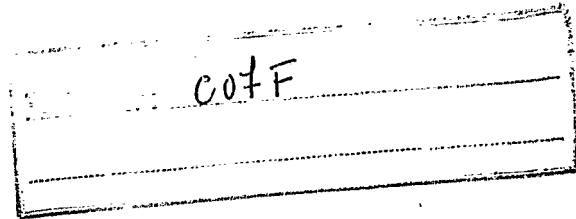




11 SET. 1974

P.- 58.505

Docket 83-SP



MEMORIA DESCRIPTIVA

429960

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CINCINNATI MILACRON CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en Reading, Estado de Ohio, Estados Unidos de  
América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE PREPARACION DE DICLORURO  
DE DIMETIL-ESTAÑO"

(Clase Internacional CO7F)

11 SEP 1974

P.- 58505  
Dochet 82-SP

La presente invención se refiere a la preparación de dicloruro de dimetil-estaño partiendo de estaño y cloruro de metilo.

5 Se han desarrollado diversos procedimientos catalíticos para la preparación de dicloruro de dimetil-estaño partiendo de estaño metálico y cloruro de metilo. Para obtener rendimientos prácticos los mejores de éstos han requerido catalizadores que contienen yodo (véase la Patente de EE.UU. de Molt 3.519.665 y la Patente Británica de Nitto 1.053.996). Debido a la presencia  
10 del yodo estos catalizadores son caros y es necesario destilar el producto para recuperar el catalizador como un residuo de destilación. Esta destilación consume tiempo y se suma al costo general del procedimiento.

15 Sería deseable desarrollar un procedimiento que empleara un catalizador de bajo costo, desechable, que elimine el requisito de usar yodo (incluyendo compuestos que contienen yodo) y/o la necesidad de destilación para recuperar el catalizador.

20 Se ha encontrado en la actualidad que pueden ser usados catalizadores que no contienen yodo y que puede evitarse la etapa de destilación para recuperar el catalizador, usando ciertos tipos específicos de catalizador y controlando la temperatura y la presión durante la reacción. La patente de Nitto citada, por ejemplo,  
25

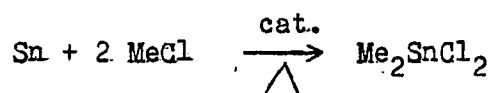


1974

carga la totalidad del cloruro de metilo de una vez, en los Ejemplos 1-4, y opera a una temperatura crítica de 143, 1° C o superior a la misma, a una presión crítica de 65,8 atmósferas o superior a la misma.

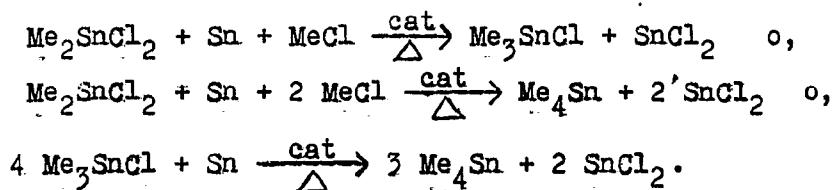
5

La reacción implicada es como sigue:



10

Al mismo tiempo se evitan o se mantienen en un mínimo otras reacciones posibles, tales como las siguientes :



15

En el procedimiento de la invención, se ha encontrado deseable añadir un poco de dicloruro de dimetil-estaño al comienzo de la reacción como medio de reacción y disolvente del cloruro de metilo. Dado que el dicloruro de dimetil-estaño es el producto predominante de la reacción, la cantidad de dicloruro de dimetil-estaño añadida inicialmente no es crítica. Deseablemente se usa al comienzo de la reacción por lo menos dicloruro de dimetil-estaño suficiente para que sea capaz de agitación en el reactor y para cubrir el estaño, lo que habitual-

25



1974

mente es del orden del 15% del volumen del reactor. En lugar de dicloruro de dimetil-estaño pueden usarse como disolvente otros disolventes orgánicos inócuos tales como, por ejemplo, cloruros de amonio cuaternario, éteres orgánicos, por ejemplo éter dibutílico y semejantes, o mezclas de éstos con disolventes hidrocarbonados. No obstante, éstos pueden necesitar separación del producto después de las reacciones y por tanto se prefiere el dicloruro de dimetil-estaño.

10 El cloruro de metilo se añade como gas y normalmente se adiciona hasta que el reactor está lleno con producto, o hasta que no se absorbe más, lo que indica agotamiento del estaño. El producto se bombea después, dejando en el reactor la cantidad que se desee como medio para la reacción siguiente.

15 La reacción se lleva a cabo habitualmente a 0,005 a 0,02 moles de catalizador, aproximadamente, por átomo-gramo de estaño, aun cuando esto puede ser variado.

20 La temperatura, presión y cantidad de catalizador afectan a la reacción. La solubilidad del cloruro de metilo en el medio de reacción aumenta al aumentar la presión. Esto aumenta la velocidad de la reacción tal y como lo hace un aumento de temperatura. Así, en la zona de 170°C a 215°C, con un catalizador de trimetil  
25 amina, la velocidad de reacción se duplica aproximadamen



1974

te por cada 20°C de aumento de temperatura.

