



446112A1

10	ES	11	NUMERO
		21	
		22	FECHA DE PRESENTACION
			16.3.75

P.- 62.292
Case NO.
ACD 1658

PATENTE DE INVENCION

19	PRIORIDADES	22	FECHA	23	PAIS
	21	NUMERO			
		75/03116	17.3.75		Holanda

17	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07F//C08K		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE HALUROS DE ORGANOESTAÑO"

71	SOLICITANTE (S)
	AKZO N.V.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

72	INVENTOR (ES)
	Ronald Eric Hutton y Joseph William Burley

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

IFG

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de haluros de organoestaño a partir de estaño metálico.

5 La invención se refiere también a compuestos que derivan de estos dihaluros de organoestaño, compuestos que son adecuados para ser usados como estabilizadores de polímeros tales como poli(cloruro de vinilo).

10 Los haluros de organoestaño son productos intermedios importantes en la preparación de estabilizadores de organoestaño para polímeros.

15 Los métodos comerciales de preparación de dichos haluros hacen uso con frecuencia de ruta de Grignard, la del alcohol-aluminio o la de Würtz, convirtiéndose cloruro de estaño en tetraalcohol-estaño que seguidamente se transforma en haluro de alcohol-estaño.

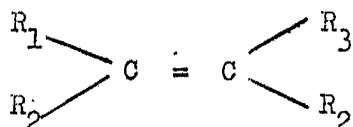
Sin embargo estos métodos son relativamente costosos y además presentan algunos riesgos para las personas que los realizan.

20 Menos peligroso y trabajoso es otro método conocido que parte de estaño metálico en cuyo método se hace reaccionar directamente estaño con un haluro de alcohol, para formar un haluro de alcohol-estaño.

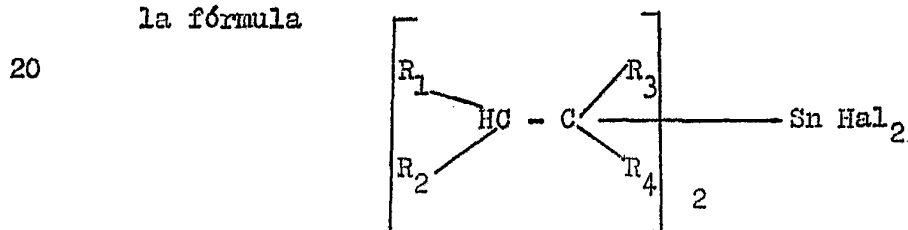
25 El camino directo últimamente mencionado se describe, por ejemplo, en la Memoria Descriptiva de la Patente Holandesa 144.283.

5 Sin embargo, este camino directo conocido carece de interés desde el punto de vista comercial puesto que exige el empleo de catalizadores a temperaturas relativamente elevadas y conduce a pérdidas considerables de estaño como resultado de la formación de subproductos.

10 Se ha encontrado que las desventajas anteriormente citadas pueden ser evitadas si, conforme a la invención, se hace reaccionar estaño metálico con un haluro de hidrógeno y una olefina del tipo



15 en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan hidrógeno o un grupo hidrocarbonado, con tal que de R_1 y R_2 por lo menos uno sea un grupo que contiene oxígeno, con un grupo carbonilo adyacente al doble enlace olefínico, en cuya reacción se forma un dihaluro orgánico de estaño que tiene la fórmula



25 La reacción entre el estaño metálico, un haluro de hidrógeno y una olefina activada por uno o más grupos

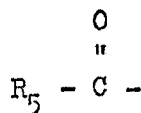
carbonilo, proporciona un rendimiento alto, calculado sobre el estaño, incluso bajo condiciones normales de temperatura y presión y sin el uso de catalizadores.

