



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A 1
	21	452.340	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		13-10-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.250

M & T Case 1151

40	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		622.374	14-10-75		E.U.A.
		Int. Cl. <sup>3</sup> <u>C07F 7/22</u>			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			<u>C07F</u>		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN METODO PARA AISLAR UN HALURO DE ORGANOESTANO"

71	SOLICITANTE (S)
	M. & T CHEMICALS, INC.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	William Albert Larkin y Alfred Stoloff

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 Este invento se refiere a un método para recuperar ciertos haluros de organoestaño solubles en agua de soluciones acuosas que contienen complejos de estos compuestos de organoestaño con amoníaco o una amina.

5 Los haluros de organoestaño de la fórmula general  $R_a SnX_{4-a}$  en la que cada R representa un radical hidrocarbonado, particularmente un radical alcohol inferior y X representa cloro, bromo o yodo, y a es 1, 2 ó 3 se emplean como biocidas para reprimir una variedad 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 productos intermedios para preparar derivados de organoestaño que son útiles como catalizadores, herbicidas, insecticidas, agentes anti-microbianos y para una variedad de otras aplicaciones en la agricultura y las industrias de revestimiento y química en general. Por ejemplo, cuando se aplican a artículos de vidrio calentados tales como botellas y otros recipientes, los haluros de organoestaño se descomponen para proporcionar un revestimiento adherente de óxido estánnico sobre el vidrio. Esto es frecuentemente la primera etapa en la formación de revestimientos conductores, protectores o decorativos sobre recipientes de vidrio.

25 Los haluros de organoestaño son relativamente costosos y pueden presentar un nivel importante de toxicidad para los mamíferos. Por consiguiente usualmente es deseable recuperar sustancialmente la totalidad de estos compuestos bien sea como productos finales o como materiales de partida no convertidos. Los haluros de organoestaño re-

30

1 recuperados deben estar relativamente puros.

Muchos de los haluros de alcohol estaño inferiores pueden ser particularmente difíciles de recuperar en forma pura. Estos compuestos son líquidos volátiles y corrosivos. Deben tomarse precauciones especiales durante el  
5 tratamiento y transporte de estos materiales. Si se deja que entren en contacto con la piel o el conducto respiratorio, los efectos perjudiciales son similares a los producidos por el cloruro de hidrógeno.

10 Se ha descrito en la bibliografía química que los haluros de organoestaño reaccionan con aminas o amoníaco anhidro para proporcionar complejos sólidos. Estos complejos están frecuentemente en forma de polvos blancos finos que no presentan ninguno de los riesgos asociados a  
15 los haluros de organoestaño libres. Los complejos se descomponen fácilmente en presencia de soluciones acuosas de ácidos minerales, proporcionando el haluro de organoestaño correspondiente. Aunque los complejos antes mencionados facilitan la recuperación y tratamiento de los haluros de organoestaño, el problema que aun permanece es como aislar  
20 un haluro de organoestaño soluble en agua de una solución acuosa de un ácido mineral que se emplea para descomponer el complejo correspondiente del haluro con amoníaco o una amina. Un método convencional para recuperar haluros de organoestaño solubles en agua de una solución acuosa es  
25 por destilación, con lo cual una parte o la totalidad del agua se separa 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  
30

1 pueden diferir suficientemente para permitir la separación  
de los compuestos de organoestaño por destilación fraccio-  
nada una vez que se separa el agua. La destilación puede  
no ser posible sin pérdidas significativas de producto, si  
5 el punto de ebullición del haluro de organoestaño está pró-  
ximo al del agua o si el compuesto de organoestaño se des-  
compone en una magnitud apreciable cuando se calienta a la  
temperatura requerida para separar el agua. Incluso si la  
separación deseada puede efectuarse por destilación, el  
10 proceso requiere un equipo costoso y cantidades considera-  
bles de energía en forma de calor. Además, el compuesto de  
organoestaño recuperado puede requerir un tratamiento adi-  
cional para conseguir el nivel de pureza deseado. Los halu-  
ros de organoestaño que funden por encima de la temperatu-  
ra ambiente pueden purificarse frecuentemente por recrista-  
lización, sin embargo esto requiere una etapa de proceso  
adicional y el empleo de disolventes orgánicos. Puesto que  
15 muchos de los disolventes orgánicos son inflamables y/o  
volátiles, presentan un riesgo para la seguridad y la salud  
del personal que trabaja con estos materiales además de au-  
mentar los costes de fabricación.

