

433740

CONCEDIDA

P.- 59.273

Docket

101-104-SP

18 OCT. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CINCINNATI MILACRON CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

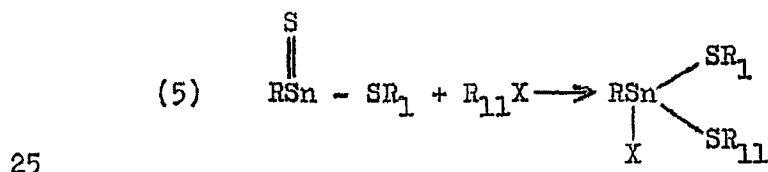
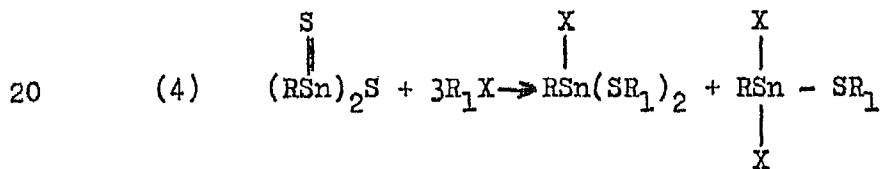
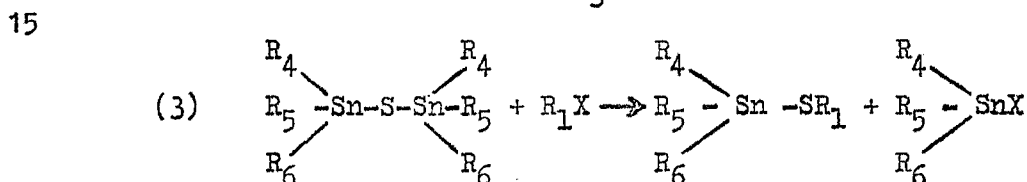
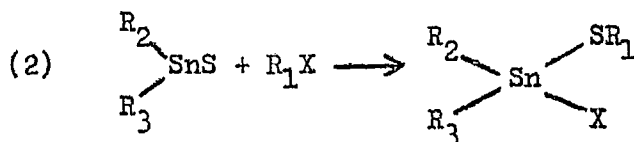
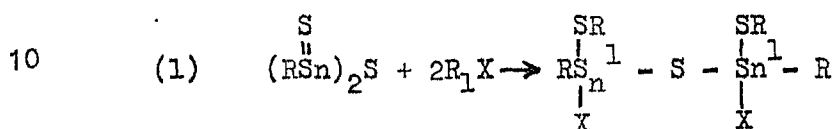
Ent. Cl. COF//CO8K

establecida en Reading, Ohio, Estados Unidos de

América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MERCAPTIDA
DE HALURO DE ORGANOESTAÑO O UNA MEZCLA DE HALURO
DE ORGANOESTAÑO Y MERCAPTIDA DE ORGANOESTAÑO"

La presente invención está orientada a un nuevo método de preparación de mercaptidas de organoestaño. Está basada en la reacción de los sulfuros de organoestaño con haluros orgánicos activos en presencia de disolventes apró-
 5 tidos específicos o, más preferiblemente, en presencia de agua. Preferiblemente, se utilizan sulfuros de organoestaño húmedos recientemente preparados. Las reacciones implicadas son como sigue:



en las que:

R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 y R son alcoholilo, usualmente de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholilo, usualmente de 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, alquenilo, usualmente de 2 a 20 o más frecuentemente de 3 a 18 átomos de carbono, ari-
5 lo, usualmente fenilo o alcoholil-fenilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcoholilo, o aralcoholilo, usualmente de 7 átomos de carbono (R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 y R son preferiblemente metilo);

10

R es $\left(\text{CH} \right)_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OR}_7$, $\left(\text{CH} \right)_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_{12}$, bencilo, $\text{CH}_2 =$

R_{14}

$\text{C} - \text{CH}_2 -$, donde R_{14} es hidrógeno o metilo;

R_{11} se define como R_1 ;

15

R_7 es alcoholilo, usualmente de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholilo que tiene usualmente de 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, alquenilo, usualmente de 2 a 20 átomos de carbono, más corrientemente de 3 a 18 átomos de carbono, o aralcoholilo, usualmente de 7 átomos de carbono;

20

R_{12} es alcoholilo, usualmente de 1 a 19 átomos de carbono, o alquenilo, usualmente de 2 a 17 átomos de carbono;

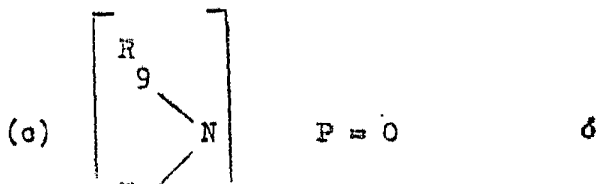
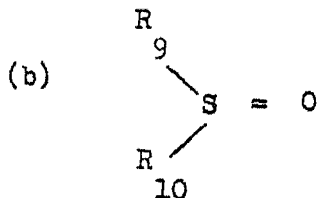
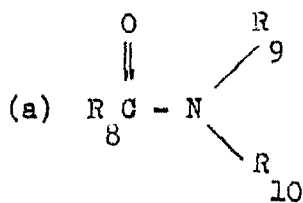
X es un halógeno de peso atómico 35 a 80, esto es, cloro o bromo;

n es un número entero que puede ser 1 ó 2; y

25

m es un número entero que puede ser 2 ó 3.

Quando se emplean disolventes apróticos como catalizadores, dichos disolventes son:



20

(a) N-metil-2-pirrolidona,

en cuyas fórmulas R_8 es hidrógeno o metilo y R_9 y R_{10} son metilo o etilo. El catalizador disolvente aprótico preferido es dimetil-formamida. La cantidad de disolvente aprótico (cuando se emplea) puede variar, por ejemplo, desde 0,1 a 10 moles por mol de sulfuro de organoestaño, preferiblemente-

25

ta de 0,8 a 8 moles por mol del sulfuro de organoestaño.

Es crítica la utilización del catalizador o de agua, dado que en ausencia del catalizador o de agua predominan las reacciones de degradación y se forma poco o nada de producto.

5

Como catalizadores de disolvente apróximo se pueden utilizar, por ejemplo, dimetil-formamida, dimetil-acetamida, dietil-formamida, dietil-acetamida, sulfóxido de dimetilo, sulfóxido de dietilo, óxido de tris(dimetilamino)fosfina, óxido de tris(dietilamino)fosfina y N-metil-2-pirrolidona.

10

Se ha encontrado ulteriormente que los sulfuros de organoestaño humedecidos con agua, preferiblemente los sulfuros de organoestaño húmedos recientemente preparados, son mucho más reactivos que los sulfuros de organoestaño secos y reaccionarán con cloroacetato de isoocitilo u otros haluros orgánicos activos en ausencia de catalizadores tales como dimetilformamida o los otros arriba indicados. Más preferiblemente, se emplea una suspensión de sulfuro de organoestaño en agua.

15

Los sulfuros de organoestaño se preparan usualmente haciendo reaccionar Na_2S acuoso con cloruros de organoestaño. Los sulfuros de organoestaño insolubles precipitan y se separan por filtración. La humedad se elimina de los sulfuros húmedos por calentamiento a temperaturas elevadas. Durante la operación de secado, es posible que los sulfuros

20

25

polímeros se polimericen más y, de este modo, se hagan menos reactivos. Para estos sulfuros secados y menos reactivos, se requiere un catalizador, p. ej., dimetilformamida, con el fin de efectuar la reacción con los haluros orgánicos activos.

Inesperadamente, por contraste, los sulfuros de organoestano húmedos recientemente preparados reaccionan con facilidad en ausencia de un catalizador.