5 Se prefiere que, como haluro de hidrógeno, se use el cloruro de hidrógeno relativamente barato.

El radical carbonilo de activación en la olefina puede formar parte por ejemplo, de un grupo ácido, un grupo éster, un grupo aldehído o un grupo ceto. Como ejemplos de olefinas adecuadas pueden citarse:

10	ácido acrílico	cloruro de acrilofilo
	acrilato de metilo	1,1-bis(carboxietil)propileno
	crotonato de metilo	metil-vinil-cetona
	acrilato de metil-2-cl	
15	clohexilo	óxido de mesitilo
	ácido cinámico	metil-estiril-cetona
	éster metil-cinámico	

Por consiguiente, el procedimiento de esta invención se lleva a cabo preferiblemente usando una olefina en la que por lo menos uno de R_1 y R_2 es un grupo que contiene oxígeno, que posee la fórmula



25 en la que R_5 es hidrógeno, hidroxilo, halógeno, amino o

alcohilo, alcohilo sustituido o alcoxi, que contiene 1 -
18 átomos de carbono.

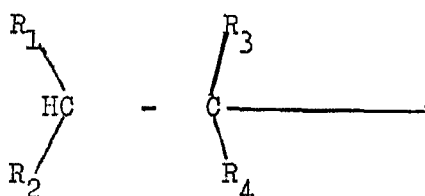
5 Opcionalmente, la reacción puede ser llevada a
cabo en un disolvente. Como ejemplos de disolventes ade-
cuados pueden citarse: éteres, alcoholes, ésteres e hi-
drocarburos clorados o no clorados. Como disolvente sir-
ve también un exceso de olefina.

10 El estaño metálico puede ser usado en cualquier
forma. En principio se prefiere usar estaño pulverizado
debido a su velocidad de reacción aumentada como resul-
tado de la gran superficie de estaño que se encuentra dis-
ponible.

15 Sin embargo, también puede hacerse uso directo
de estaño granulado que puede adquirirse comercialmente.
En este último caso es aconsejable un incremento moderado
de la temperatura de reacción con objeto de aumentar la
velocidad de reacción.

20 El procedimiento según la invención conduce nor-
malmente a la formación de un dihaluro de organoestaño
sustituido funcionalmente, que tiene la fórmula general
(R)₂Sn Hal₂, donde R representa el grupo anteriormente
definido.

25



5

Estos compuestos nuevos forman ahora el producto de partida para la preparación, mediante técnicas conocidas por sí mismas, de nuevos estabilizadores de organoestaño, excepcionalmente buenos, para poli(cloruro de vinilo) y otros polímeros, siendo reemplazados los átomos de halógeno con los restos orgánicos usuales tales como grupos ácido, tio-éster y tio-alcoholo.

Según la técnica de los estabilizadores de alcohol-estaño, es sabido que una mezcla de estabilizadores de dialcohol-estaño y monoalcohol-estaño tiene un efecto sinérgico.

De investigaciones previas llevadas a cabo por el Solicitante, se apreció que un dihaluro de estaño, un haluro de hidrógeno y una olefina activada con un grupo carbonilo, reaccionan uno con otro para formar un trihaluro de organoestaño de fórmula general $RSnHal_3$.

Se ha encontrado ahora que el procedimiento según la invención puede ser controlado de tal modo que parte del estaño metálico se convierte primeramente en dihaluro de estaño, que seguidamente reacciona formando

trihaluro de organoestaño.

5 De este modo es posible ahora para un estaño metálico tratarle directamente para obtener una mezcla de $(R)_2SnHal_2$ y $RSnHal_3$, cuya mezcla puede convertirse a continuación directamente en la mezcla de estabilizadores sinérgica deseada.

10 Como resultará evidente de los ejemplos que figuran a continuación, la cantidad de trihaluro en el haluro de organoestaño puede hacerse variar entre límites amplios, por ejemplo entre 0-95% en peso. Si ha de obtenerse una mezcla, la cantidad que ha de usarse estará comprendida habitualmente entre 5-60% en peso aproximadamente.

15 Para la formación simultánea en el producto de reacción de una cantidad arbitraria de trihaluro, es esencial que las reacciones en competencia entre el estaño y el haluro de hidrógeno por una parte y entre estas sustancias y la olefina activada por otra, sean influenciadas en favor de la primera reacción.

20 Dicha formación puede ser favorecida especialmente por tanto, cambiando las proporciones de los reactivos, el orden en que se añaden y/o la velocidad con que se efectúa la adición, la superficie de estaño disponible y, en menor grado, la temperatura.

