt. Bei pH 7-8 wurde Wasserglas mit einer Dosierung von 2200 g/t zugegeben und konditioniert.

Danach erfolgte die Einstellung des pH-Wertes auf 5 mit Schwefelsäure, bevor der Sammler zudosiert

wurde. Flotiert wurde in 2 Stufen ein Vorkonzentrat ohne anschließende Reinigungsstufen.

Als Sammler wurde bei allen Versuchen Styrolphosphonsäure (techn. Qualität) eingesetzt.

Die Schäume B und N wurden mit einer Mikroliterpipette unverdünnt direkt der Flotationstrübe zugesetzt.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 5 wiedergegeben.

T a b e l l e 5
Flotation von Cassiterit

Sammler	Flot.-	Schäumer	SnO ₂ -	SnO ₂
Styrol-	Stufe	(g/t)	Ausbringen	Gehalt
phosphon-			(%)	(%)
säure (g/t)				
450	rc	-	86	5.7
	Berge		14	0.1
	Aufgabe		100	1.3
225	rc	Prod. B		
		100	85	5.8
	Berge		15	0.1
	Aufgabe		100	1.2
150	rc	Prod. N		
		50	70	10.3
	Berge		30	0.3
	Aufgabe		100	1.3

Die vorstehenden Ergebniss zeigen, daß die Produkte B und N den Verbrauch an Sammler Styrlphosphonsäure erheblich vermindern und trotzdem sehr hohe Cassiteritauseuten ermöglichen. Insbesondere Produkt N hat einen Verstärker(Booster)-Effekt auf den Sammler.

Beispiel 5

Flotation sulfidischer Erze

Das zu flotierende Erz war ein sehr fein verwachsenes Erz aus dem Harz, daß für die Laborflotation nur soweit aufgemahlen wurde, daß die gröber verwachsenen Minerale genügend aufgeschlossen waren. Um eine befriedigende Trennung durch Flotation zu erzielen und zu verkaufsfähigen Konzentraten zu kommen, wird das Erz in der Aufbereitungsanlage normalerweise nachgemahlen und nachflotiert. Für die Schäumeprüfungen im Verleisch zum Standardschäumer Methylisobutylcarbinol (MIBC) sind die Vorflotationen bei den Laborversuchen aussagefähig genug.

Durchschnittsanalyse: 8.5 % PbO

11.6 % Fe₂O₃

21.0 % ZnO

2.7 % CuO

5

Korngröße der Flotationsaufgabe: -25 µm 35.1 %

25 - 63 µm 13.9 %

63 - 100 µm 11.5 %

10 100 - 200 µm 29.5 %

+ 200 µm 10.0 %

Die Flotationsversuche wurden in der Denver-Laborflotationszelle Typ D 1 in 1 l-Zellen mit Trübedichte von ca. 500 g/l Leitungswasser (16° dH) durchgeführt. In der 1. Stufe wurde mit dem Standardsammler
 15 Kaliumamylxanthat (140 g/t) Blei und Kupfer kollektiv bei natürlichem pH 7.5 aufgeschwommen, wobei Natriumcyanid (150 g/t) und Zinksulfat (400 g/t) als Regler eingesetzt wurden. In der 2. Flotationsstufe wurde mit Natriumisopropylxanthat (120 g/t) als Sammler und Kupfersulfat (600 g/t) als Regler und den Produkten B und N als Schäumer bei pH 10 Zink flotiert.