Los tres tipos preferidos de catalizador empleados son :

(a) cloruro de tetraalcohol-amonio,  $R_4NCl$ ;

5

(b) tricloroestannito de tetraalcohol-amonio,

$R_4NSnCl_3$ ; y

(c) trialcohol-amina,  $R_3N$ ;

en donde cada grupo alcohol contiene independientemente de 1 a 4 átomos de carbono. El catalizador preferido es trimetilamina, aun cuando la totalidad de los catalizadores (a), (b) y (c) son aproximadamente, igualmente eficaces sobre base molar, a concentraciones bajas.

10

Son ejemplos de catalizadores dentro de los grupos (a), (b) y (c) el cloruro de tetrametil-amonio, cloruro de tetraetil-amonio, cloruro de tetrapropil-amonio, cloruro de tetrabutil-amonio, cloruro de trimetil-etil-amonio, cloruro de metil-tributil-amonio, tricloroestannito de tetrametil-amonio, tricloroestannito de tetraetil-amonio, tricloroestannito de tetrapropil-amonio, tricloroestannito de tetrabutil-amonio, tricloroestannito de metil-tributil-amonio, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilamina, triisopropilamina, y tri-sec-butylamina.

20

Teóricamente, en la reacción ambos catalizadores (a) y (c) se convierten en último lugar en (b)

25



pero se han apreciado ciertas diferencias en la reactividad. Con catalizadores (a) y (b) cuanto más catalizador se emplea más rápida es la reacción. Sin embargo, con el catalizador (c) si se emplea demasiado catalizador la reacción puede pararse completamente.

Si se usa demasiado catalizador (a), (b) o (c), puede haber dificultades para la separación subsiguiente de un producto tal como el bis(isooctil-tioglicolato) de dimetil-estaño, partiendo de una fase acuosa usada para preparar o lavar el producto.

El amoniaco también puede catalizar la reacción pero no es tan buen catalizador como una trietanol-cohil-amina. Además, si se encuentra presente demasiado amoniaco, pueden cambiar las proporciones de cloruro de mono-, di- y trimetil-estaño formados. Así, demasiado amoniaco bajo algunas condiciones, favorece la formación de cloruro de trimetil-estaño, por ejemplo en una cantidad de 40% del producto total, junto con cantidades apreciables de  $\text{SnCl}_2$ . Esto, como es lógico, reduce el rendimiento del dicloruro de dimetil-estaño deseado.

A medida que se usan trozos más pequeños de estaño metálico, la velocidad de reacción aumenta hasta cierto punto. No obstante, no es necesario usar, ordinariamente, estaño finamente dividido, y por debajo de un cierto límite el tamaño de los trozos de estaño es de poca



importancia. En general son satisfactorias virutas de estaño. La única cuestión es con que rapidez puede poner se en solución el cloruro de metilo.

5 El aumento de temperatura no hace descen-  
der la velocidad de reacción como tal, sino que reduce la cantidad de cloruro de metilo que puede hacerse que se disuelva en el medio de reacción si la presión se mantiene constante, y por esta razón no se permite tampoco una temperatura demasiado elevada.

10 A temperaturas de 200 - 230°C no se han apreciado desventajas de ninguna clase usando una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> man. La reacción puede llevarse a cabo incluso a 150°C.

15 La presión puede ser tan baja como 10,5 kg/cm<sup>2</sup> man, pero a esta presión se requiere un aumento de la cantidad de catalizador para mantener una buena velocidad de reacción. A una presión de 4,2 kg/cm<sup>2</sup> man., el consumo de estaño desciende si se mantienen constantes la cantidad de catalizador, tiempo de reacción y presión. La reacción puede tener lugar a presiones muy elevadas pero por razones de orden práctico de la instalación, la presión no debe ser preferentemente superior a 28 kg/cm<sup>2</sup> man , aproximadamente.

20 Se ha encontrado que es deseable una buena  
25 agitación u otros medios de distribuir homogéneamente



11 SEP 1974

el cloruro de metilo en el disolvente, para hacer máxima la velocidad de reacción y evitar la formación de subproductos.

5 La reacción no depende particularmente de la concentración del catalizador. Así pues, usando 0,23 kg de catalizador de trimetilamina y 11,3 kg de dicloruro de dimetil-estaño como disolvente, se obtuvieron 68 kg de producto de dicloruro de dimetil-estaño, mientras que usando la misma cantidad de estaño pero 0,12 kg de  
10 trimetilamina en 34 kg de dicloruro de dimetil-estaño se obtuvieron 91 kg de producto de dicloruro de dimetil-estaño. Deseablemente, la cantidad de catalizador está comprendida entre 0,0025 y 0,05 moles por átomo gramo de estaño que ha de hacerse reaccionar.

15 La cantidad mínima de catalizador no es crítica. Se ha encontrado que es eficaz doscientos gramos de catalizador con respecto a 27 - 29 kg de estaño. Puede usarse una cantidad tan pequeña como 0,02 moles de cloruro de tetrametil-amonio para hacer reaccionar cloruro de metilo con 4 átomos gramo de estaño, para formar  
20 dicloruro de dimetil-estaño, con una velocidad de adición de cloruro de metilo de 0,80 gramos de MeCl/min.