25 Así pues, por ejemplo, el uso de un exceso de

olefina, una adición lenta del haluro de hidrógeno y una reducción de la superficie de estaño disponible, tenderá a conducir a una formación exclusiva del dihaluro $(R)_2SnHal_2$.

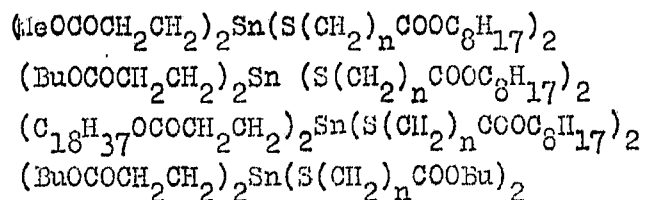
5 El cambio de las condiciones de reacción en orden inverso, conducirá a la formación aumentada del trihaluro $RSnHal_3$.

10 Los dihaluros de organoestaño $(R)_2SnHal_2$ mezclados, si se desea, con $RSnHal_3$ y hechos reaccionar con ácidos o mercaptanos del modo habitual, darán como resultado la formación de estabilizadores excelentes que poseen la fórmula general $(R)_2SnX_2$ que pueden ser mezclados con $RSnX_3$.

15 Estas sales de organoestaño con resto ácido X se forman, preferiblemente, por reacción con ésteres alcohil-tiocarboxílicos, alcohil-tioles, ácidos monocarboxílicos y ésteres parciales de ácidos policarboxílicos.

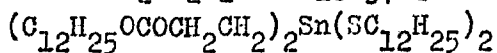
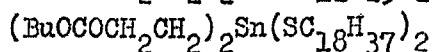
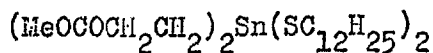
Como ejemplos específicos de buenos estabilizadores que derivan de los dihaluros de organoestaño presentes pueden citarse:

20 Tiocarboxilatos de alcohilo



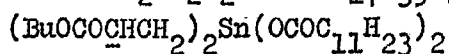
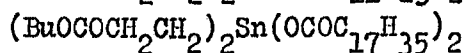
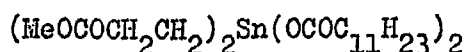
25 donde n=1 (tioacetato) ó 2 (tiopropionato).

Alcohol-mercaptidas



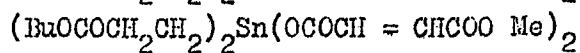
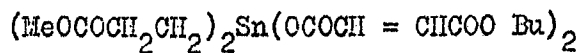
5

Carboxilatos



10

Esteres parciales



Los estabilizadores de organoestaño según la invención, conducirán, por lo general, a una mejor resistencia térmica de los polímeros, más particularmente PCV, que los estabilizadores tradicionales de butil-estaño.

15

En el caso de estabilizadores que contienen azufre se encuentra que el olor ha mejorado considerablemente.

20

En particular en el ramo de la alimentación (láminas para envasado y semejantes) la toxicidad del estabilizador es de gran importancia.

25

Se ha encontrado a este respecto, que diversos estabilizadores según la invención, son considerablemente más favorables que los estabilizadores de butil-estaño

convencionales.

Así, el valor de la DL_{50} (es decir, la dosis a que el 50% de los animales de experimentación muere) del estabilizador tradicional $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ en ratas, es de unos 500 mg por Kg de peso. Para el compuesto $(MeOCOCH_2CH_2)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$, sin embargo, este valor es del orden de magnitud de 12.000 mg/Kg.

Los ejemplos siguientes se proporcionan con el fin de ilustrar la presente invención.

Los Ejemplos I-XII describen la preparación de los dihaluros de organoestaño de la presente invención, con o sin la formación simultánea de trihaluros. Los Ejemplos XIII-XVI están relacionados con la preparación de estabilizadores a partir de estos haluros.

El Ejemplo XVII describe un ensayo comparativo con estos estabilizadores incorporados en PCV.