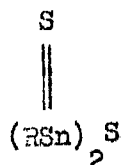
Como compuestos de la fórmula $R \overset{l}{X} \text{ ó } R \overset{ll}{X}$, se pueden utilizar en la presente invención: cloroacetato de metilo, bromoacetato de metilo, cloroacetato de etilo, cloroacetato de propilo, bromoacetato de propilo, cloroacetato de butilo, bromoacetato de butilo, cloroacetato de hexilo, bromoacetato de hexilo, cloroacetato de octilo, bromoacetato de octilo, cloroacetato de isooctilo, bromoacetato de isooctilo, cloroacetato de 2-etilhexilo, bromoacetato de 2-etilhexilo, cloroacetato de isodecilo, bromoacetato de isodecilo, cloroacetato de decilo, bromoacetato de decilo, cloroacetato de dodecilo, bromoacetato de dodecilo, cloroacetato de hexadecilo, bromoacetato de hexadecilo, cloroacetato de octadecilo, bromoacetato de octadecilo, cloroacetato de eicosanilo, bromoacetato de eicosanilo, cloroacetato de ciclopentilo, bromoacetato de ciclopentilo, cloroacetato de ciclohexilo, bromoacetato de ciclohexilo, cloroacetato de bencilo, bromoacetato de bencilo, cloroacetato de vinilo, bromoacetato de vinilo, clo-

roacetato de alilo, bromoacetato de alilo, cloroacetato de
metalilo, bromoacetato de metalilo, cloroacetato de crotilo,
bromoacetato de crotilo, octoato de 3-bromopropilo, pelargonato
de 2-bromoetilo, acetato de 3-bromopropilo, estearato de
5 3-bromopropilo, linoleato de 2-cloroetilo, linolenoleato de
2-cloroetilo, cloroacetato de oleilo, bromoacetato de oleilo,
acetato de 2-cloroetilo, acetato de 2-bromoetilo, propionato
de 2-cloroetilo, propionato de 2-bromoetilo, butirato de 2-
cloroetilo, butirato de 2-bromoetilo, valerato de 2-cloroeti-
10 lo, valerato de 2-bromoetilo, pivalato de 2-cloroetilo, piva-
lato de 2-bromoetilo, caproato de 2-cloroetilo, caproato de
2-bromoetilo, octoato de 2-cloroetilo, octoato de 2-bromoeti-
lo, decanoato de 2-cloroetilo, decanoato de 2-bromoetilo,
laurato de 2-cloroetilo, laurato de 2-bromoetilo, palmitato
15 de 2-cloroetilo, palmitato de 2-bromoetilo, estearato de
2-cloroetilo, estearato de 2-bromoetilo, eicosanato de 2-clo-
roetilo, eicosanato de 2-bromoetilo, acrilato de 2-cloroetilo,
acrilato de 2-bromoetilo, metacrilato de 2-cloroetilo, metacri-
lato de 2-bromoetilo, crotonato de 2-cloroetilo, crotonato
20 de 2-bromoetilo, oleato de 2-cloroetilo, oleato de 2-bromo-
etilo, cloruro de alilo, bromuro de alilo, cloruro de metalilo,
bromuro de metalilo, cloruro de bencilo, bromuro de
bencilo, 2-cloropropionato de metilo, 2-bromopropionato de
metilo, 3-cloropropionato de metilo, 3-bromopropionato de
25 metilo, 2-cloropropionato de etilo, 2-bromopropionato de etilo,

3-cloropropionato de etilo, 3-bromopropionato de etilo, 2-cloropropionato de propilo, 3-bromopropionato de propilo, 2-bromopropionato de butilo, 3-cloropropionato de butilo, 2-cloropropionato de octilo, 3-cloropropionato de octilo, 2-bromopropionato de octilo, 3-bromopropionato de octilo, 2-cloropropionato de isooctilo, 2-bromopropionato de isooctilo, 3-bromopropionato de isooctilo, 2-cloropropionato de isodecilo, 2-bromopropionato de isodecilo, 3-cloropropionato de isodecilo, 3-bromopropionato de n-decilo, 2-cloropropionato de dodecilo, 3-cloropropionato de tetradecilo, 2-cloropropionato de hexadecilo, 3-cloropropionato de hexadecilo, 2-cloropropionato de hexadecilo, 3-cloropropionato de hexadecilo, 2-cloropropionato de octadecilo, 3-cloropropionato de octadecilo, 2-bromopropionato de octadecilo, 3-bromopropionato de octadecilo, 3-cloropropionato de 2-etilhexilo, 2-cloropropionato de 2-etilhexilo, 3-cloropropionato de eicosanilo, 2-cloropropionato de ciclohexilo, 3-bromopropionato de ciclohexilo, 3-cloropropionato de ciclohexilo, 2-cloropropionato de bencilo, 3-cloropropionato de bencilo, 2-bromopropionato de bencilo, 2-cloropropionato de vinilo, 3-bromopropionato de vinilo, 2-cloropropionato de alilo, 3-cloropropionato de alilo, 2-bromopropionato de alilo, 3-bromopropionato de alilo, 3-cloropropionato de metalilo, 2-cloropropionato de crotilo, 2-cloropropionato de olefio, 3-cloropropionato de olefio, 2-bromopropionato de olefio, y 3-bromopropionato de olefio.

Ejemplos de materiales de partida de la fórmula:

5



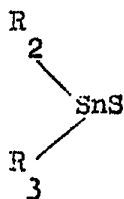
10

son sulfuro de monometilestano, sulfuro de monoetilestano, sulfuro de monobutilestano, sulfuro de monooctilestano, sulfuro de monododecilestano, sulfuro de monooctadecilestano, sulfuro de monoicosanilestano, sulfuro de monociclohexilestano, sulfuro de monociclopentilestano, sulfuro de monovinilestano, sulfuro de mono-2-etilhexilestano, sulfuro de monoalilestano, sulfuro de monometalilestano, sulfuro de monooleilestano, sulfuro de monofenilestano, sulfuro de mono-p-tolilestano, sulfuro de mono-p-butylfenilestano, y sulfuro de monobencilestano.

15

Ejemplos de materiales de partida con la fórmula:

20

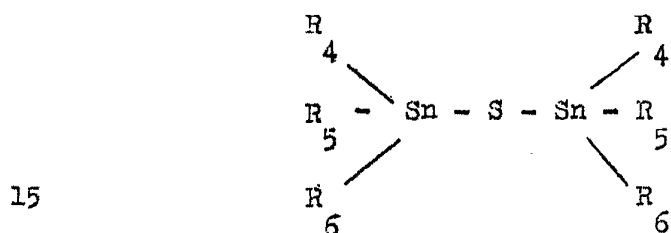


25

son sulfuro de dimetilestano, sulfuro de dietilestano, sulfuro de metil-butilestano, sulfuro de dipropilestano, sulfuro de dibutilestano, sulfuro de dihexilestano, sulfuro de dioc-

5 tilestaño, sulfuro de di-2-etilhexilestaño, sulfuro de diiso-
 octilestaño, sulfuro de bis(dodecilestaño), sulfuro de bis(oc-
 tadecilestaño), sulfuro de bis(eicosanilestaño), sulfuro de
 bis(ciclohexilestaño), sulfuro de divinilestaño, sulfuro de
 dialilestaño, sulfuro de dimetalilestaño, sulfuro de dicro-
 tilestaño, sulfuro de diolefilestaño, sulfuro de difenilestaño,
 sulfuro de mono-metil-monofenilestaño, sulfuro de di-p-tolil-
 estaño, sulfuro de di-p-butylfenilestaño, y sulfuro de diben-
 cilestaño.

10 Ejemplos de materiales de partida de la fórmula:



20 son: sulfuro de bis(trimetilestaño), sulfuro de bis(trietil-
 estaño), sulfuro de bis-(tributylestaño), sulfuro de bis(trioct-
 tilestaño), sulfuro de bis(trioctadecilestaño), sulfuro de
 bis(trivinilestaño), sulfuro de bis(trialilestaño), sulfuro
 de bis(trimetalilestaño), sulfuro de bis(triolefilestaño),
 sulfuro de bis(trifenilestaño), sulfuro de bis(tri-p-toliles-
 taño), y sulfuro de bis(tribencilestaño).

25 Muchos de los productos preparados en la presente

invención de la anterior. Ver, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. 2.159.596, describe algunos de los compuestos que no contienen grupo preparados por la reacción (1). Brecker, en la Patente de los EE.UU. 3.565.911, muestra muchos compuestos que se pueden preparar a partir de los compuestos obtenidos por la reacción (1). Hoye, en la Patente de los EE.UU. 3.542.822 describe muchos compuestos preparados por la reacción (1) al igual que la Patente Británica similar 1.117.652. Ver, en la Patente de los EE.UU. 3.665.025 y en la Patente Británica 297.550, describe algunos de los compuestos preparados por la reacción (4) como compuestos algo similares a los preparados en la reacción (1).