El procedimiento de la presente invención, a diferencia de la patente de Nitto, puede ser llevado  
25 a cabo de modo continuo. Las presiones tan bajas como

11 SET. 1974

4,2 kg/cm<sup>2</sup> man., no permiten la operación continua. De preferencia, la temperatura máxima es el punto de fusión del estaño, es decir, 231,9° C aproximadamente, aun cuando pueden ser usadas temperaturas hasta de unos 250° C, en particular si se proporcionan medios para dispersar el estaño fundido o presentando, por otra parte, una superficie grande.

Como se ha indicado previamente, se emplea de preferencia trimetilamina, ya que teniendo un peso molecular inferior, es eficaz en cantidades absolutas más pequeñas que las alcohol-aminas superiores. No obstante, pueden ser empleados compuestos de la fórmula :



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son alcohol, aralcohol, arilo o hidrógeno, R<sub>4</sub> es alcohol, arilo, aralcohol, hidrógeno o nada, R<sub>5</sub> es X, SnX<sub>3</sub> ó nada y donde X es un halógeno de peso atómico 35 a 80. Si R<sub>4</sub> es nada, entonces R<sub>5</sub> también es nada. Si R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> son todos hidrógeno, entonces R<sub>5</sub> es bromo. Así pues, pueden usarse monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina, dimetiletilamina, tripropilamina, triiso



propilamina, tributilamina, trioctilamina, diamilhexil  
amina, trilaurilamina, bis octadecilamina, tribencilamina,  
anilina, N-metilanilina, N,N-dimetilanilina, toluídina,  
N-metiltoluidina, N,N-dimetiltoluidina, N,N-dietilanilina,  
5 cloruro de tetrametil-amonio, cloruro de trimetil-etil-  
-amonio, bromuro de tetrametil-amonio, cloruro de tetra-  
etil-amonio, bromuro de tetraetil-amonio, cloruro de tri-  
metil-fenil-amonio, cloruro de trimetil-bencil-amonio,  
bromuro de trimetil-bencil-amonio, cloruro de trimetil-  
10 -octadecil-amonio, bromuro de dietil-dibutil-amonio, clo-  
ruro de trimetil-cetil-amonio, tricloroestannito de tetra-  
metil-amonio, tribromoestannito de tetrametil-amonio,  
diclorobromoestannito de tetrametil-amonio, tricloroes-  
tannito de trimetil-etil-amonio, tricloroestannito de  
15 tetraetil-amonio, tribromoestannito de tetrabutyl-amonio,  
tricloroestannito de trimetil-octadecil-amonio, tricloro-  
estannito de trietilbencil-amonio, tricloroestannito de  
trimetil-fenil-amonio, cloruro de tetrabencil-amonio, clo-  
ruro de tetrafenil-amonio, tricloroestannito de tetrafenil-  
20 -amonio, tricloroestannito de tetrabencil-amonio.

También pueden ser preparados catalizado-  
res haciendo reaccionar una amina, cloruro de alcoholo  
con un cloruro (o bromuro) de cualquier metal polivalente,  
o por reacción de un compuesto de amonio cuaternario con  
25 el cloruro (o bromuro) de metal polivalente, por ejemplo,



111 S.E. 1974

cloruro de zinc, cloruro de plomo, cloruro ferroso, cloruro férrico, cloruro cúprico, cloruro cobaltoso, cloruro níqueloso, bromuro de zinc, cloruro de aluminio, tetracloruro de titanio, cloruro de zirconio, dicloruro de estaño, dibromuro de estaño, cloruro de magnesio y cloruro de calcio.

5 Ha de entenderse que el catalizador, como se indica en las reivindicaciones, incluye haluros de amonio cuaternario preparados previamente o in situ con los haluros de metal polivalente enumerados anteriormente.

10 A menos que se indique de otro modo, todas las partes y tantos por ciento son en peso.

EN LOS DIBUJOS :

15 La FIGURA 1 es una gráfica del consumo de cloruro de metilo (eje de abscisas, en gramos/minuto) frente a la cantidad de catalizador de trimetilamina (eje de ordenadas, en moles, con 4 moles de estaño), a temperatura y presión constantes; las condiciones son MeCl a 14 kg/cm<sup>2</sup> man, y 215° C.

20 la FIGURA 2 es una gráfica del consumo de cloruro de metilo (eje de abscisas, en gramos/minuto) a temperatura creciente (eje de ordenadas en °C) y presión constante con una cantidad constante de catalizador de trimetilamina; las condiciones son MeCl a 14 kg/cm<sup>2</sup> man. y 10 g. de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N y

25 la FIGURA 3 es una gráfica del consumo de cloruro de metilo (eje de abscisas en gramos/minuto) a



presión creciente (eje de ordenadas en libras/pulgada<sup>2</sup>  
manométricas; 1 libra/pulgada<sup>2</sup> = 0,07 kg/cm<sup>2</sup>) a tempe-  
ratura constante con una cantidad constante de cataliza-  
dor de trimetilamina. Las condiciones son 208° C y 10 gra-  
5 mos de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N.