Ejemplo I

En un matraz de tres bocas de 500 ml colocado en un baño de enfriamiento y provisto de agitador, termómetro, condensador y un tubo de entrada de gas, se cargaron 60 g de estaño pulverizado, 87,4 g de acrilato de metilo y como disolvente 140 ml de éter dietílico.

Durante un periodo de tres horas aproximadamente y a una temperatura de 20°C se introdujeron en la mezcla, con agitación, en total 87 g de cloruro de hidróge-

no gaseoso, seco. Seguidamente, se evaporó el éter y se extrajo el residuo con 300 ml de cloroformo caliente. Quedaron aproximadamente 0,5 gramos de estaño sin reaccionar con indicios de cloruro estannoso.

5 Se eliminó el cloroformo del extracto cloro-
fórmico a 100°C y 4 mm de Hg, después de lo cual queda-
ron 177,2 g de una sustancia sólida blanquecina.

Por análisis (espectroscopía de resonancia de
spín nuclear) se encontró que esta sustancia era una
10 mezcla de di- y trihaluros de organoestaño, a saber
 $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$ y 27% en peso de $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$.

El rendimiento fue cuantitativo basado en el
estaño convertido. Después de que la mezcla hubo sido
lavada con éter dietílico, en el que el tricloruro es
15 bien soluble, quedó una sustancia cristalina, blanca, que
por análisis repetidos (espectroscopía infrarroja y de
resonancia de spín nuclear, así como análisis elemental)
se determinó que era $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$ puro, que te-
nía un punto de fusión de 132°C.

20 Ejemplo II

Mediante el método usado en el Ejemplo I, se
cargaron en el matraz 60 g de estaño pulverizado, 95,7
g de acrilato de metilo y 110 ml de éter dietílico, y
durante un período de 14 horas aproximadamente y a 20°C,
25 se hicieron pasar a la mezcla en total 42 g de cloruro

de hidrógeno gaseoso seco.

5 Como en el Ejemplo I, se eliminó el disolvente y el residuo se eliminó, después de lo cual quedaron 3,7 g de estaño sin convertir; y se obtuvieron del extracto 167,2 g de sustancia sólida blanca.

Se encontró que la sustancia era una mezcla de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$ y 3,5% en peso de $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$.

El rendimiento fue de 98%, calculado sobre la cantidad de estaño usada.

10 Ejemplo III

15 Mediante el método del Ejemplo I, se cargaron al matraz 60 g de estaño pulverizado, 37,1 g de acrilato de metilo y 140 ml de hexano, y durante un periodo de 12 1/2 horas se introdujeron 46 g de cloruro de hidrógeno gaseoso, seco. Se filtró la mezcla de reacción, se lavó con 100 ml de hexano y se extrajo con cloroformo caliente, después de lo cual quedaron 1,5 g de estaño sin convertir y el extracto proporcionó 173 g de sustancia sólida.

20 Por análisis se encontró que esta sustancia era una mezcla de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$ y 15,9% en peso de $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{COOMe}$. El rendimiento fue de 99%, calculado sobre el estaño convertido.

Ejemplo IV

25 En el matraz del Ejemplo I se introdujeron 60 g

de estaño pulverizado y 95,7 g de acrilato de metilo. Durante un periodo de 45 minutos se añadieron con agitación en total 115 g de ácido clorhídrico (35,4%), después de lo cual se continuó la agitación durante 4 horas. Seguidamente, se filtro la mezcla de reacción, se lavó con agua y se extrajo con cloroformo. Quedaron 14,9 g de estaño sin convertir y del extracto se obtuvieron 103,5 g de sustancia sólida, encontrándose por análisis que era $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$, estando contenido el resto en el agua de lavado al estado de cloruro de estaño.

Ejemplo V

Mediante el método del Ejemplo I se introdujeron en el matraz 60 g de estaño pulverizado y 174,2 g de acrilato de metilo (que también sirve de disolvente). Seguidamente, a lo largo de un periodo de 15 horas, se introdujeron en total 40 g de cloruro de hidrógeno gaseoso seco. Se filtró la mezcla de reacción y se lavó con 20 g de acrilato de metilo.