Las mercaptidas de organostañio preparadas por las reacciones (1), (2), (3) y (4), son útiles para los mismos fines indicados por Lustner, Brecker en la Patente de los EE.UU. 3.542.831, Ver, en la Patente de los EE.UU. 3.630.992. Ver, en las Patentes Británicas 1.117.652, y 297.550 dichos compuestos son particularmente útiles no sólo como estabilizadores, sino también como compuestos intermedios para la fabricación de estabilizadores para resinas de poli(ésteres de alifáticos) por sustitución del átomo o átomos de halógeno con grupos carboxilo, mercaptilo, o éster-mercaptilo; así como también merced a que las mercaptidas de organostañio preparadas a partir de mercaptanos y ácidos o derivados de organostañio

Los estabilizadores de mercurio de organoestafio
preparados en las reacciones (1), (2) y (3) de la presente
invención pueden utilizarse con resinas de vinilo y de vini-
lideno que contienen halógenos en las que el halógeno está
5 unido directamente a los átomos de carbono. Preferiblemente,
la resina es una resina de haluro de vinilo, más preferible-
mente, una resina de cloruro de vinilo. Usualmente, la resina
de cloruro de vinilo está fabricada a partir de monómeros
constituidos por cloruro de vinilo exclusivamente o por una
10 mezcla de monómeros que comprenden como mínimo 70% en peso
de cloruro de vinilo. Cuando se estabilizan los copolímeros
de cloruro de vinilo, preferiblemente el copolímero de clo-
ruro de vinilo con un compuesto etilénicamente insaturado co-
polimerizable con el o los mismos contiene al menos 10% de
15 cloruro de vinilo polimerizado.

En calidad de resina de halógeno se pueden emplear
polietileno clorado que tiene de 4 a 75%, p.ej., 27% de clo-
ro en peso, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno),
poli(bromuro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluo-
20 ruro de vinilideno), copolímeros de cloruro de vinilo con 1
a 90%, preferiblemente de 1 a 30% de un material copolime-
rizable etilénicamente insaturado tal como acetato de vinilo,
butirato de vinilo, benzato de vinilo, cloruro de vinilideno,
fumarato de dietilo, maleato de dietilo, otros fumaratos y
25 maleatos de alcohol, copienato de vinilo, acrilato de metilo,

acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo y otros acrilatos de alcoholilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y otros metacrilatos de alcoholilo, alila-cloroacrilato de metilo, estireno, tricloroetileno, éteres vinílicos tales como éter vinil-etílico, éter vinil-cloroetilico y éter vinil fenílico, vinil-cetonas tales como vinil-etil-cetona y vinil-fenil-cetona, 1-fluoro-2-cloroetileno, acrilonitrilo, cloroacilonitrilo, diacetato de alilideno y diacetato de cloroalilideno. Los copolímeros típicos incluyen 10 cloruro de vinilo-acetato de vinilo (96:4, vendido comercialmente como MNW), un cloruro de vinilo-acetato de vinilo (87:13), cloruro de vinilo-acetato de vinilo-anhídrido maleico (86:13:1), cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno (95:5), cloruro de vinilo-fumarcato de dietilo (95:5), cloruro de vinilo-tricloroetileno (45:5), y cloruro de vinilo-acrilato de 15 2-etilhexilo (80:20).

Los estabilizadores de la presente invención se pueden incorporar a la resina por moliendo en un molino mezclador apropiado o por cualquier de los restantes métodos bien conocidos que proporcionan una distribución uniforme 20 en la totalidad de la composición de resina. Así, el moliendo se puede llevar a cabo por molienda en molinos de rodillos a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C.

Además de los nuevos estabilizadores se pueden incorporar también a la resina estabilizadores convencionales tales como 25

plastificantes, pigmentos, cargas, tintes, agentes de absorción de la luz ultravioleta, agentes de densificación y análogos.

5 Si se emplea un plastificante, éste se utilizará en una cantidad convencional, p.ej., de 30 a 150 partes por cada 100 partes de resina. Los plastificantes típicos son ftalato de di-2-etilhexilo, sebacato de dimetilo, sebacato de dioctilo, y fosfato de tricresilo.

10 Los estabilizadores que contienen estaño se utilizan normalmente en una cantidad comprendida entre 0,01 y 0,1% en peso referida a la resina, y más preferiblemente se utiliza entre 0,1 y 5% del compuesto de estaño, en peso, referido a la resina. Los productos de mercaptido de organoestaño de las reacciones (1), (2) y (3) son líquidos claros y movi-
15 bles que son solubles en hidrocarburos y en disolventes polares tales como el benceno, tolueno, acetona, y acetato de etilo. Los sulfuros de mono- y di-organoestaño utilizados como materiales de partida en las reacciones (1) y (2) son sólidos por lo general de punto de fusión elevado, y son insolubles
20 en los productos de la reacción y en la mayoría de los disolventes que disuelven los productos de la reacción. Es evidente, por consiguiente, que los productos de la reacción no son meras soluciones de los sulfuros de organoestaño.

25 Combinaciones específicas de sulfuros de organoestaño y compuestos R₂X en relación a las indicadas en los ejemplos de operación, y mencionadas como il ¹estratificación solamiente y

no como limitantes, se dan a continuación. Los números indican el número de moles de catalizador (y en la reacción 1, también los moles de otras sustancias reaccionantes) por mol de sulfuro de la partida.

5

Reacción (1)

1. Sulfuro de monoetilestaño + 1 cloroacetato de metilo
2. Sulfuro de monooctilestaño + 1 bromoacetato de metilo
3. Sulfuro de monooctadecilestaño + 2 cloroacetato de dodecilo
- 10 4. Sulfuro de monobencilestaño + 2 cloroacetato de butilo
5. Sulfuro de monofenilestaño + 2 cloroacetato de ciclohexilo
6. Sulfuro de monoalilestaño + 2 cloroacetato de bencilo
7. Sulfuro de monometilestaño + 2 estearato de 2-cloroetilo
- 15 8. Sulfuro de monobutilestaño + 2 oleato de 2-cloroetilo
9. Sulfuro de monociclohexilestaño + 2 acetato de 2-cloroetilo
10. Sulfuro de monometilestaño + 2 metacriato de 2-cloroetilo
11. Sulfuro de monometilestaño + 2 3-cloropropionato de dodecilo
- 20 12. Sulfuro de monobutilestaño + 2 cloruro de alilo.

Reacción (2)

13. Sulfuro de dietilestaño + cloroacetato de etilo
14. Sulfuro de dibencilestaño + bromoacetato de propilo
15. Sulfuro de dietilestaño + cloroacetato de decilo
- 25 16. Sulfuro de dibutilestaño + cloroacetato de sec-butilo
17. Sulfuro de di-*n*-alilestaño + bromoacetato de ciclohexilo

- 18. Sulfuro de dioleilestaño + cloroacetato de feniletilo
- 19. Sulfuro de dimetilestaño + palmitato de 2-cloroetilo
- 20. Sulfuro de dibutilestaño + crotonato de 2-bromoetilo
- 21. Sulfuro de dicitoclohexilestaño + pivalato de 2-cloroetilo
- 5 22. Sulfuro de dimetilestaño + acrilato de 2-cloroetilo
- 23. Sulfuro de dimetilestaño + 3-bromopropionato de isooctilo
- 24. Sulfuro de dibutilestaño + bromuro de metililo.

Rección (3)

- 10 25. Sulfuro de bis(trietilestaño) + cloroacetato de isopropilo
- 26. Sulfuro de bis(tribencilestaño) + cloroacetato de n-etilhexilo
- 27. Sulfuro de bis(tributilestaño) + bromoacetato de n-hexilo
- 15 28. Sulfuro de bis(tributilestaño) + cloroacetato de n-hexilo
- 29. Sulfuro de bis(tripenilestaño) + cloroacetato de isooctilo
- 30. Sulfuro de bis(trialililistaño) + cloroacetato de benzilo
- 31. Sulfuro de bis(triaetilistaño) + eicosato de 2-cloroetilo
- 32. Sulfuro de bis(tributilistaño) + metacrilato de bromoetilo
- 20 33. Sulfuro de bis(tricitoclohexilistaño) + mristato de 2-cloroetilo
- 34. Sulfuro de bis(triaetilistaño) + oleato de 2-bromoetilo
- 35. Sulfuro de bis(triaetilistaño) + 3-cloropropionato de dodecilo
- 25 36. Sulfuro de bis(tributilistaño) + cloruro de alilo.

Reacción (4)

37. Sulfuro de monometilestano + 3 cloroacetato de metilo
38. Sulfuro de monoctilestano + 3 bromoacetato de metilo
39. Sulfuro de monoctadecilestano + 3 cloroacetato de iso-
5 decilo
40. Sulfuro de monobencilestano + 3 cloroacetato de butilo
41. Sulfuro de monofenilestano + 3 cloroacetato de ciclohexilo
42. Sulfuro de monoalilestano + 3 cloroacetato de bencilo
43. Sulfuro de monometilestano + 3 estearato de 2-cloroetilo
10 44. Sulfuro de monocutilestano + 3 oleato de 2-cloroetilo
45. Sulfuro de monociclohexilestano + 3 butirato de 2-cloro-
 tilo
46. Sulfuro de monometilestano + 3 metacrilato de 2-cloroetilo
47. Sulfuro de monometilestano + 3 3-cloropropionato de hexilo
15 48. Sulfuro de monobutylestano + 3 bromuro de alilo

La temperatura no es crítica, pero usualmente se em-
plea calentamiento, preferiblemente a una temperatura compren-
dida entre 130 y 155°C. La temperatura es usualmente al me-
20 nos de 90°C, y puede ser tan alta como 200°C, por ejemplo.