El hecho de que la trimetilamina, o el  
cloruro de tetrametil-amonio o el bromuro de tetrametil-  
-amonio proporcionan buenos rendimientos de dicloruro de  
dimetil-estaño es particularmente sorprendente a la vis-  
10 ta de la Patente de EE.UU. de Molt, N° 3.519.665, que  
describe en el Ejemplo 4 que se consume muy poco estaño  
cuando se emplea yoduro de tetrametil-amonio bajo las con-  
diciones de tal Ejemplo.

En la Tabla I que figura a continuación,  
15 con los Ejemplos 1-18, se usaron 475 gramos de estaño y  
150 gramos de dicloruro de dimetil-estaño como disolven-  
te, como sustancia de partida. Se añadió cloruro de meti-  
lo a las velocidades indicadas. En el Ejemplo 15, llevado  
a cabo a 235°C, el estaño estaba fundido y no dispersado.  
20 En el Ejemplo 9, se usaron barras de estaño de 2,5 cm.  
En los otros Ejemplos el estaño se encontraba en forma de  
virutas, excepto en el Ejemplo 18 en que el estaño esta-  
ba en forma de bolas. Se mantuvo la presión añadiendo  
cloruro de metilo a medida que reaccionaba en los Ejemplos.

25



TABLA I

Ejemplo	Catalizador	Gramos	Velocidad de		Presión	Temperatura
			Utilización de MeCl (gramos/minuto)	% de estaño que ha reaccionado		
5	1	Me <sub>3</sub> N	10 (0,169 mol)	3,3	14	200
	2	Me <sub>3</sub> N	10	0	4,2	200
	3	Me <sub>3</sub> N	10	1,2	14	175
	4	Me <sub>3</sub> N	10	2,5	14	190
	5	Me <sub>3</sub> N	5 (0,085 mol)	2,6	14	200
	6	Me <sub>3</sub> N	5	4,0	14	215
	7	Me <sub>3</sub> N	2,5 (0,043 mol)	1,9	14	210
	8	Ninguno		0	14	220
	9	Me <sub>3</sub> N	10	1,4	14	220
	10	Bu <sub>3</sub> N	10 (0,054 mol)	0,9	14	215
15	11	{ Me <sub>3</sub> N { MeI	{ 10 { 1	3,3	14	200
	12	{ Me <sub>3</sub> N { I <sub>2</sub>	{ 10 { 1	3,1	14	200
	13	Et <sub>3</sub> N	5,5 (0,054 mol)	0,9	14	210
	14	Me <sub>3</sub> N	1,0	0,80	14	215
20	15	Me <sub>3</sub> N	1,0	0,50	14	235
	16	Me <sub>4</sub> NCl	2,0 (0,018 mol)	0,80	14	210
	17	Bu <sub>3</sub> NMeSnCl <sub>3</sub>	21,5	1,67	14	215
	18	Me <sub>4</sub> NCl	5,5 (0,05 mol)	1,75	14	210
	19	Me <sub>4</sub> NCl	2,2	1,0	14	60
25	20	Me <sub>4</sub> NI	5,5 (0,027 mol)	1,0	14	200

-12-

TABLA I

Ejemplo	Catalizador	Gramos	Velocidad de Utilización de MeCl (gramos/minuto)	% de es ha reac
5	1	Me <sub>3</sub> N	10 (0,169 mol)	3,3
	2	Me <sub>3</sub> N	10	0
	3	Me <sub>3</sub> N	10	1,2
	4	Me <sub>3</sub> N	10	2,5
	5	Me <sub>3</sub> N	5 (0,085 mol)	2,6
10	6	Me <sub>3</sub> N	5	4,0
	7	Me <sub>3</sub> N	2,5 (0,043 mol)	1,9
	8	Ninguno	Ninguno	0
	9	Me <sub>3</sub> N	10	1,4
15	10	Bu <sub>3</sub> N	10 (0,054 mol)	0,9
	11	{ Me <sub>3</sub> N MeI }	{ 10 } { 1 }	3,3
	12	{ Me <sub>3</sub> N I <sub>2</sub> }	{ 10 } { 1 }	3,1
20	13	Et <sub>3</sub> N	5,5 (0,034 mol)	0,9
	14	Me <sub>3</sub> N	1,0	0,80
	15	Me <sub>3</sub> N	1,0	0,50
	16	Me <sub>4</sub> NCl	2,0 (0,018 mol)	0,80
	17	Bu <sub>3</sub> NMeSnCl <sub>3</sub>	21,5	1,67
25	18	Me <sub>4</sub> NCl	5,5 (0,05 mol)	1,75
	19	Me <sub>4</sub> NCl	2,2	1,0
	20	Me <sub>4</sub> NI	5,5 (0,027 mol)	