Al extraer con cloroformo quedaron 5,0 g de estaño sin convertir y el extracto proporcionó 141,2 g de producto cristalino de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$ puro con un rendimiento del 84,6%, calculado sobre estaño convertido. Se encontró que el filtrado contenía todavía 17,3 g de dicho producto, siendo el rendimiento final de 95%.

Ejemplo VI

Según el procedimiento usado en el Ejemplo I, se cargaron al matraz 60 g de estaño pulverizado, 95,7 g de acrilato de metilo y 140 ml de éter dietílico. Seguidamente, a lo largo de un periodo de 10 1/2 horas se introdujeron en total 110 g de bromuro de hidrógeno seco.

Una vez eliminado el disolvente, se extrajo el residuo con 300 ml de cloroformo caliente quedando 9,5 g de estaño sin convertir.

La evaporación del extracto proporcionó 196,0 g de sustancia sólida que se analizó resultando ser una mezcla de $\text{Br}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$ que tenía un punto de fusión de 137°C y 19,7 por ciento en peso de $\text{Br}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CCOMe}$. El rendimiento fué cuantitativo, calculado sobre el estaño convertido.

Ejemplo VII

En el matraz del Ejemplo I se introdujeron 60 g de estaño pulverizado, 99, 2 g de óxido de mesitilo y 140 ml de éter dietílico.

Seguidamente, a lo largo de un periodo de 10 1/2 horas, se introdujeron 70 g de cloruro de hidrógeno gaseoso seco.

Después de filtrar y lavar con 150 ml de éter enfriado con hielo, se extrajo el residuo con 300 ml de cloroformo. No quedó estaño y el extracto proporcionó

84,6 g de una sustancia cristalina de color pardo claro, que era $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe})_2$ puro que tenía un punto de fusión de 158°C.

5 El rendimiento calculado sobre estaño convertido fué de 43%.

Después de evaporación el filtrado etéreo proporcionó todavía 89,5 g de producto pardo oscuro, que se encontró contenía aproximadamente 40 por ciento en peso de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe})_2$ y 40 por ciento en peso de $\text{Cl}_3\text{SnCMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$.

10 Así el rendimiento final total de compuestos de organoestaño fué de 80% aproximadamente.

Ejemplo VIII

15 En el matraz del Ejemplo I se introdujeron 60 g de estaño pulverizado, 78,0 g de metil-vinil-cetona, y 140 ml de éter dietílico. Seguidamente, a lo largo de un periodo de 14 horas, se introdujeron 54 g de cloruro de hidrógeno gaseoso seco. La mezcla de reacción se filtró para eliminar indicios de estaño sin convertir (aproximadamente 0,1 g) y seguidamente se evaporó a 100°C y 4 mm de Hg, después de lo cual quedaron 162,4 g de una sustancia sólida de color pardo oscuro.

20 Por análisis se encontró que esta sustancia contenía aproximadamente 40 por ciento en peso de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe})_2$ y 40 por ciento en peso de $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COMe}$.

El rendimiento total de compuestos de organoes-
taño fué de 80% aproximadamente, calculado sobre el esta-
ño convertido.

Ejemplo IX

5 En el matraz del Ejemplo I se cargaron 60 g de
estaño pulverizado, 91,5 de cloruro de acrilóilo y 140
ml de éter dietílico. A lo largo de un periodo de 19 1/2
horas, se introdujeron en total 60 g de cloruro de hidró-
10 geno gaseoso seco. La filtración dió como resultado la
separación de la mezcla de reacción de 24 g de estaño
sin convertir, y seguidamente se evaporó. El residuo se
extrajo con 300 ml de cloroformo caliente, después de
lo cual el extracto, por evaporación, proporcionó 103 g
de una sustancia solida de color pardo. Por análisis
15 se encontró que esta sustancia estaba constituida princi-
palmente por $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$, además de algo de
 $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2$. No fué posible efectuar muy bien la
determinación exacta del rendimiento debido a la presen-
cia de materia orgánica.