A no ser que se indique otra cosa, todas las partes
y los porcentajes se expresan en peso.

La carencia de reacción por un sulfuro seco sin el
empleo de un disolvente aprótico se muestra en el Ejemplo 1.

25

EJEMPLO 1:

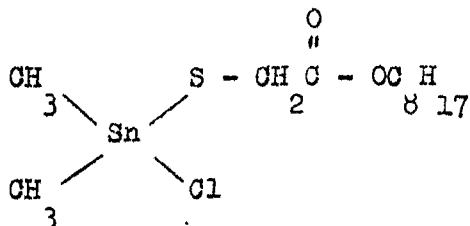
Se mezcló una décima de mol de sulfuro de dimetilestaño seco con una décima de mol de cloroacetato de isooctilo y se calentó en atmósfera de nitrógeno. A 90°C, la disolución del sulfuro de dimetilestaño sólido fue completa y se obtuvo como resultado un líquido transparente y casi incoloro. Después de un período de reacción de 2 horas a una temperatura comprendida entre 135 y 145°C, se enfrió la mezcla de reacción. A 90°C, comenzó la precipitación del sulfuro de dimetilestaño que no había reaccionado. La precipitación se completó por enfriamiento a 20°C. El sulfuro de dimetilestaño que no había reaccionado se separó por filtración y se liberó de cloroacetato de isooctilo por lavado con heptano. Se recuperó inalterado el 97% del sulfuro de dimetilestaño de partida.

La reactividad de los sulfuros húmedos recientemente preparados se demuestra por los ejemplos que siguen:

EJEMPLO 2:

A 0,4 M de Na_2S en 100 g de agua se añadieron 0,4 M de Me_2SnCl_2 acuoso (al 50% en agua) durante un período de 30 minutos a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C. La suspensión resultante de Me_2SnS se calentó a 90°C y se mezcló luego con 0,4 M de cloroacetato de isooctilo. Después de calentar a 95-105°C durante 15 minutos, se formaron dos capas transparentes. La capa orgánica inferior se separó y se hizo

reaccionar durante 2 horas a 135-140°C en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a 25°C se filtró la mezola de reacción para separar las trazas de sal arrastradas del sulfuro húmedo. El producto es soluble en benceno en todas proporciones, y se cree que tiene la estructura siguiente:



Rendimiento= 151 gramos (155 calculado)

Cl = 9,0% (calculado, 9,16%)

S = 8,3% (calculado, 8,26%)

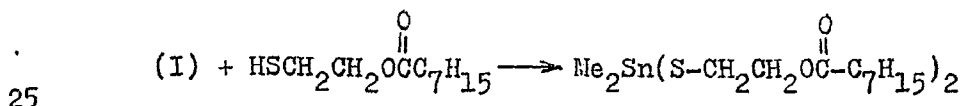
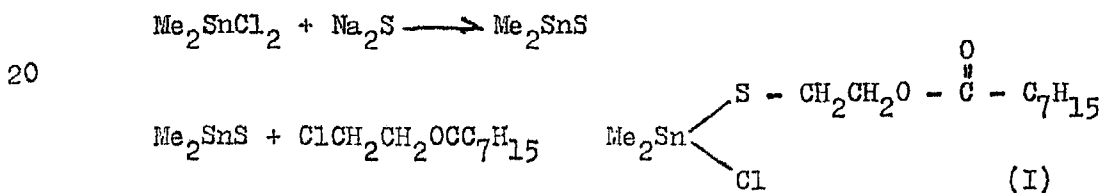
Dos décimas de mol del producto arriba indicado se hicieron reaccionar con 0,2 M de tioglicolato de isooctilo y 0,2 M de amoníaco acuoso para formar bis(isooctiltioglicolato) de dimetilestano con un rendimiento satisfactorio. Este compuesto se ensayó como estabilizador para PCV y se comparó con bis(isooctiltioglicolato) de dimetilestano preparado de la manera convencional a partir de dicloruro de dimetilestano y tioglicolato de isooctilo. Ambos compuestos se comportaron de modo igualmente satisfactorio.

EJEMPLO 3:

A 0,2 M (moles) de Na S en 50 g de agua se añadieron

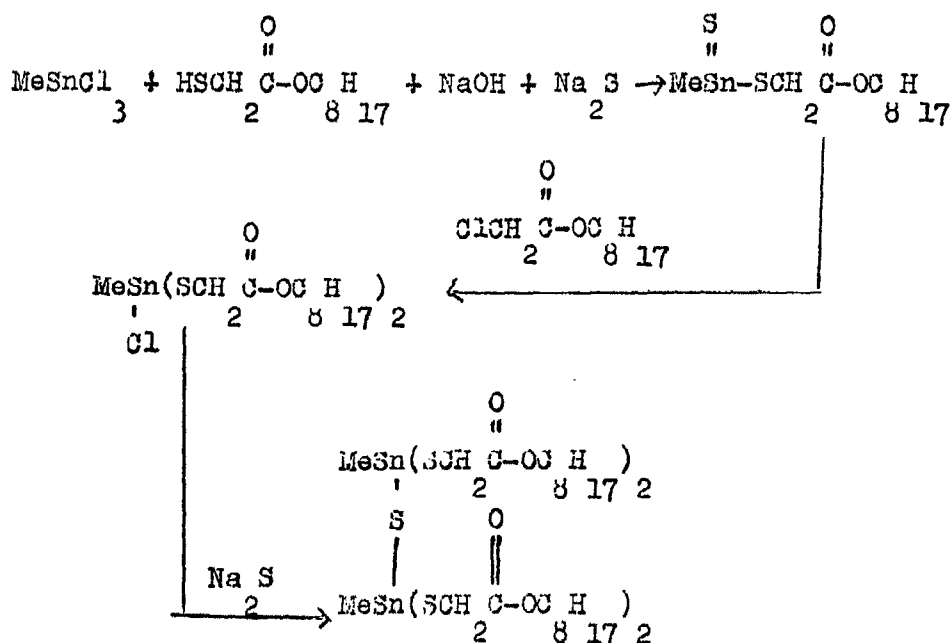
0,2 M de Me_2SnCl_2 acuoso en 30 minutos a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C. La suspensión resultante de Me_2SnS se calentó a 90°C y se mezcló después con 0,2 M de octanoato de 2-cloroetilo. Después de mezclar y calentar durante 15 minutos a 95-105°C. el Me_2SnS se disolvió en la fase orgánica y se separaron dos capas transparentes después de dejar sedimentar. La fase orgánica inferior se separó y se hizo reaccionar durante 2 horas a una temperatura comprendida entre 145 y 155°C, en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar a 25°C, no precipitó nada de Me_2SnS , lo que indicaba que la reacción había llegado a ser completa. Este compuesto intermedio se hizo reaccionar con 0,2 M de octanoato de 2-mercaptoetilo y 0,2 M de amoníaco acuoso para formar bis-(2-tioetiloctanoato) de dimetilestano. Rendimiento: 94,8% (basado en Me_2SnCl_2). Aspecto: aceite incoloro.- Comportamiento como estabilizador de PCV: equivalente al mismo compuesto preparado a partir de Me_2SnCl_2 y octanoato de 2-mercaptoetilo.