Velocidad de utilización de MeCl (gramos/minuto)	% de estaño que ha reaccionado	Presión (kg/cm <sup>2</sup> man.)	Temperatura (°C.)
3,3		14	200
0		4,2	200
1,2		14	175
2,5	100	14	190
2,6		14	200
4,0		14	215
1,9		14	210
0		14	220
1,4		14	220
0,9		14	215
3,3		14	200
3,1		14	200
0,9		14	210
0,80		14	215
0,50		14	235
0,80	100	14	210
1,67	100	14	215
1,75	90	14	210
1,0	70	14	60
		14	200



TABLA I (continuación)

Ejemplo	Catalizador	Gramos	Velocidad de Utilización de MeCl		Presión (kg/cm <sup>2</sup> man.)	Temperatura (° C)
			(gramos/minuto)	% de estaño que ha reaccionado		
21	NH <sub>4</sub> Br	9,8	0,4		14	210
22	Me <sub>4</sub> NgCl	5,5	3,3		28	210
23	Me <sub>3</sub> N	3,0	3,1		28	275
24	Me <sub>2</sub> NH	5,0	1,4		14	210

5

10

15

20

25

1-9-74

- 13 -

TABLA I (continuación)

Ejemplo	Catalizador	Gramos	Velocidad de Utilización de MeCl (gramos/minuto)	% de e: ha rea:
21	NH <sub>4</sub> Br	9,8	0,4	
22	Me <sub>4</sub> NCl	5,5	3,3	
23	Me <sub>3</sub> N	3,0	3,1	
24	Me <sub>2</sub> NH	5,0	1,4	

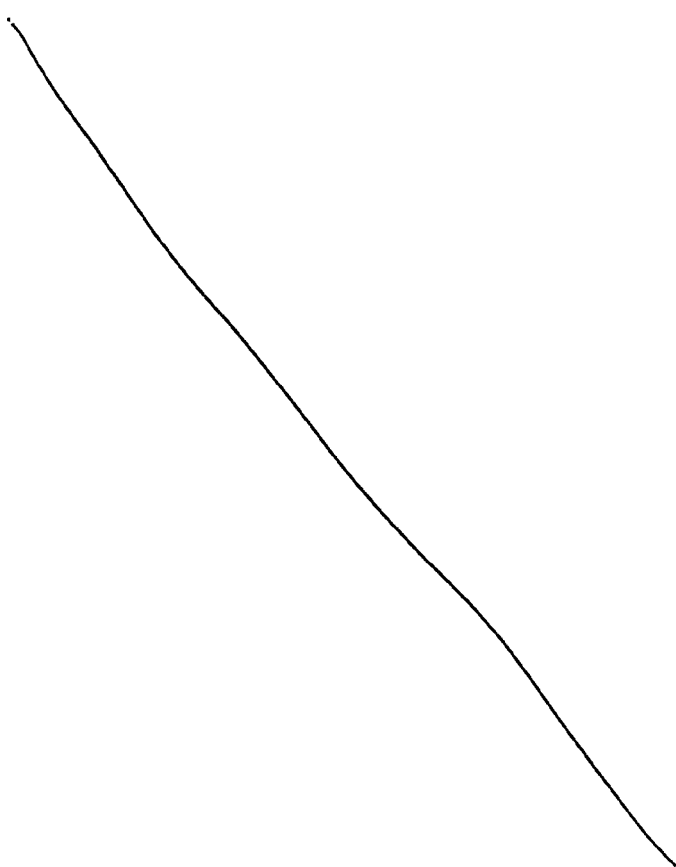
5

10

15

20

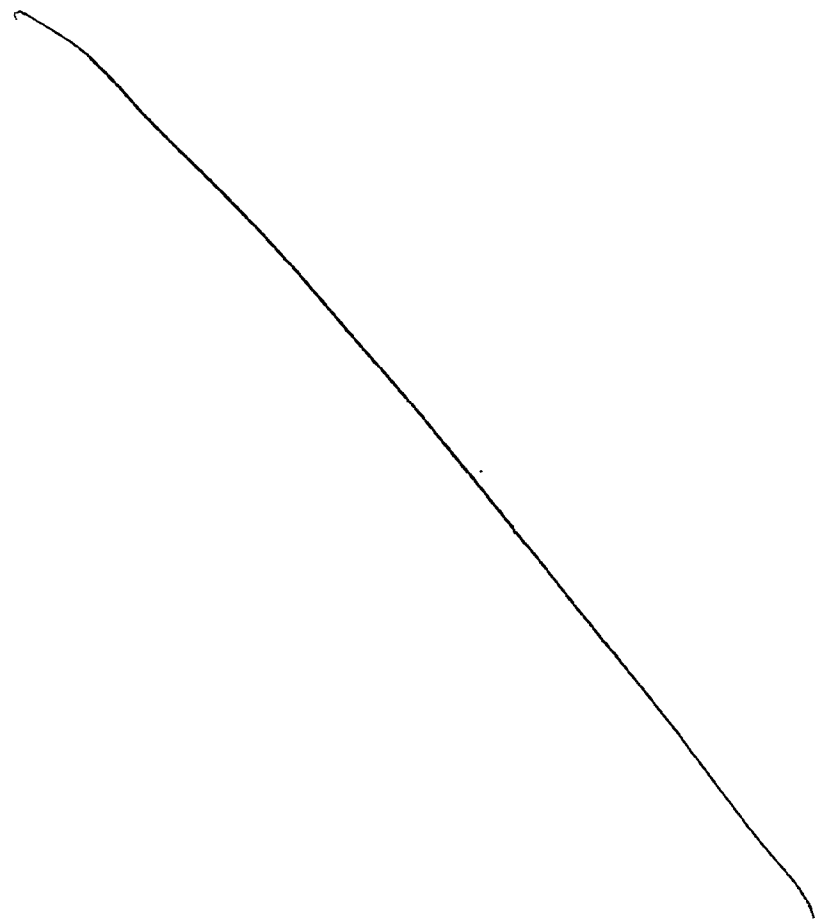
25





ción)