20 Ejemplo X

 En el matraz del Ejemplo I se introdujeron 60
g de estaño pulverizado, 129,6 g de acrilato de n-butilo
y 140 ml de éter dietílico. A lo largo de un periodo de
20 horas se introdujeron en total 54 g de cloruro de hi-
25 drógeno gaseoso seco. La filtración de la mezcla de

reacción dió como resultado la separación de 0,2 g de estaño sin convertir, después de lo cual el filtrado, por evaporación, proporcionó 224 g de un líquido transparente e incoloro que por análisis se encontró estaba constituido principalmente por $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$ además de una pequeña cantidad de $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$.

El rendimiento total fué de 97% aproximadamente, calculado sobre el estaño convertido. Siendo un líquido aquí el producto de la reacción, el método usado en este ejemplo es excelentemente adecuado para una operación en proceso continuo.

Ejemplo XI

En el matraz del Ejemplo I se introdujeron 60 g de estaño pulverizado, 101,2 g de metacrilato de metilo y 140 ml de éter dietílico. Seguidamente, durante un periodo de 22 horas se introdujeron en total 44 g de cloruro de hidrógeno gaseoso seco. La mezcla de reacción se evaporó y el residuo se extrajo con 300 ml de cloroformo caliente. De este modo quedaron 33,3 g de estaño sin convertir y el extracto finalmente proporcionó 67,3 g de una sustancia cristalina, encontrándose por análisis que estaba constituido por $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CHMeCOOMe})_2$ que tenía un punto de fusión de 111°C y 57,5 por ciento en peso de $\text{Cl}_3\text{SnCHMeCOOMe}$. El rendimiento total fué de 84%, calculado sobre estaño convertido.

Ejemplo XII

El matraz del Ejemplo I se equipó con una camisa de calefacción y se llenó con 60 g de estaño granulado y 129,6 g de acrilato de n-butilo. El contenido del matraz se calentó entonces a 120°C después de lo cual, a lo largo de un periodo de 12 horas, se introdujeron en total 78 g de cloruro de hidrógeno gaseoso seco. La mezcla de reacción se filtró para separar el estaño sin convertir (9,8 g) y el filtrado se evaporó para eliminar el acrilato de butilo restante y el acrilato clorhidratado obtenido como subproducto. Quedaron 179,8 g de un líquido transparente prácticamente incoloro, encontrándose por análisis que estaba constituido principalmente por $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOBu})_2$. El rendimiento fué de 95% calculado sobre el estaño convertido. El producto estaba ligeramente contaminado con poli(acrilato de butilo).

Ejemplo XIII

En un vaso de precipitados de 600 ml provistos de agitador, termómetro y una placa de calentamiento, se introdujeron 54,6 g de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$ (aislado como en el Ejemplo I), 64,3 g de tioglicolato de iso-octilo y como disolvente, 200 ml de tetrahidrofurano.

Se añadieron a la mezcla, con agitación, 26,6 g de bicarbonato de sodio anhidro, seguido de calentamiento durante 2 horas a 50°-60°C. Se filtró el cloruro de

sodio resultante y se concentró el filtrado obteniéndose 104,8 g de un líquido incoloro. El líquido caliente se filtró de nuevo y se caracterizó mediante análisis como $(\text{MeOCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$.

5 Mediante la síntesis anterior es también posible transformar una mezcla de di- y trihaluros de organoestaño en una mezcla de los correspondientes compuestos de tioglicolato-estaño.

Ejemplo XIV

10 En un matraz de tres bocas según el ejemplo I, se introdujeron 64,5 g de ácido láurico y 12 g de hidróxido de sodio disueltos en 250 ml de agua. La temperatura se aumentó a 70°-80°C, seguido por la adición de 54,6 g de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$, y la temperatura aumentada se mantuvo durante 1 hora. Seguidamente, se añadieron 150 ml de tolueno y se continuó agitando durante 5 minutos más.

20 La capa toluénica resultante se separó y se concentró obteniéndose 102 g de un líquido de color amarillo claro que contenía $(\text{MeOCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCC}_{11}\text{H}_{23})_2$.

Mediante el mismo procedimiento usando anteriormente puede transformarse una mezcla de di- y trihaluros de organoestaño en una mezcla de los compuestos de laurato-estaño correspondiente.

