

27 DIC. 1975

USSN 499503  
Case 1078  
ISOLAN INC.  
ORGANOIN HALIDE"

443843

ENE. 01. CO7F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de M & T CHEMICALS INC.

entidad norteamericana

establecida en American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos  
de América

CONCEDIDA  
=7 ENE. 1977

por: "UN METODO PARA AISLAR UN HALURO DE ORGANOESTANO"

### ANTECEDENTES

Esta invención debida a los Sres. Jean Walter Bouchoux y William Albert Larkin se refiere a un método para recuperar ciertos haluros de organoestaño solubles en agua a partir de soluciones acuosas que contienen los compuestos de organoestaño.

5

Los haluros de organoestaño de la fórmula general  $R_a SnX_{4-a}$  en los que cada R representa un radical hidrocarburado, en particular un radical alcohilo inferior y X representa cloro, bromo o yodo, y  $a$  es 1, 2 ó 3, se emplean como biocidas para reprimir una diversidad de organismos indeseables y como estabilizadores térmicos auxiliares para polímeros que contienen halógenos. Una parte principal de los haluros de organoestaño producidos se emplean como compuestos intermedios para la preparación de derivados de organoestaño que son útiles como catalizadores, herbicidas, insecticidas, agentes antimicrobianos y para una diversidad de otras aplicaciones en las industrias agrícolas, de revestimientos y químicas. Cuando se aplican a material calentado tal como botellas y otros recipientes, los haluros de organoestaño se descomponen para dar un revestimiento adherente de óxido estánnico sobre el vidrio. Esto constituye con frecuencia la primera etapa en la formación de revestimientos conductores, protectores o decorativos sobre recipientes de vidrio.

10

15

20

25

Durante la preparación y el empleo de los haluros de organoestaño, estos compuestos están presentes con frecuencia como una solución o emulsión en agua. Como los compuestos de organoestaño son relativamente costosos y pueden exhibir una toxicidad importante para

los mamíferos, usualmente se intenta recuperar sustancialmente la totalidad de estos compuestos a partir de sus soluciones acuosas. Además de ello, es a menudo deseable recuperar los haluros en una forma relativamente pura. Esto es particularmente cierto durante la preparación de estos compuestos, en cuyo momento aquéllos se combinan usualmente con otros compuestos de organoestaño que tienen que estar ausentes del producto final. Un método convencional para recuperar haluros de organoestaño solubles en agua a partir de una solución acuosa es por destilación, con lo cual una porción o la totalidad del agua se elimina por ebullición, dejando un residuo del compuesto de organoestaño deseado. Si el compuesto de organoestaño está presente en combinación con otros compuestos de organoestaño solubles en agua, los puntos de ebullición pueden diferir suficientemente para permitir la separación de los compuestos de organoestaño por destilación fraccionada una vez que se ha eliminado el agua. La destilación puede no ser posible sin una pérdida importante de producto si el punto de ebullición del haluro de organoestaño está próximo al del agua, si el compuesto de organoestaño y el agua forman una mezcla azeotrópica, o si el compuesto de organoestaño se descompone en cualquier proporción apreciable cuando se calienta a la temperatura requerida para eliminar el agua. Incluso si la separación deseada puede efectuarse por destilación, el procedimiento requiere un equipo costoso y cantidades considerables de energía en forma de calor. Además, el compuesto de organoestaño recuperado puede requerir tratamiento adicional para alcanzar el grado de pureza deseado. Los haluros de organoestaño que funden por encima de la temperatura ambiente,

5 pueden a menudo purificarse por recristalización, no obstante, esto requiere una etapa de tratamiento adicional y el uso de disolventes orgánicos. Dado que muchos de los disolventes orgánicos son inflamables y/o volátiles, los mismos presentan un riesgo para la seguridad y la salud del personal que manipula estos materiales, además de aumentar los costes de fabricación.