Velocidad de Utilización de MeCl (gramos/minuto)	% de estaño que ha reaccionado	Presión (kg/cm <sup>2</sup> man.)	Temperatura (° C)
0,4		14	210
3,3		28	210
3,1		28	275
1,4		14	210





11 SET

Según la FIGURA 1 puede apreciarse que el consumo de cloruro de metilo muestra un aumento en línea recta con la cantidad (moles gramo) de catalizador de trimetilamina empleado, a una cantidad constante de estaño (4 átomos gramo) y una presión constante (14 kg/cm<sup>2</sup> man.) y una temperatura constante (215°C). Dado que se forma in situ cloruro de tetrametil-amonio, se aplica la misma curva de la línea recta.

Según la FIGURA 2 puede apreciarse que a presión constante (14 kg/cm<sup>2</sup> man.) y cantidad constante de trimetilamina (10 gramos) con 4 átomos gramo de estaño, hay un aumento en la cantidad de cloruro de metilo consumido que es doble para cada aumento de 20°C en el intervalo comprendido entre 170 y 215°C. Esto sería verdad, asimismo, para el cloruro de tetrametil-amonio una vez iniciada la reacción.

Según la FIGURA 3 puede apreciarse que a temperatura constante (208°C) y cantidad constante de trimetilamina (10 gramos) con 4 átomos gramo de estaño hay un aumento en línea recta en el consumo de cloruro de metilo en el intervalo de presión comprendido entre 8,4 y 16,9 kg/cm<sup>2</sup> man. (0,4 gramos/minuto) para cada aumento de presión de 1,4 kg/cm<sup>2</sup> man.

En la Tabla II que figura seguidamente, se determinó la velocidad de utilización del cloruro de



11 SEP 1974

metilo a 215° C, suponiendo que el aumento de 2 veces por cada 20° C que se mostró en la FIGURA 1, era cierto en todos los casos. Las horas, extrapoladas para la reacción completa a 215° C, se determinaron de manera semejante por la cantidad de estaño, y los resultados de conversión obtenidos de este modo para el ejemplo 15, son, necesariamente, hipotéticos, pero ponen de relieve la desventaja de usar estaño fundido, que no ha sido dispersado o dotado, de otro modo, de una área superficial grande.

10

TABLA II

Ejemplo	Velocidad de utilización de Cloruro de Metilo (Gramos/minuto) a 215° C	Horas extrapoladas para Reacción Completa, a 215° C
15	5	4,0
	6	4,2
	7	2,3
	10	0,9
	13	1,1
20	14	0,8
	15	0,25
	20	1,7

Como puede apreciarse de la Tabla I y la FIGURA 2, la ventaja de usar yoduro de tetrametil-amonio

25



41

frente a cloruro de tetrametil-amonio sobre base equimolar, es relativamente pequeña a temperatura y presión elevadas. Así pues, con 0,027 moles de catalizador a 14 kg/cm<sup>2</sup> man. y 215° C con el catalizador de yoduro, la velocidad de consumo del cloruro de metilo es de 1,6 - 1,7 gramos/minuto y con el cloruro de 1,25 gramos/minuto. Con iguales cantidades en peso de catalizador 5,5 gramos, las velocidades de consumo de cloruro de metilo son de 1,6 - 1,7 gramos/minuto para el yoduro y de 2,25 gramos/minuto para el cloruro.

El dicloruro de dimetil-estaño que no se bombea puede ser usado como disolvente para la operación siguiente. Debe recordarse que contiene una cantidad proporcionada del catalizador de cloruro de tetrametil-amonio, por ejemplo, y por tanto la cantidad de catalizador nuevo añadida, puede ser reducida para compensar esto.

#### Ejemplo 25

El reactor se cargó con 474 g de finos de estaño, 125 g de cloruro de metil-tributil-amonio, y se calentó a 14,4 kg/cm<sup>2</sup> man. de presión del cloruro de metilo, a una temperatura de 210° C durante 6 horas. La destilación a presión reducida proporcionó 998 gramos constituidos por 968 gramos de Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>, 18 gramos de MeSnCl<sub>3</sub> y 11 gramos de Me<sub>3</sub>SnCl.



11 SET

Este Ejemplo muestra la preparación de dicloruro de dimetil-estaño sin el uso de dicloruro de dimetil-estaño como disolvente del medio de reacción.