25 Ejemplo XV

En un vaso de precipitados de 600 ml se cargaron 72,7 g de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$, 80,8 g de lauril-tiol y, como disolvente, 250 ml de tetrahidrofurano. Después de la adición, con agitación, de 42,4 g de carbonato sódico anhidro, la mezcla se calentó durante 1 hora a 60°C. Seguidamente, se filtró el cloruro de sodio y se concentró el filtrado hasta obtener 137 g de un líquido incoloro encontrándose por análisis que estaba constituido por $(\text{MeOCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$.

Del mismo modo pueden ser obtenidas mezclas de compuestos de di- y tri-tiolauril-estaño.

Ejemplo XVI

En un vaso de precipitados de 600 ml se cargaron 72,7 g de $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe})_2$, 68,8 g de maleato de monobutilo y como disolvente 250 ml de tetrahidrofurano. Después de añadir 33,6 g de bicarbonato de sodio anhidro se mantuvo la temperatura a 60°C durante 1 hora. Se separó por filtración el cloruro de sodio y el filtrado se concentró hasta obtener 124 g de un líquido incoloro que contenía $(\text{MeOCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOBu})_2$.

Del mismo modo pueden transformarse los correspondientes di- y trihaluros de organoestaño en mezclas de compuestos de di- y trimaleato-estaño.

Ejemplo XVII

Se ensayó el efecto estabilizador de los com-

puestos de organoestaño de fórmula general $(\text{MeOCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnX}_2$,
obtenidos en los Ejemplos XIII a XVI, en poli(cloruro de
vinilo), y se comparó con el de los estabilizadores de
dibutil-estaño conocidos, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnX}_2$.

5 En cada caso se añadió 2 por ciento en peso de
estabilizador, calculado sobre el PCV (plastificado) y se
determinó la resistencia al calor a base de la alteración
de color con el tiempo, a una temperatura de 185°C.

10 También se llevó a cabo un ensayo sobre botellas
de PCV que contenía 1% en peso de una mezcla de estabili-
zador según el Ejemplo XIII y 10% en peso de los compues-
tos RSnX_3 correspondientes y sobre botellas que contenían
1% en peso del último compuesto mencionado solamente.

Los resultados están resumidos en la tabla.