Die Ergebnisse der Flotationsversuche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

20

T a b e l l e 6

Flotation sulfidischer Erze

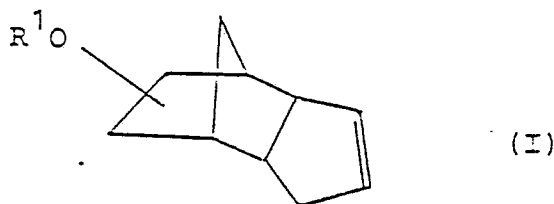
25

	Schäumer	Flot.-	Metall-	Gehalt (%)				
	(g/t)	Stufe	ausbrin-	PbO	CuO	ZnO	Fe ₂ O ₃	
			gen (%)					
30								
35	MIBC	40	Pb/Cu	78/79	13.1	2.5	26.7	12.2
		40	Zn	30	4.9	0.9	24.3	11.2
			Aufgabe	100	8.3	1.6	20.7	11.6
40								
	Produkt B	20	Pb/Cu	77/62	13.3	2.6	25.5	13.4
		40	Zn	45	5.6	1.1	28.4	12.4
			Aufgabe	100	8.5	1.5	21.4	12.0
45								
	Produkt N	40	Pb/Cu	80/74	12.3	1.8	23.8	10.8
		20	Zn	35	3.9	0.8	25.1	14.0
50			Aufgabe	100	7.6	1.2	20.1	11.5

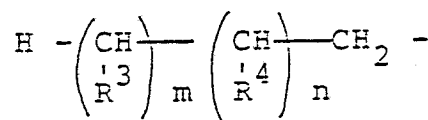
Die erfindungsgemäßen Schäumer B und N erzielten mit einer im Vergleich zum Standardschäumer
 55 MIBC verringerten Dosierung ein gleichwertiges Metallausbringen in dieser Vorflotation.

Ansprüche

1. Verwendung von Derivaten des Tricyclo[5.3.1.0^{2,6}]-decens-3 mit der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ für Wasserstoff, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, für einen Acylrest R²-CO, in dem R² Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, oder für einen Hydroxyalkylrest



steht, in dem R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe sein können und m und n für ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 5 stehen und die Summe (m + n) eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5 ist, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R³ und R⁴ eine Hydroxygruppe ist, als Schäumer in der Kohle- und Erzflotation.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ in der allgemeinen Formel (I) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ ein Ethylrest ist.

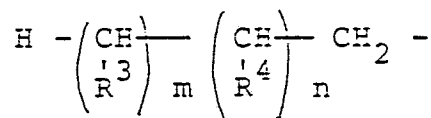
4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ in der allgemeinen Formel (I) ein Acylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ ein Acetylrest, Propionylrest oder Caprylrest ist.

6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ in der allgemeinen Formel (I) ein Acylrest einer Carbonsäure ist, die aus nativen Fetten und Ölen zugänglich ist.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ ein Laurylrest oder Oleylrest ist.

8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ in der allgemeinen Formel (I) ein Hydroxyalkylrest der Formel