10 Un objeto de esta invención es proporcionar un método sencillo de coste relativamente bajo para la recuperación de algunos de los haluros de organoestaño solubles en agua en forma relativamente pura y con alto rendimiento a partir de soluciones acuosas que contienen estos compuestos. Se ha encontrado ahora que este objetivo puede lograrse añadiendo a la solución acuosa que contiene ciertos haluros de organoestaño un electrolito inorgánico enérgico en una cantidad suficiente para formar una solución parcial o completamente saturada a la temperatura ambiente y calentar luego la solución resultante en la medida necesaria para efectuar la separación del haluro de organoestaño.

#### RESUMEN DE LA INVENCIÓN

20 Esta invención proporciona un método para aislar un haluro de organoestaño líquido o sólido de la fórmula  $(\text{CH}_3)_a \text{SnX}_{4-a}$  ó  $\text{C}_4\text{H}_9 \text{SnX}_3$  en forma sustancialmente pura a partir de una solución acuosa que contiene más de aproximadamente 2% en peso de dicho haluro de organoestaño, consistiendo el método esencialmente en la secuencia de etapas siguiente:

25

1) Combinar con dicha solución acuosa una cantidad de una sal inorgánica inerte soluble en agua suficiente para alcanzar una concentración comprendida entre 50 g de dicha sal por 100 cm<sup>3</sup> de agua y la concentración equivalente a una solución saturada de dicha sal;

5

2) mantener la temperatura de la solución entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la solución según se requiera para efectuar una separación del haluro de organoestaño de la fase acuosa;

3) aislar el haluro de organoestaño.

10

En la fórmula que antecede, a es el número entero 2 ó 3, y X representa cloro, bromo o yodo.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15

El presente método para la separación de haluros de organoestaño solubles en agua a partir de una solución acuosa se asemeja a la técnica conocida como "salificación", conforme a la cual se añade un electrolito fuerte a una solución acuosa que contiene un electrolito débil solubilizado con el fin de precipitar éste último de la solución en forma de un líquido o sólido inmiscible. Una vez que la solución acuosa que contiene el haluro de organoestaño se ha combinado con el electrolito inorgánico, se produce la separación del haluro de organoestaño en forma de un líquido o sólido inmiscible a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas dependiendo del haluro de organoestaño particular. El haluro se aísla fácilmente por métodos convencionales,

25

que incluyen decantación y filtración. Como la solubilidad del electrolito inorgánico aumenta usualmente a medida que se eleva la temperatura, es improbable que se precipite cantidad alguna del electrolito a partir de la solución junto con el haluro de organoestaño.

5

Utilizando la técnica presente es factible recuperar al menos el 65% del haluro de organoestaño a partir de una solución acuosa que contiene tan poco como 2% en peso de haluros que contienen 4 átomos de carbono. Los haluros que contienen 2 ó 3 átomos de carbono son más solubles, y el nivel mínimo de concentración requerido para llevar a cabo la recuperación de la mayor parte del haluro presente puede ser por tanto correspondientemente mayor. La totalidad de los presentes compuestos pueden aislarse cuando están presentes en una

10

concentración mayor que aproximadamente 55% en peso. Si una solución dada es demasiado diluida para una separación efectiva utilizando el método presente, algo del agua debe separarse por destilación, lo cual se realiza preferiblemente a presión reducida para evitar o al menos reducir al mínimo la descomposición inducida por el calor del compuesto de organoestaño.

15

Dependiendo de la solubilidad del haluro de organoestaño en agua, la concentración mínima de sal inorgánica necesaria para precipitar completamente el haluro de organoestaño está comprendida entre 50 y 130% o más de la cantidad teóricamente equivalente para una solución saturada de la sal a la temperatura ambiente. Algunas sales formarían soluciones sobresaturadas en ciertas condiciones, lo cual podría explicar una solubilidad mayor que el máximo teórico.

25

El método presente para aislar haluros de organoestaño a partir de una solución acuosa de sales inorgánicas difiere de una "salificación" convencional de electrolitos débiles en el hecho de que una vez que el compuesto de organoestaño se ha separado de una solución saturada calentada, el mismo no puede redisolverse cuando la solución se enfría a la temperatura ambiente. La precipitación de electrolitos débiles a partir de una solución acuosa es usualmente una reacción reversible, en el sentido de que una vez que se forma la segunda fase, puede redisolverse la misma por ajuste de la concentración del electrolito fuerte, de la temperatura de la fase acuosa o de ambos factores hasta niveles a los cuales exista una fase única.