Un objeto de este invento es proporcionar un mé-  
todo sencillo y de un coste relativamente bajo para recupe-  
rar cierto número de haluros de organoestaño solubles en  
25 agua en una forma relativamente pura y con alto rendimiento  
a partir de medios acuosos que contiene un complejo de es-  
tos compuestos con amoníaco o una amina. Se ha encontrado  
ahora que este objeto puede conseguirse añadiendo al medio  
acuoso que contiene estos complejos insolubles en agua una  
30 cantidad suficiente de ácido para descomponer completamente

1 el complejo y un electrolito inorgánico fuerte en una can-  
tidad suficiente para formar una solución parcial o comple-  
tamente saturada a la temperatura ambiente, y luego calen-  
tar la solución resultante para efectuar una separación  
5 del haluro de organoestaño.

#### RESUMEN DEL INVENTO

Este invento 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  
10 partir de un medio acuoso que contiene más de aproximada-  
mente 55% en peso de dicho haluro de organoestaño en forma  
de un complejo insoluble en agua con amoníaco o una amina,  
consistiendo el método esencialmente en la secuencia si-  
guiente de etapas:

- 15 1. combinar con dicha solución acuosa: a) una  
cantidad de una sal inorgánica inerte soluble  
en agua suficiente para alcanzar la concentra-  
ción de, desde 50 g de dicha sal por  $100 \text{ cm}^3$   
de agua hasta la concentración equivalente a  
20 una solución saturada de dicha sal, y b) un  
ácido mineral no oxidante en una cantidad no  
suficiente para descomponer completamente di-  
cho complejo;
  - 25 2. calentar la solución resultante a una tempera-  
tura comprendida entre la del ambiente y el  
punto de ebullición de la solución para efec-  
tuar una separación del haluro de organoestaño  
de la fase acuosa;
  - 30 3. aislar el haluro de organoestaño.
- En la fórmula anterior a es el número entero 2 ó

1 3 y X representa cloro, bromo o yodo.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

5 El presente método para separar complejos de ami-  
na de ciertos haluros de organoestaño solubles en agua de  
una solución acuosa se asemeja a la conocida técnica llama-  
da "salificación", en la cual un electrolito fuerte, usual-  
mente una sal muy soluble de un metal polivalente, se aña-  
de a una solución acuosa que contiene un electrolito débil  
solubilizado con el fin de precipitar éste último de la so-  
lución en forma de un líquido o sólido inmisible. Una se-  
paración del haluro de organoestaño de la fase acuosa que  
contiene la sal inorgánica se consigue calentando la solu-  
ción. A este respecto el método presente difiere de la "sa-  
lificación" convencional, que usualmente se realiza a una  
15 temperatura ambiente o inferior a la del ambiente. Una vez  
separado de la fase acuosa, el haluro se aísla fácilmente  
por métodos convencionales, que incluyen decantación y fil-  
tración. Puesto que la solubilidad del electrolito inorgá-  
nico aumenta usualmente a medida que se eleva la temperatu-  
ra, es improbable que precipite algo de electrolito de la  
20 solución junto con el haluro de organoestaño.

Empleando la presente técnica es factible recupe-  
rar al menos el 65% de los haluros de organoestaño presen-  
tes en una solución acuosa.

25 Aunque el método presente es operable empleando  
complejos de haluros de dimetilestaño o trimetilestaño y  
trihaluros de butilestaño, los haluros de etilestaño corres-  
pondientes no pueden ser precipitados por este método. Esto  
es sorprendente e inesperado.