5

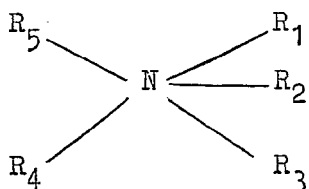
- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento mejorado de preparación de dicloruro de dimetil-estaño por reacción de estaño metálico con cloruro de metilo en presencia de un catalizador, caracterizado porque la mejora comprende llevar a cabo la reacción en presencia de un catalizador que tiene la fórmula:

15



20

en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son alcoholilo de 1 a 18 átomos de carbono, bencilo, fenilo, tolilo o hidrógeno, R<sub>4</sub> es

25

7-9-74

11 SEP 1974

5 alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, bencilo, fenilo, tolilo, hidrógeno o nada,  $R_5$  es X ó  $-SnX_3$  cuando  $R_4$  es alcoholo, fenilo, tolilo, bencilo o hidrógeno y  $R_5$  es nada cuando  $R_4$  es nada, con la condición de que cuando  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  son todos hidrógeno, entonces X debe ser Br, y X es un halógeno de peso atómico 35 a 80, a una temperatura de  $150^\circ C$  a  $300^\circ C$ , a una presión de 4,2 a  $28 \text{ kg/cm}^2$  man., estando presente un disolvente para el cloruro de metilo al comienzo de la reacción.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que X es cloro.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se usan, por lo menos, 0,0025 moles gramo de catalizador por átomo gramo de estaño;

15 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, llevado a cabo a una temperatura de  $150^\circ C$  a  $230^\circ C$ , y una presión de  $10,5 \text{ kg/cm}^2$  man., por lo menos.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que  $R_4$  y  $R_5$  son nada.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que  $R_4$  es alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, fenilo, tolilo, o bencilo, y  $R_5$  es X.

25 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que  $R_4$  es alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, fenilo, tolilo o bencilo, y  $R_5$  es  $SnX_3$ .

111 SEP 1974

8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son metilo, y R<sub>4</sub> es metilo o nada.

5 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que R<sub>4</sub> es metilo y R<sub>5</sub> es cloro.

10<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que R<sub>4</sub> es metilo y R<sub>5</sub> es -SnCl<sub>3</sub>.

11<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son nada.

10 12<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 11<sup>a</sup>, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 150<sup>o</sup> C a 230<sup>o</sup> C, a una presión de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> man., por lo menos.

15 13<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 12<sup>a</sup>, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 190<sup>o</sup> C a 220<sup>o</sup> C, a una presión de 12,7 a 15,5 kg/cm<sup>2</sup> man.

20 14<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 13<sup>a</sup>, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200<sup>o</sup> C a 215<sup>o</sup> C, y una presión de 14 kg/cm<sup>2</sup> man.

15<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 150<sup>o</sup> C a 230<sup>o</sup> C, a una presión de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> man., por lo menos.

25 16<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindi-



11 SEP 1974

cación 15ª, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 190°C a 220°C a una presión de 12,0 a 15,5 kg/cm<sup>2</sup> man.

5 17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la temperatura está comprendida desde 150°C hasta justamente por debajo del punto de fusión del estaño.

10 18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el disolvente es dicloruro de dimetil-estaño.

19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consta de dicloruro de dimetil-estaño, cloruros de amonio cuaternario y éteres.

15 20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que la cantidad de catalizador está comprendida entre 0,005 y 0,02 moles-gramo por átomo-gramo de estaño.

20 21ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, llevado a cabo de forma continua, a una presión de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> man., por lo menos.

22ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicho catalizador es el único catalizador.

25 23ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son todos alcoholo

11 SET. 1974



de 1 a 4 átomos de carbono.

24ª.- Un procedimiento según la reivindicación 23ª, en el que  $R_5$  es  $SnX_3$ .

5 25ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se carga cloruro de metilo a una velocidad controlada para mantener la presión entre 4,2 y 28  $kg/cm^2$  man.

26ª.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE PREPARACION DE DICLORURO DE DIMETIL-ESTAÑO.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

11 SET. 1974

P.A.

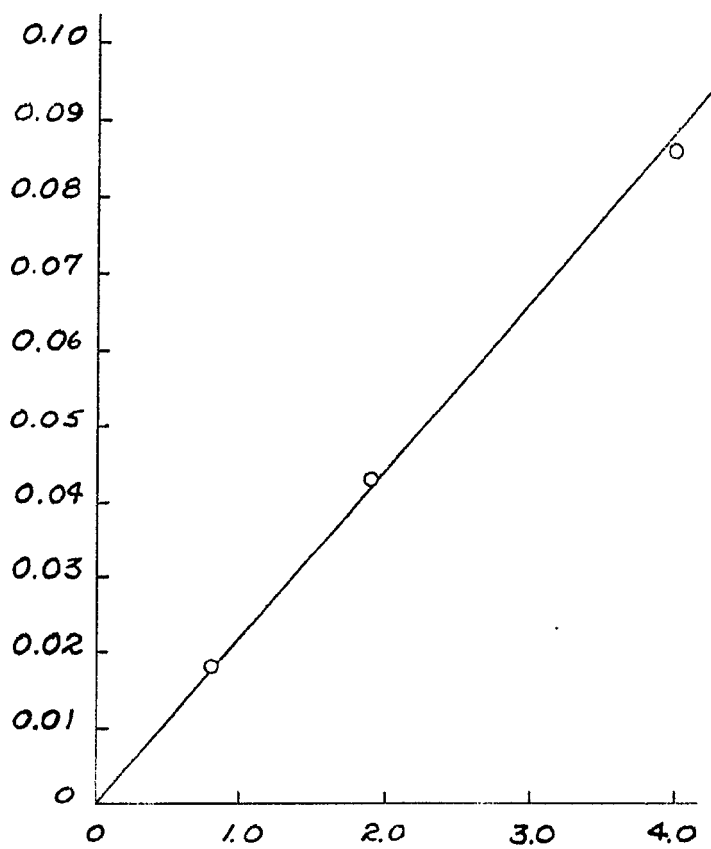
Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