Los haluros de organoestaño que pueden aislarse utilizando la técnica presente incluyen dicloruro de dimetilestaño, cloruro de trimetilestaño, tricloruro de butilestaño y compuestos correspondientes en los que los átomos de cloro de estos tres cloruros están reemplazados por bromo o yodo.

Las sales inorgánicas adecuadas para precipitar los presentes haluros de organoestaño no reaccionan con el haluro de organoestaño y son solubles a la temperatura ambiente en la proporción de al menos aproximadamente 50 g por 100 cm<sup>3</sup> de agua. De las sales que satisfacen estos dos criterios, las preferidas incluyen los cloruros, bromuros y yoduros de zinc, calcio y manganeso.

Otras sales inorgánicas adecuadas fácilmente asequibles incluyen, pero sin limitarse a las mismas, bromato de amonio, yoduro de amonio, bromuro de bario,

yoduro de bario, nitrato de calcio, haluros férricos, acetato de plomo, bromuro de litio, acetato de magnesio, haluros de níquel, acetato de potasio, carbonato de potasio, fluoruro de potasio, yoduro de potasio, yoduro de sodio, bromuro de estroncio, y yoduro de estroncio.

5                   La concentración de sal necesaria para precipitar completamente el haluro de organoestaño variará dependiendo de la solubilidad del haluro de organoestaño. Usualmente se requieren concentraciones de sal mayores que 50 g por 100 cm<sup>3</sup> de agua para recuperar más de aproximadamente el 50% del haluro de organoestaño. Para los haluros más  
10                   solubles, tales como dicloruro de dimetilestaño, puede requerirse una solución saturada o sobresaturada de la sal, equivalente a al menos 200 g de sal por 100 cm<sup>3</sup> de agua, para recuperar más de aproximadamente 90% del compuesto de organoestaño.

15                   La sal inorgánica debe ser anhidra para reducir al mínimo la cantidad de sal requerida para precipitar el compuesto de organoestaño. Algunas sales hidratadas tales como cloruro férrico hexahidratado contienen cantidades aproximadamente iguales de sal y agua. Estas sales hidratadas son por tanto demasiado ineficientes para uso en el método presente debido a la cantidad extraordinariamente grande requeri-  
20                   da para alcanzar la concentración deseada de sal en la solución.

25                   El ejemplo siguiente muestra realizaciones preferidas del método presente, y demuestra que el método no puede emplearse con haluros de organoestaño que no estén dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones que se adjuntan. Todas las partes y los porcentajes se expresan en peso.

EJEMPLO 1

Se investigó la solubilidad en agua de diversos cloruros de organoestaño y un bromuro de organoestaño que contenían entre 1 y 8 átomos de carbono, utilizando 10 partes ó 55 partes del haluro de organoestaño por cada 100 partes de agua. La mezcla se calentó luego a 100°C para determinar si la solubilidad del haluro a 100°C difería del valor a 21°C. Los resultados se resumen en la tabla siguiente. Los compuestos solubles se indican por la letra "s", y los compuestos insolubles por la letra "i".

10

TABLA I

<u>Compuesto</u>	<u>Partes de compuesto por 100 partes de agua</u>	<u>Solubilidad</u>	
		<u>a 21°C.</u>	<u>a 100°C</u>
CH <sub>3</sub> SnCl <sub>3</sub>	10 55	s s	s s
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	10 55	s s	s s
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	10 55	s s	s s
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SnCl <sub>3</sub>	50	s	s
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	50	i	i
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SnCl <sub>3</sub>	10 55	s s	s s
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	10	i	i
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SnCl <sub>3</sub>	10	i	i
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	10	i	i

Se realizó un intento para precipitar aquellos haluros de organoestaño que se disolvían utilizando soluciones acuosas de cloruro de calcio, las cuales se emplearon a cada una de las tres temperaturas que se indican. La concentración de las diversas soluciones era la siguiente:

5

Solución	Temperatura de la	Gramos de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<u>Nº</u>	<u>solución</u>	<u>por 100 cm<sup>3</sup> de agua</u>
1	21°C	79,62
10 2	21°C	99,53
3	21°C	129,39
4	70°C	151,44
5	70°C	189,30
6	70°C	246,10
15 7	100°C	169,9
8	100°C	212,4
9	100°C	276,1

Se añadió una porción de 2 cm<sup>3</sup> de cada una de las nueve soluciones de haluro de organoestaño enumeradas en la Tabla I a una porción de 8 cm<sup>3</sup> de cada una de las nueve soluciones de cloruro de calcio, las cuales se calentaron luego a la temperatura especificada en la Tabla 2 siguiente y se mantuvieron a dicha temperatura durante cinco minutos. El porcentaje en peso del haluro de organoestaño presente en la solución aparece inmediatamente debajo de la fórmula del com-

25

puesto de organcestaño. Se anota el tipo de la segunda fase que se formó, en su caso. La ausencia de toda indicación significa que sólo estaba presente una fase.

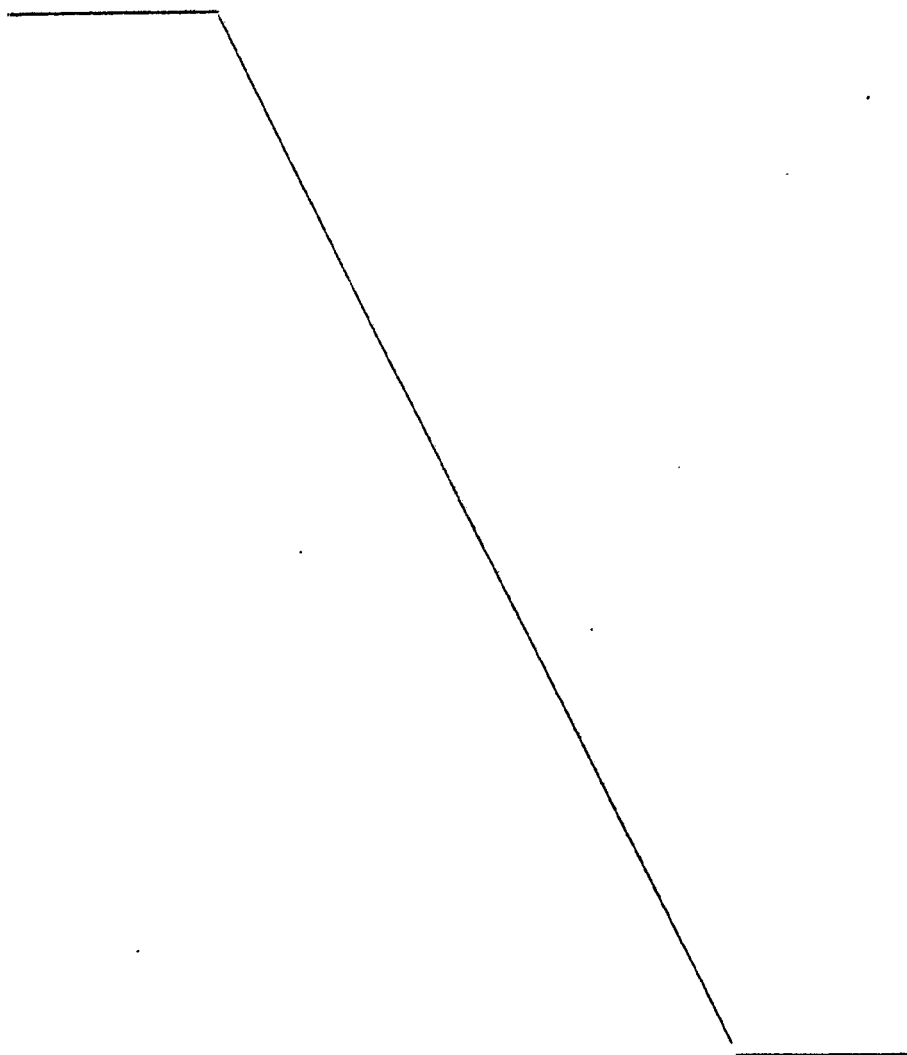


TABLA 2

HALUROS DE ORGANOSTAÑO

Temp. de la Solución °C	Solución de CaCl <sub>2</sub> N°	Solución de (Testigo) CH <sub>3</sub> SnCl <sub>3</sub>	10%	55%	10%	55%	10%	55%	10%	55%	(Testigo) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SnCl <sub>3</sub>	50%	10%	55%
21	1	-	-	ppt.	-	ppt.	gel	-	ppt.	-	-	-	ppt.	-
21	2	-	-	ligero	ligero	ppt.	aceite	-	ppt.	aceite	-	-	ligero	aceite
21	3	-	-	pesado	ligero	ppt.	ligero	-	ppt.	ligero	-	-	ligero	ligero
70	4	-	-	ppt.	pesado	ppt.	aceite	-	ppt.	aceite	-	-	ligero	aceite
70	5	-	-	ppt.	pesado	ppt.	aceite	-	ppt.	aceite	-	-	ligero	ligero
70	6	-	-	ppt.	pesado	ppt.	aceite	-	ppt.	aceite	-	-	ligero	aceite
100	7	-	-	ppt.	pesado	ppt.	aceite	-	ppt.	aceite	-	-	ligero	ligero
100	8	-	-	ppt.	pesado	ppt.	aceite	-	ppt.	aceite	-	-	ligero	aceite
100	9	-	-	ppt.	pesado	ppt.	aceite	-	ppt.	aceite	-	-	ligero	aceite
				pesado	pesado	pesado	pesado	pesado	pesado	pesado	pesado	pesado	pesado	pesado

Nota: ppt. = Precipitado sólido.