Las reacciones implicadas en este ejemplo se cree que son:



EJEMPLO 4:

A una mezcla de 50 g de agua, 0,2 M de MeSnCl₃ y 0,2 M de tioglicolato de isooctilo se añadieron 0,2 M de NaOH acuoso diluido y luego 0,2 M de Na₂S acuoso diluido. La mezcla se calentó a 80°C y luego se dejó sedimentar. La fase orgánica inferior se separó y se mezcló con 0,2 M de cloroacetato de isooctilo, y se calentó en atmósfera de nitrógeno a una temperatura comprendida entre 145 y 155°C durante 2 horas. Después de enfriar, este compuesto intermedio se convirtió en un estabilizador acabado por tratamiento con 0,1 mol de Na₂S acuoso. Se cree que las reacciones que tienen lugar son:



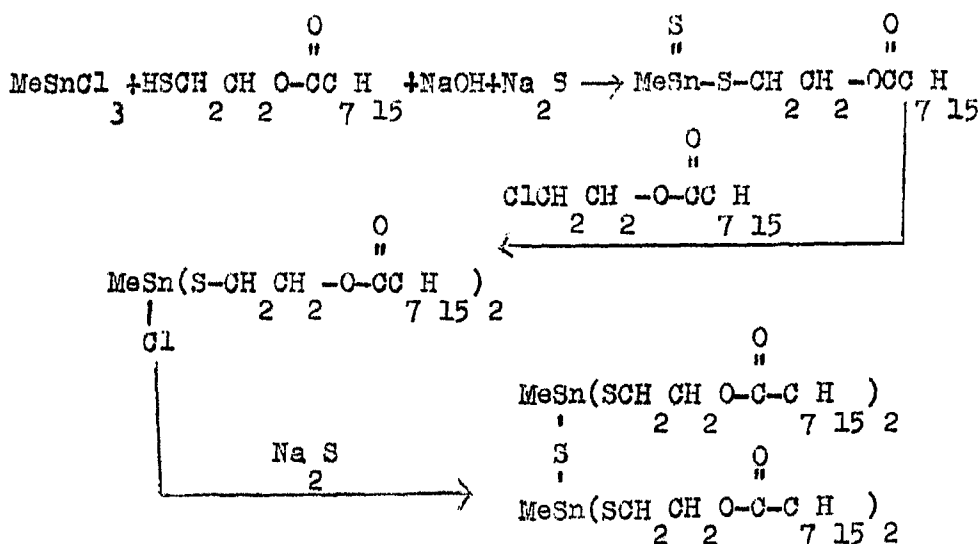
Rendimiento; 105 g (94,4%).- Aspecto: Aceite incoloro.- Comportamiento como estabilizador de PVC: equivalente al mismo compuesto preparado a partir de MeSnCl₃, tioglicolato de isooctilo y Na₂S.

EJEMPLO 6:

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se utilizó octanoato de 2-mercaptoetilo en lugar de tioglicolato de isooctilo y que se utilizó octanoato de 2-cloroetilo en lugar de cloroacetato de isooctilo en las mismas cantidades mo-
lares para formar tio-bis[bis(2-tioetiloctanoato) de metiles-
taño] con un rendimiento satisfactorio.

Aspecto: aceite amarillo pálido.- Comportamiento como estabilizador de PCV: equivalente al mismo compuesto prepara-
do a partir de MeSnCl_3 , octanoato de 2-mercaptoetilo y Na_2S .

Reacciones:



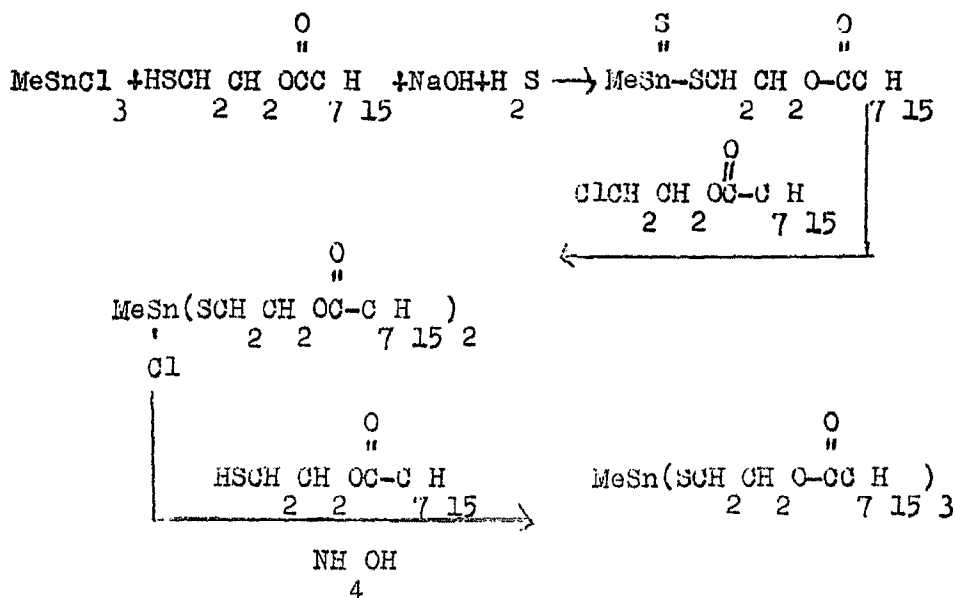
EJEMPLO 7:

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5, excepto que se utilizó octanoato de 2-mercaptoetilo en lugar de tio-
glicolato de isooctilo y que se utilizó octanoato de 2-cloro-
etilo en lugar de cloroacetato de isooctilo en las mismas can-

tidades molares para formar tris(2-tioetiloctanoato) de metil-
estaño con un rendimiento satisfactorio.

Aspecto: aceite incoloro.- Comportamiento como esta-
bilizador de PCV: equivalente al mismo compuesto preparado
a partir de MeSnCl₃ y octanoato de 2-mercaptoetilo.

Reacciones:



EJEMPLO 8:

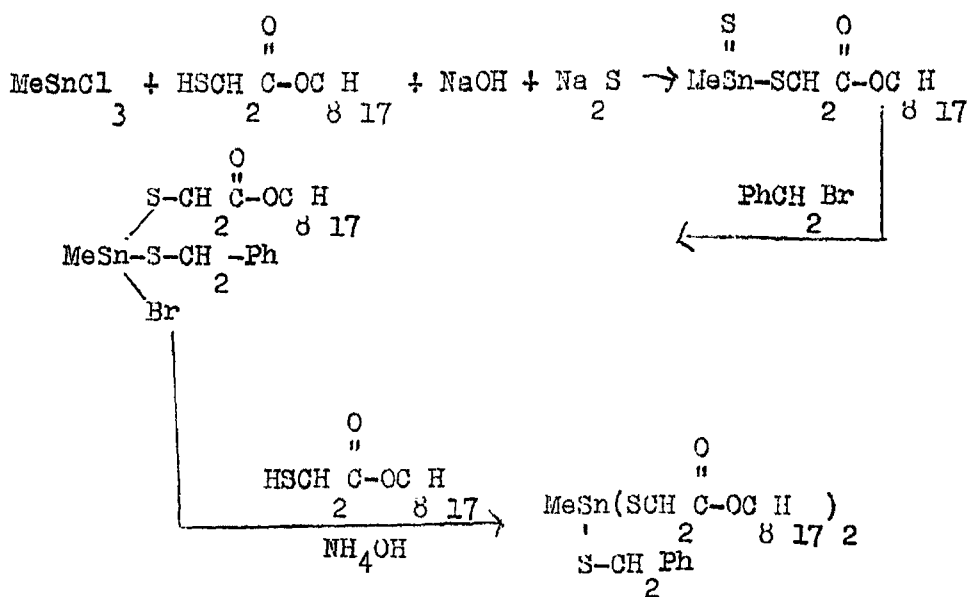
A 0,2 M de Na₂S en 50 g de agua se añadieron 0,2 M
de Me₂SnCl₂ acuoso en 30 minutos a una temperatura comprendida
entre 50 y 70°C. La suspensión resultante de Me₂SnS se calen-
tó a 90°C y se mezcló luego con 0,2 M de cloruro de bencilo.
Después de mezclar y calentar durante 10 minutos a una tempe-
ratura comprendida entre 95 y 100°C, el Me₂SnS se disolvió en

EJEMPLO 9:

A una mezcla de 50 g de agua, 0,2 M de MeSnCl₃ y 0,2 M de tioglicolato de isooctilo, se añadieron 0,2 M de NaOH acuoso diluido y luego 0,2 M de Na₂S acuoso diluido. La mezcla se calentó a 80°C y luego se dejó sedimentar. La capa de producto inferior se separó y se mezcló con 0,2 M de bromuro de bencilo y se calentó en atmósfera de N₂ a una temperatura comprendida entre 145 y 155°C durante dos horas. Después de enfriar, este compuesto intermedio se mezcló con 0,2 M de tioglicolato de isooctilo y 0,2 M de amoníaco acuoso para formar bis(isooctiltioglicolato) bencilmercaptida de metilestaino con rendimiento satisfactorio.

Aspecto: aceite amarillo.- Comportamiento: cuando se ensayó en PCV, se encontró que este compuesto era un estabilizador efectivo.