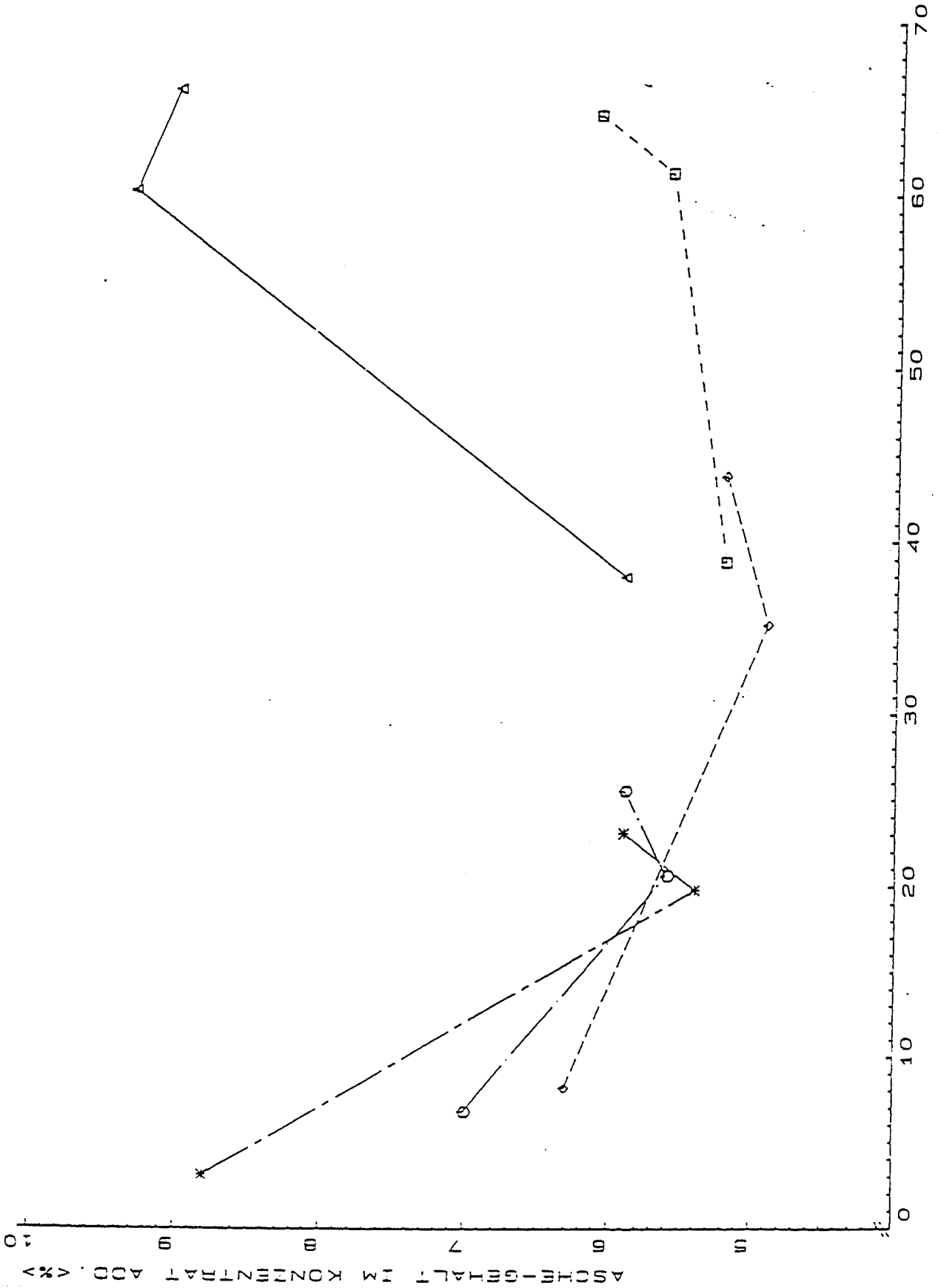
ist, in der m und n ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 3 sind und mindestens zwei der Reste R³ und R⁴ eine Hydroxygruppe sind.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß m 0 oder 1 und n 1 ist und die Reste R³ und R⁴ Hydroxygruppen sind.

KOHLFLOTATION

DICYCLOPENTADIEN (DCP) + MONOCARBONSAEUREN

Δ ————— SCHAEUMER
 Produkt A
 □ ———— · · · · · SCHAEUMER
 Produkt B
 ◇ ———— · · · · · SCHAEUMER
 Produkt C
 ○ ———— · · · · · SCHAEUMER
 Produkt D
 * ———— · · · · · SCHAEUMER
 Produkt E