7-9-74

- 21 -

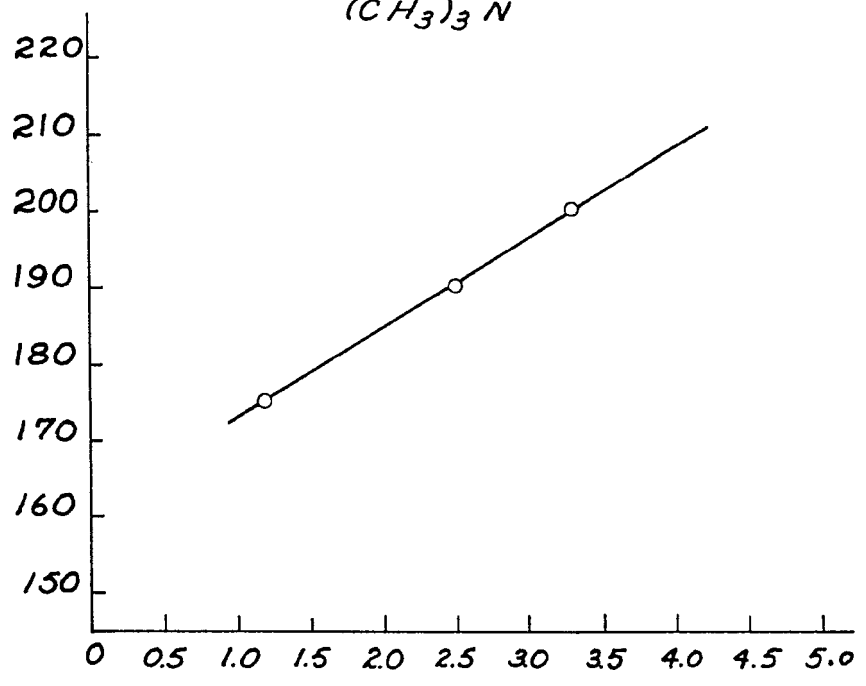
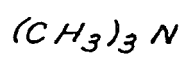
73

*Fig. 1.*



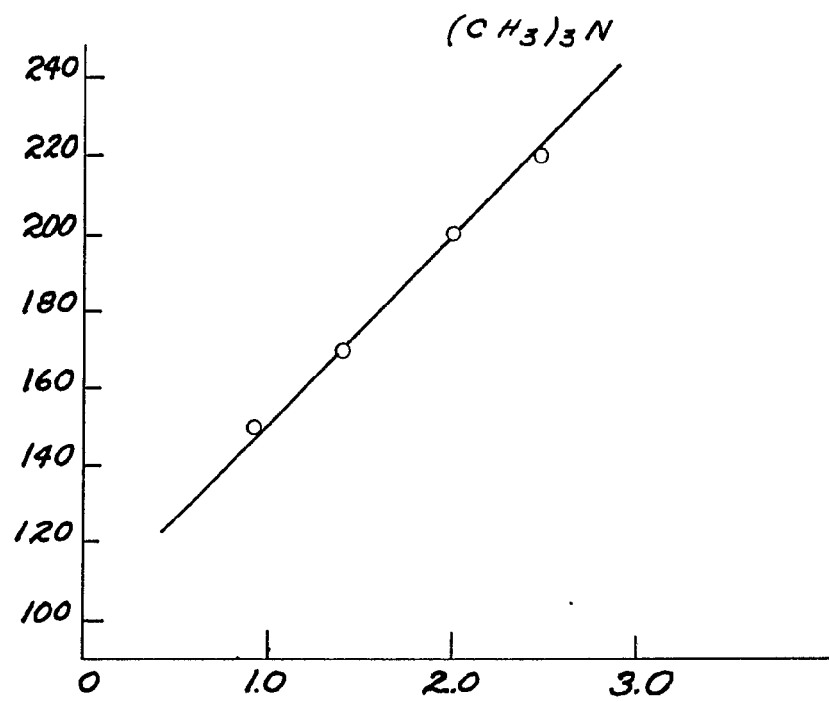
Alberto de Elzaburu  
por Poder

*Fig. 2.*



*[Handwritten signature]*

*Fig. 3.*



ANONIMO DE LINDERO  
PER P. 1948  
*[Signature]*