Reacciones:



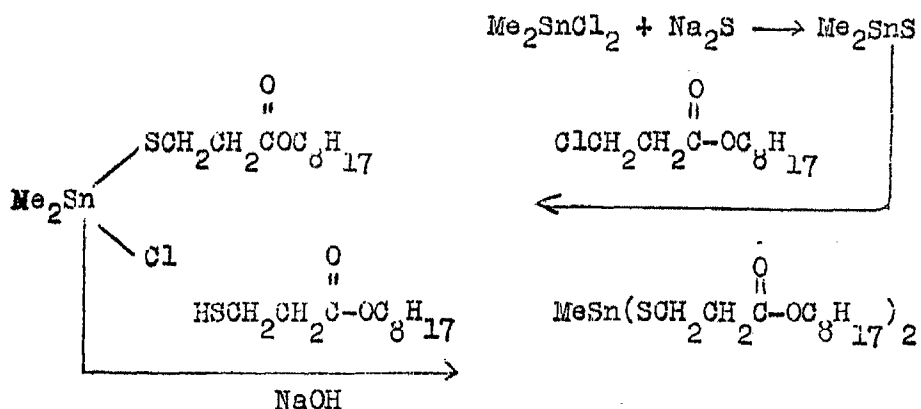
EJEMPLO 10:

A 0,2 M de Na₂S en 50 g de agua se añadieron 0,2 M de Me₂SnCl₂ acuoso durante un período de 30 minutos a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C. La suspensión resultante de Me₂SnS se calentó a 90°C y se mezcló luego con 0,2 M de 3-cloropropionato de isooctilo. Después de mezclar y calentar durante 15 minutos a una temperatura comprendida entre 95 y 105°C, el Me₂SnS se disolvió en la fase orgánica y se separaron dos capas transparentes al dejar sedimentar. La fase orgánica inferior se separó y se hizo reaccionar durante 2 horas a 145-155°C en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriar, este compuesto intermedio se hizo reaccionar con 0,2 M de 3-mercaptopropionato de isooctilo y 0,2 M de NaOH acuoso para formar bis-isooctiltiopropionato de dimetilestano con rendimiento satisfactorio.

Aspecto: aceite incoloro.- Comportamiento: cuando se ensayó en PCV, se encontró que este compuesto era un estabilizador efectivo.

Reacciones:

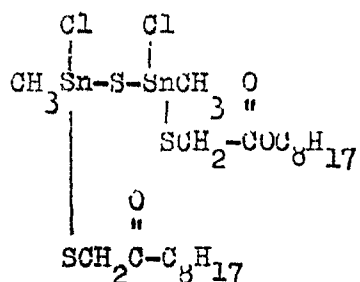
20



EJEMPLO 11:

Una suspensión de 0,5 moles de sulfuro de monometil-
estaño en agua, preparada haciendo reaccionar Na_2S acuoso con
tricloruro de metilestaño, se mezcla con 1,0 moles de cloroace-
tato de isooctilo, y se calienta y se trata además de la mane-
5 ra descrita en el Ejemplo 2. La estructura del producto se
creo que es:

10

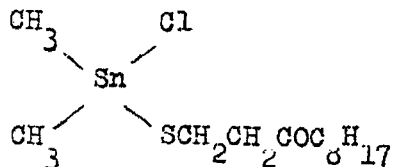


15

EJEMPLO 12:

Se repite el ejemplo 2, reemplazando el cloroacetato
de isooctilo por la misma cantidad en moles de 3-cloropropiona-
to de isooctilo, para formar:

20



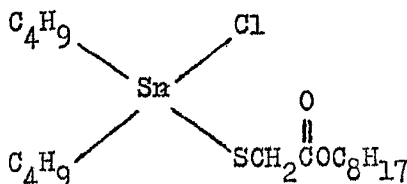
EJEMPLO 13:

25

Se repite el Ejemplo 2, reemplazando el dicloruro

de dimetilestano por la misma cantidad en moles de dicloruro de dibutilestano para formar:

5



10

EJEMPLO 14:

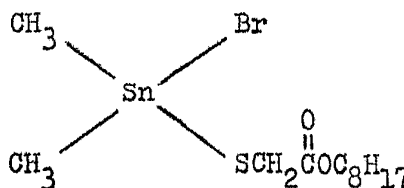
Se repite el ejemplo 11, reemplazando el tricloruro de metilestano por la misma cantidad en moles de tricloruro de butilestano para producir el correspondiente análogo butílico del producto del Ejemplo 11.

15

EJEMPLO 15:

Se repite el ejemplo 2, reemplazando el cloroacetato de isooctilo por la misma cantidad en moles de bromoacetato de isooctilo para producir:

20



25

22.4.75

El compuesto HSR puede ser cualquiera de los análogos de HSR₁ de los compuestos R₁X arriba indicados.

En el procedimiento de la invención, tal como se ilustra en los Ejemplos 4 a 7 y 9, la fase orgánica que se hizo reaccionar con el cloroacetato de isooctilo, octoato de 2-cloroetilo o bromuro de bencilo, no se había secado y, por tanto, contenía agua.

Como se ha indicado arriba, la temperatura no es crítica pero preferiblemente está comprendida entre 130 y 155°C. La temperatura está comprendida usualmente entre 100°C y el punto de ebullición del catalizador cuando se emplea un catalizador. La totalidad de los catalizadores son líquidos a las temperaturas de la reacción.

EJEMPLO 18:

Se mezcló medio mol de sulfuro de dimetilestano con 0,5 M de cloroacetato de isooctilo y 75,0 gramos de dimetilformamida, y se calentó a una temperatura comprendida entre 130 y 135°C durante 2 horas. Se destiló la dimetilformamida de la mezcla de reacción por calentamiento a una temperatura final del matraz de 110°C a 10 mm de Hg. El residuo (producto) se clarificó por filtración, dando 188,5 gramos (97,3% del rendimiento teórico) de un aceite amarillo pálido. Este era soluble en heptano y acetona. Un espectro de resonancia magnética nuclear del producto era consistente con la estructura

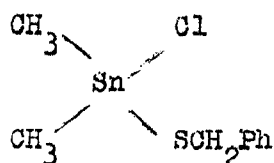
Cl: 9,4% (calculado, 9,12%)

S: 11,9% (calculado, 12,3%).

EJEMPLO 20:

5 Una mezcla de 0,1 M de sulfuro de dimetilestano, 0,1 M de cloruro de bencilo y 40 g de dimetilformamida se calentó a una temperatura comprendida entre 130°C y 135°C durante 2 horas. Después de someter a destilación de arrastre a 110°C a una presión de 10 mm de Hg, se obtuvieron como residuo 30,5 g de un aceite amarillo pálido. El rendimiento teórico es de 10 30,7 g para:

15



S: 10,2% (calculado, 10,4%)

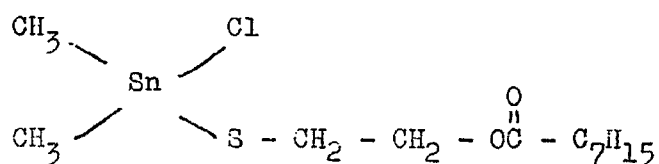
Cl: 11,6% (calculado, 11,5%).

20 EJEMPLO 21:

Una mezcla de 0,1 M de sulfuro de dimetilestano, 0,1 M de octoato de 2-cloroetilo y 40 g de dimetilformamida se calentó en atmósfera de nitrógeno durante 4 horas a 150°C. Después de someter a destilación de arrastre a 120°C a una 25 presión de 10 mm de Hg y filtrar para clarificar, se obtuvie-

ron 34,2 g de un aceite amarillo. El rendimiento teórico es de 39,7 g para:

5



Cl: 8,6% (calculado, 8,94%)

S: 8,3% (calculado, 8,06%).

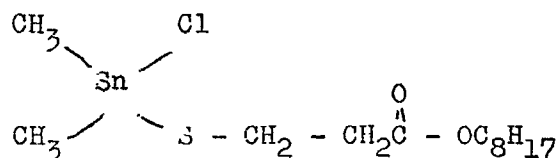
10

EJEMPLO 22

Medio mol de sulfuro de dimetilestano se mezcló con 0,5 M de 3-cloropropionato de isooctilo y 75 g de dimetilacetamida, y se calentó a una temperatura comprendida entre 145 y 155°C durante 4 horas. Después de someter a destilación de arrastre a 120°C a una presión de 10 mm de Hg y filtrar para clarificar, se obtuvieron 194,6 de un aceite amarillo. El rendimiento teórico es de 200,7 g para:

15

20



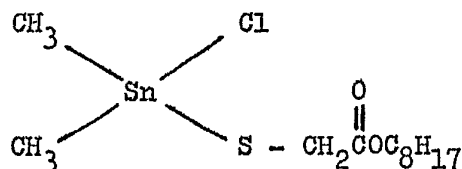
25

Cl: 8,5% (calculado, 8,84%)

S: 8,1% (calculado, 7,98%)

EJEMPLO 23:

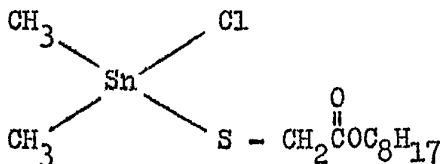
5 Una mezcla de 0,1 M de sulfuro de dimetilestafio,
0,1 M de cloroacetato de isooctilo y 40 g de sulfóxido de
dimetilo se calentó en atmósfera de nitrógeno a 130°C duran-
te 1,5 horas. Después de someter a destilación de arrastre
a 110°C a una presión de 10 mm de Hg, se obtuvieron como re-
10 siduo 32,0 de un aceite rojo.