Los datos de la Tabla 2 demuestran que si bien el tricloruro de metilestano y el tricloruro de etilestano son solubles en agua, no pueden recuperarse utilizando el método presente, el cual, para todos los fines prácticos, está limitado a haluros de organoestano que contengan 2 ó 3 radicales metilo o un radical butilo. Ciertos haluros de organoestano asimétricos, tales como los dihaluros de metil-etilestano y los dihaluros de metil-propil-estano pueden ser recuperables a partir de soluciones acuosas utilizando la técnica presente, pero estos compuestos, o bien son altamente tóxicos, o son tan difíciles de preparar que presentan un interés comercial limitado.

#### 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:

1ª.- Un método para aislar un haluro de organoestano de la fórmula general  $(\text{CH}_3)_a \text{SnX}_{4-a}$  ó  $\text{C}_4\text{H}_9 \text{SnX}_3$ , en la que  $a$  es el número entero 2 ó 3 y X representa cloro, bromo o yodo, en forma sustancialmente pura a partir de una solución acuosa que contiene más de aproximadamente 2% en peso de dicho haluro de organoestano, consistiendo el método esencialmente en las etapas siguientes: 1) combinar dicha solución acuosa con una canti-

dad de una sal inorgánica soluble en agua y químicamente inerte, suficiente para alcanzar una concentración comprendida entre 50 g de dicha sal por 100 cm<sup>3</sup> de agua y la concentración equivalente a una solución saturada o sobresaturada de dicha sal; 2) mantener la temperatura de la solución entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la solución según se requiera para efectuar una separación del haluro de organoestaño a partir de la fase acuosa; 3) aislar el haluro de organoestaño.

5  
2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que X es cloro.

10  
3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la sal inorgánica soluble en agua es un haluro de calcio, zinc o manganeso.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª en el que el haluro es un cloruro.

15  
5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4ª en el que el cloruro es cloruro de calcio.

6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la concentración de dicha sal inorgánica es equivalente a una solución saturada de dicha sal en presencia del haluro de organoestaño.

20  
7ª.- Un método para aislar un haluro 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 catorce hojas y la presente escritas  
a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

27 DIC. 1975

P.A.

Alberio de Elizaburu  
Por Poder