Figur 1

KOHLAUSBRINGEN AND %

KOHLEFLOTATION

DICYCLOPENTADIEN + EINWERTIGE ALKOHOLE

0 281 029

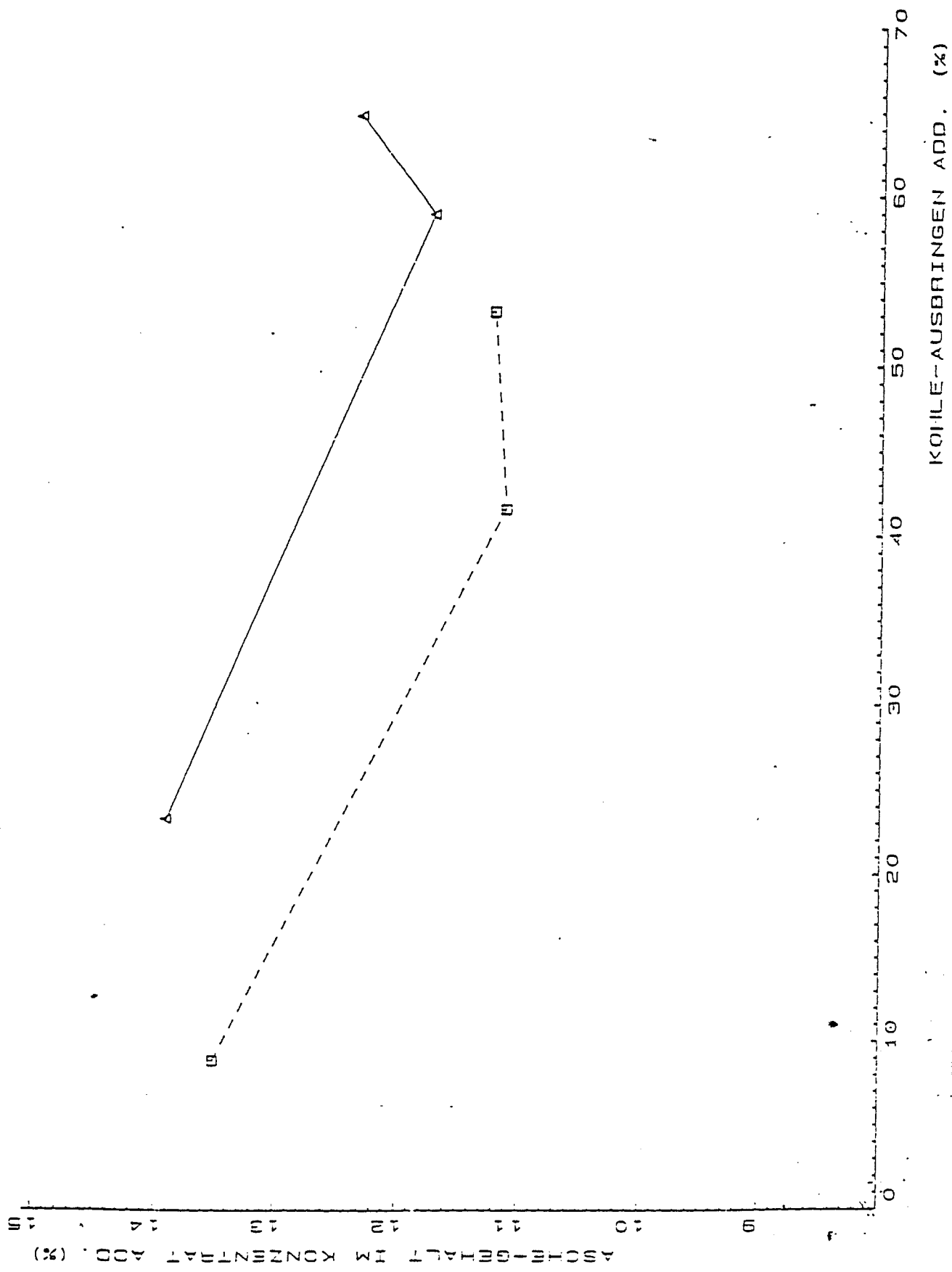


Figur 2

KOHLE-AUSBRINGEN ADD. (%)

KOHLEFLOTATION

DICYCLOPENTADIEN + MEHRWERTIGE ALKOHOLE



Figur 3

Δ ——— Δ
 SCHAEUMER
 Produkt L
 □ ——— □
 SCHAEUMER
 Produkt N