15 S: 8,5%(calculado, 8,26%)

EJEMPLO 24:

Una mezcla de 0,1 M de sulfuro de dimetilestafio, 0,1
M de cloroacetato de isooctilo y 30 g de óxido de tris(dime-
tilamino)fosfina se calentó a 130°C durante 2 horas. Después
20 de someter a destilación de arrastre a 120°C a la presión de
10 mm de Hg se obtuvieron como residuo 37,1 g de un aceite
amarillo.



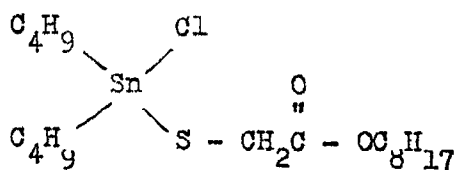
25

Cl: 9,3% (calculado, 9,16%)

EJEMPLO 25:

5 Una mezcla de 0,2 M de sulfuro de dibutilestaino, 0,2 M de cloroacetato de isooctilo y 40,0 g de dimetilformamida se calentó en atmósfera de N₂ durante 2 horas a una temperatura comprendida entre 130°C y 135°C. Después de someter a destilación de arrastre y filtrar, se obtuvieron 93,8 g de un líquido amarillo. El rendimiento teórico es de 94,3 g para:

10



15

Cl: 7,2% (calculado, 7,51%)

S: 5,5% (calculado, 6,77%)

EJEMPLO 26:

20 Una mezcla de 0,1 M de sulfuro de monobutilestaino

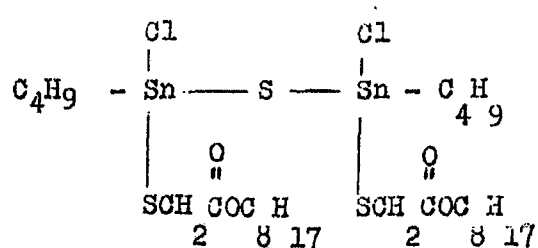
20

$\overset{\text{S}}{\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}}_2$, 0,2 M de cloroacetato de isooctilo y 40,0 g de dimetilformamida se calentó en atmósfera de nitrógeno a 130°C-135°C durante 2 horas. Después de someter a destilación de arrastre a 120°C a una presión de 10 mm de Hg, se obtuvieron 83,7 g de un aceite viscoso de color ambarino. El rendi-

25

miento teórico es de 86,1 g para:

5



Cl: 8,0% (calculado, 8,22%)

S: 10,7% (calculado, 11,1%).

10

EJEMPLO 27:

Una mezcla de 0,1 M de sulfuro de bis(tributilestano), 0,1 M de cloroacetato de isooctilo y 20 g de dimetilformamida se calentó durante 2 horas a una temperatura comprendida entre 130° y 135°C. Después de someter a destilación de arrastre y filtrar, se obtuvieron como residuo 91,3 g de un aceite amarillo.

15

Cl: 4,1% (calculado, 4,32%)

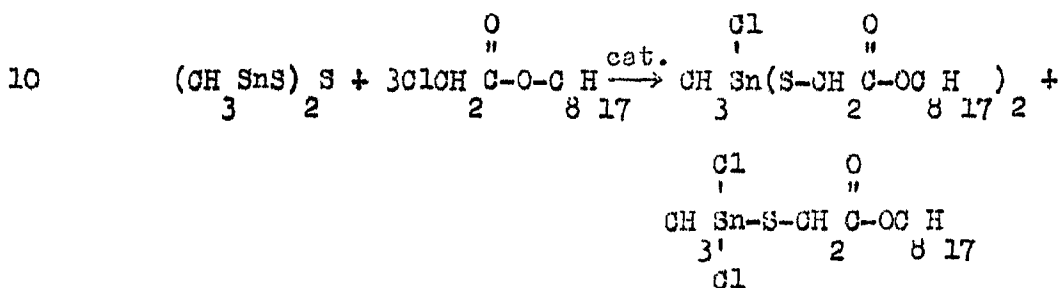
20

EJEMPLO 28:

Una mezcla de 0,1 M de sulfuro de dimetilestano, 0,1 M de bromoacetato de isooctilo y 20,0 g de dimetilformamida, se calentó en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas a una temperatura comprendida entre 130° y 135°C. Después de someter a destilación de arrastre a 110°C a una presión de 10 mm

25

N-metil-2-pirrolidona y se calentó a una temperatura comprendida entre 130° y 135°C durante 2 horas. Se recuperó la N-metil-2-pirrolidona por destilación de arrastre bajo vacío a 120°C a una presión de 10 mm de Hg. El residuo se clarificó por filtración, obteniéndose 455 g de un aceite de color ambarino (94,6% del rendimiento teórico). Azufre: 9,6% encontrado (9,76% calculado); cloro: 10,9% encontrado (10,82% calculado). La reacción supuesta es:



Como se muestra en el Ejemplo 30, variando la proporción molar de sulfuro de monoorganoestaño a compuesto R X des-1 de 1:2 a 1:3, se modifican los productos obtenidos. En lugar del (CH₃SnS)₂S del Ejemplo 30 se puede utilizar cualquiera de los otros compuestos de la fórmula (RSn)₂S arriba indicados, y en lugar del cloroacetato de isooctilo se puede utilizar cualquiera de los otros compuestos de la fórmula R X arriba indicados.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, el 8 de Marzo de 1974, bajo el nº

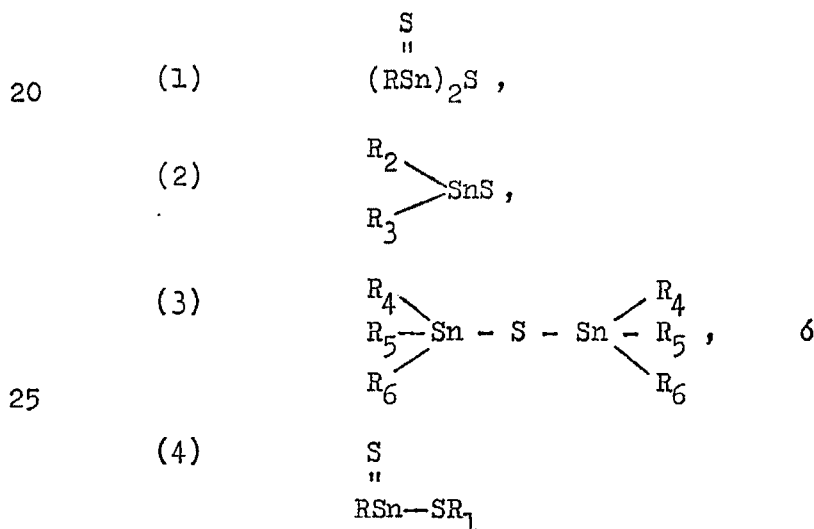
449.435 y el 13 de Junio de 1974, bajo el nº 479.142, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

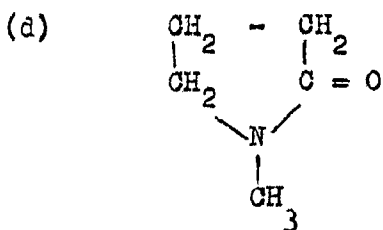
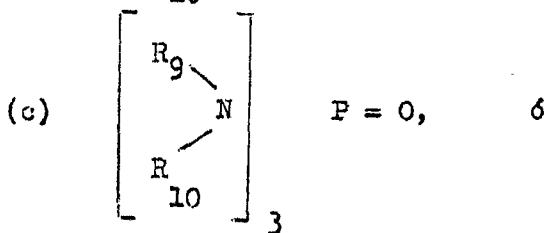
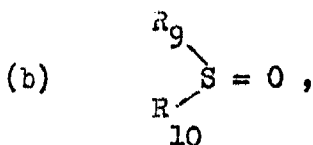
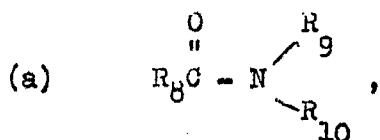
REIVINDICACIONES