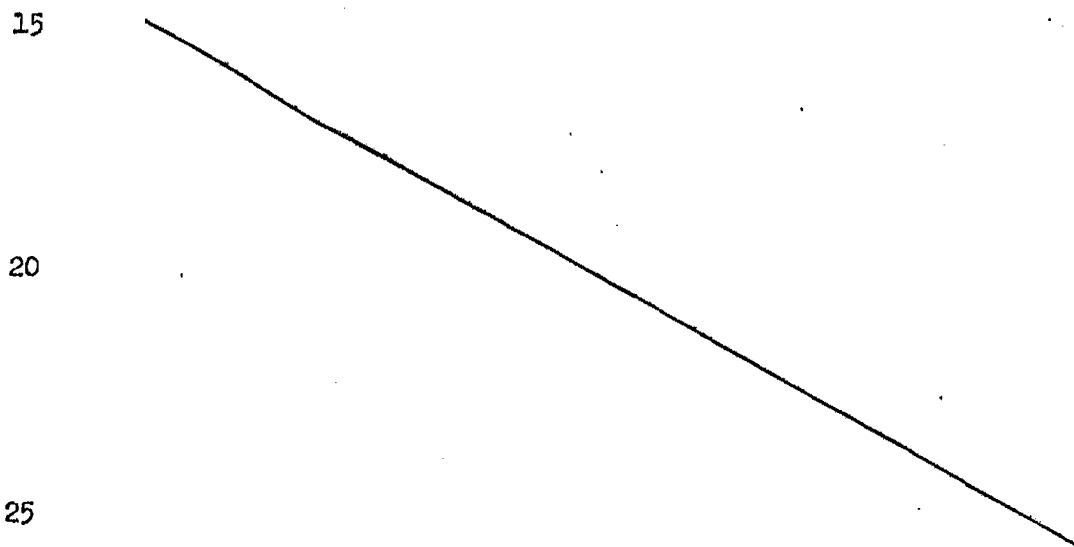


Tabla
Resistencia al calor de PCV estabilizado a 185°C

5 min.	estab.	$(C_4H_9)_2SnX_2$, donde X				$(MeOCOCH_2CH_2)_2SnX_2$, donde X				$MeOCOCH_2CH_2SnX_3$, donde X	
		TGIO	L	LT	MBM	TGIO	L	LT	MBM	TGIO (con 10% X ₃)	TGIO
10	0	i	i	m.c.	i	i	i	i	a.m.c.	i	i
	50	a.c.	an.	a	n	i	a.m.c.	i	an	i	a.c.
	70	a	an.	o	a	a.m.a	n	a	n	i	n
15	90	n	n	n	n	n		n		n	

TGIO = tioglicolato de iso-octilo (Ejemplo XIII) i = incoloro c = claro
 L = Laurato (Ejemplo XIV) a = amarillo m.c. = muy claro
 20 LT = Lauril-tio (Ejemplo XV) an = anaranjado o = oscuro
 MBM = Monobutilmaleato (Ejemplo XVI) n = negro

25

La tabla muestra que los estabilizadores conforme a la invención conducen a una estabilidad mejorada. Esto es particularmente evidente del "color primitivo" considerablemente mejorado, es decir, no tuvo lugar cambio o sólo tuvo lugar un pequeño cambio en el primer periodo de calentamiento.

10 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:

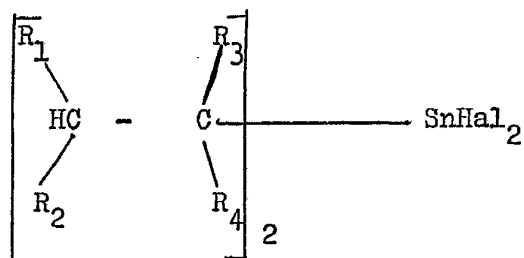
15 1ª.- Un procedimiento de preparación de haluros de organoestaño a partir de estaño metálico, caracterizado porque se hace reaccionar estaño metálico con un haluro de hidrógeno y una olefina del tipo



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan hidrógeno o un grupo hidrocarbonado, con tal que de R_1 y R_2 uno al menos sea un grupo que contiene oxígeno con un grupo carbonilo adyacente al doble enlace olefínico, en cuya reacción se forma un dihaluro de organoestaño que tiene la fórmula

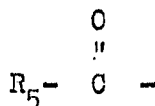
5

10



2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque de R_1 y R_2 al menos uno es un grupo que contiene oxígeno que posee la fórmula

15



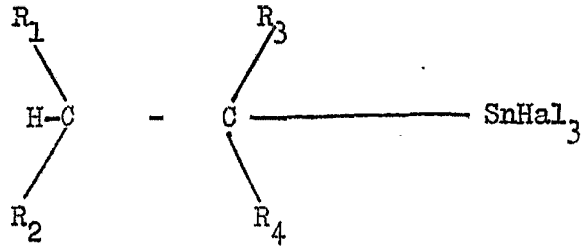
donde R_5 es hidrógeno, hidroxilo, halógeno, amino o alcoholilo, alcoholilo sustituido o alcoxi, conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono.

20

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se deja que la reacción tenga lugar con la formación simultánea de un trihaluro de organoestaño que tiene la fórmula

25

5



4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se forma una mezcla de haluros de organoestaño que contiene de 5 a 60% en peso de trihaluro de organoestaño.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la olefina se selecciona del grupo constituido por ácido acrílico, ésteres y amidas de acrilato, vinil-alcohol-cetonas y haluros de acrilofilo.

15

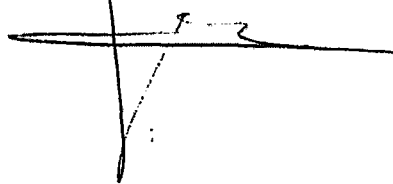
6ª.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE HALUROS DE ORGANOESTAÑO.

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

20

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

Madrid, 16 MAR, 1976

P. A.
Fernando de Elizaburu
Por Poder


4.2.76

R.R.R.

- 25 -