10 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:

15 1ª.- Un procedimiento para preparar una mercaptida de haluro de organoestaño o una mezcla de haluro de organoestaño y mercaptida de organoestaño a partir de un sulfuro de organoestaño que comprende hacer reaccionar:



con un compuesto de la fórmula $R_{11}X$, donde R, R_2, R_3, R_4, R_5 y R_6 son alcoholilo, cicloalcoholilo, alqueni-
 lo, R_1 y R_{11} son $-(CH_2)_n \overset{O}{\parallel} C-OR_7, -(CH_2)_m \overset{O}{\parallel} CR_{12}, CH_2=C-CH_2, o$
 bencilo, R_7 es alcoholilo, cicloalcoholilo, alqueni-
 lo, R_{12} es alcoholilo o alqueni-
 lo, R_{14} es alcoholilo o alqueni-
 lo, X es halógeno de peso atómi-
 co 35 a 80, n es 1 ó 2, m es 2 ó 3, y R_{14} es hidrógeno o meti-
 lo, llevándose a cabo dicha reacción bien sea (a) mientras
 que el sulfuro de organoestaño se encuentra en condiciones hú-
 medas debidas a agua, o bien (b) en presencia de un cataliza-
 dor constituido por un disolvente aprótico que tiene la fórmu-
 la:



en las que R_8 es hidrógeno o metilo y R_9 y R_{10} son alcoholo de 1 a 2 átomos de carbono.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la reacción se lleva a cabo mientras que el sulfuro de organoestaño se encuentra en condiciones húmedas debidas a agua.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la reacción se lleva a cabo con una suspensión del sulfuro de organoestaño en agua.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la temperatura está comprendida entre 130 y 155°C.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que la temperatura está comprendida entre 90°C y 200°C, y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son alcoholo de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholo que tiene de 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, alquenilo de 2 a 20 átomos de carbono, fenilo, alcoholifenilo que tiene hasta 4 átomos de carbono en el grupo alcoholo, R_7 es alcoholo de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholo que tiene de 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, alquenilo de 2 a 20 átomos de carbono o bencilo, R_{12} es alcoholo de 1 a 19 átomos de carbono o alquenilo de 2 a 17 átomos de carbono.

25 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que X es cloro.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

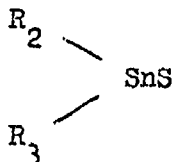
6ª, en el que R es alcohol de 1 a 8 átomos de carbono.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que el sulfuro de organoestaño tiene la fórmula (1), (2) ó (3).

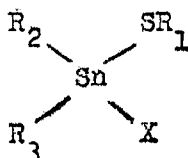
5 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que el sulfuro de organoestaño tiene la fórmula (2).

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, que comprende hacer reaccionar 1 mol de

10



15 con 1 mol de R_1X para formar:



20

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el que la reacción se lleva a cabo utilizando una suspensión acuosa del sulfuro de organoestaño.

25 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el que R_2 y R_3 son metilo.

13^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12^a, en el que R₁₁ es $(\text{CH}_2)_n \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COR}_7$, $(\text{CH}_2)_m \overset{\text{O}}{\parallel} \text{OCR}_{12}$ ó bencilo.

5 14^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13^a, en el que R₇ es alcoholo de 6 a 18 átomos de carbono y R₁₂ es alcoholo de 5 a 17 átomos de carbono.

15^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14^a, en el que R₂ y R₃ son ambos metilo y m es 2.

10 16^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8^a, en el que el sulfuro de organoestaño tiene la fórmula (1).

17^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8^a, en el que el sulfuro de organoestaño tiene la fórmula (3).

15 18^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2^a, en el que el sulfuro de organoestaño tiene la fórmula (4).

20 19^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18^a, que comprende hacer reaccionar 1 mol de RSnSR , con 1 mol de R₁₁X.

20^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19^a, en el que R₁ es $(\text{CH}_2)_n \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COR}_7$ ó $(\text{CH}_2)_m \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COR}_{11}$.

25 21^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

ción 20ª, en el que R₇ es alcoholilo de 6 a 18 átomos de carbono
 R₁₂ es alcoholilo de 5 a 17 átomos de carbono y R₁₁ es
 $(\text{CH}_2)_n \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COR}_7$, $(\text{CH}_2)_m \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COR}_{12}$, ó bencilo.

5 22ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21ª, en el que R es metilo y m es 2.

23ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que R, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son alcoholilo de 1 a 8 átomos de carbono y R₁ y R₁₁ son $(\text{CH}_2)_n \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COR}_7$, $-(\text{CH}_2)_m \overset{\text{O}}{\parallel} \text{COR}_{12}$ ó bencilo, R₇ es alcoholilo de 1 a 18 átomos de carbono, alquenoilo de 3 a 18 átomos de carbono, o bencilo, R₁₂ es alcoholilo de 1 a 17 átomos de carbono o alquenoilo de 17 átomos de carbono.

10

24ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia del catalizador constituido por un disolvente aprótido.

15

25ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24ª, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura a la que la reacción transcurre hasta llegar al punto de ebullición del catalizador.

20 26ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25ª, en el que la temperatura es de 130 a 155°C, y el catalizador se utiliza en una cantidad comprendida entre 0,8 y 8 moles por mol del sulfuro de organoestatio de partida.

25 27ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25ª, en el que la temperatura está comprendida entre

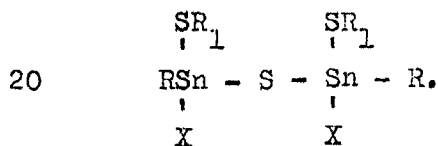
100°C y el punto de ebullición del catalizador, y R, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son alcoholilo de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholilo que tiene de 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, alquenoilo de 2 a 20 átomos de carbono, fenilo, alcoholifenilo que tiene hasta 4 átomos de carbono en el grupo alcoholilo, R₇ es alcoholilo de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalcoholilo que tiene de 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, alquenoilo de 2 a 20 átomos de carbono o bencilo, R₁₂ es alcoholilo de 1 a 19 átomos de carbono o alquenoilo de 2 a 17 átomos de carbono.

28ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27ª, en el que X es cloro.

29ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27ª, en el que el disolvente es dimetilformamida.

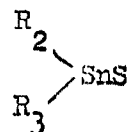
30ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27ª, en el que R es alcoholilo de 1 a 8 átomos de carbono.

31ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27ª, que comprende hacer reaccionar 1 mol de (RSn)₂S con dos moles de R₁X para formar

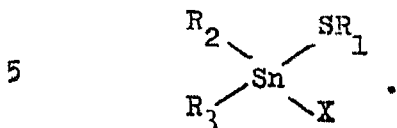


32ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27ª, que comprende hacer reaccionar 1 mol de (RSn)₂S con 3 moles de R₁X para formar RSn(SR₁)₂ + RSn-SR₁.

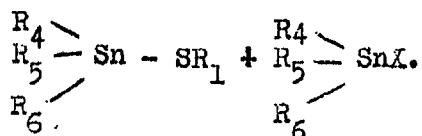
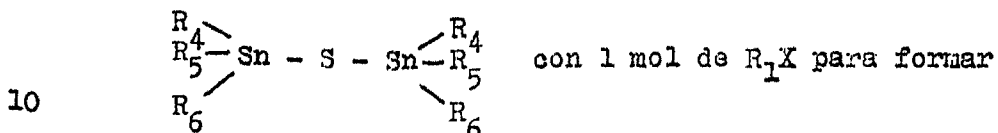
33^a.-- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27^a, que comprende hacer reaccionar 1 mol de



con 1 mol de R_1X para formar

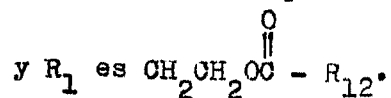


34^a.--Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27^a, que comprende hacer reaccionar 1 mol de



35^a.-- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27^a, en el que R es alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono y R_1 es $(CH_2)_n \overset{O}{\parallel} C - OR_7$, donde R_7 es alcoholo de 6 a 18 átomos de carbono.

36^a.-- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27^a, en el que R es alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono



37^a.-- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27^a, en el que R es alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono y R_1 es alilo o metalilo.

25 38^a.-- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

ción 27ª, en el que R es alcohol de 1 a 8 átomos de carbono y R₁ es bencilo.

5 39ª.- Un procedimiento para preparar una mercaptida de haluro de organoestaño o una mezcla de haluro de organoestaño y mercaptida de organoestaño.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

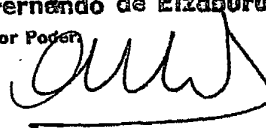
Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 23 DIC. 1975

P.A.

Fernando de Elzaburo
Por Poder



15

20

25