30 De acuerdo con el presente método los complejos de

1 haluros de organoestaño con amoníaco o aminas se descompo-  
nen haciendo reaccionar los complejos con una solución  
acuosa de un ácido mineral. Cualquiera de los ácidos minera  
les conocidos excepto los ácidos fuertemente oxidantes, ta  
5 les como el ácido nítrico pueden emplearse para este fin.  
Puesto que se sabe que algunos ácidos forman compuestos re  
lativamente estables con los haluros de organoestaño que  
pueden interferir con la precipitación de estos haluros en  
presencia de electrolitos fuertes, el número de equivalen  
10 tes de ácido añadido ha de ser estequiométricamente igual  
al número de equivalentes de amina o amoníaco que están  
formando complejos con el haluro de organoestaño. Esto ase  
gurará que no está presente sustancialmente ácido libre des  
pués de la descomposición del complejo.

15 Los ácidos minerales adecuados incluyen ácido  
clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico y perclóri  
co.

Para reducir al mínimo el número de etapas de tra  
tamiento requeridas para aislar los haluros de organoesta  
20 ño presentes, el ácido mineral y el electrolito fuerte an  
tes mencionado están presentes preferiblemente en la misma  
solución. El complejo se descompone y el haluro de organoes  
taño resultante precipita del mismo medio líquido. Muchos  
productos de neutralización del ácido mineral y la amina o  
25 amoníaco liberados por descomposición del complejo permane  
cen en solución y no deberían interferir con la recupera  
ción subsiguiente del haluro de organoestaño. Si el produc  
to de neutralización es insoluble, puede ser fácilmente se  
parado por técnicas convencionales tales como filtración an  
30 tes de que se caliente la mezcla de reacción para recuperar

1 el haluro de organoestaño. Más preferiblemente el ácido mi-  
neral seleccionado es uno que forma un producto de reacción  
soluble en agua con la amina que está formando complejo con  
el haluro de organoestaño. El ácido clorhídrico se prefie-  
5 re entre los ácidos minerales que proporcionan productos  
de descomposición solubles en agua.

La totalidad de los haluros de organoestaño pre-  
sentes pueden aislarse de su solución acuosa cuando están  
presentes a una concentración mayor de aproximadamente 55%  
10 en peso. Si una solución dada es demasiado diluida para  
una separación efectiva, empleando el presente método, al-  
go del agua debe ser separada por destilación, la cual se  
realiza preferiblemente bajo presión reducida para evitar  
o al menos reducir al mínimo la descomposición inducida por  
15 calor del compuesto de organoestaño.

Dependiendo de la solubilidad del haluro de orga-  
noestaño en agua, la concentración mínima de sal inorgánica  
necesaria para precipitar completamente el haluro de organo-  
estaño está entre 50 y 130% o más de la cantidad teóricamen-  
20 te equivalente a una solución saturada de la sal a tempera-  
tura ambiente. Algunas sales formarán soluciones sobresatu-  
radas bajo ciertas condiciones, que cabría achacar a una so-  
lubilidad superior a la máxima teórica.

El método del presente invento para aislar halu-  
25 ros de organoestaño a partir de una solución acuosa de sa-  
les inorgánicas difiere de una "salificación" convencional  
de electrolitos débiles en que una vez que el compuesto de  
organoestaño se separa de la solución saturada calentada no  
se redissuelve cuando la solución se enfría a la temperatura  
30 ambiente. La precipitación de electrolitos débiles de solu-

1 ciones acuosas es usualmente una reacción reversible, por-  
que una vez que se forma la segunda fase puede ser redi-  
suelta ajustando la concentración de electrolito fuerte,  
la temperatura de la fase acuosa o ambas a niveles a los  
5 que existe una única fase.

Las sales inorgánicas adecuadas para precipitar  
los haluros de organoestaño presentes no reaccionan con el  
haluro de organoestaño y son solubles a temperatura ambien-  
te en la magnitud de al menos aproximadamente 50 g por ca-  
10 da 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 ase-  
quibles incluye, pero no están limitadas a:

15 bromato de amonio,  
yoduro de amonio  
bromuro de bario  
yoduro de bario  
nitrato de calcio  
20 haluros férricos  
acetato de plomo  
bromuro de litio  
acetato de magnesio  
haluros de níquel  
25 acetato de potasio  
carbonato de potasio  
fluoruro de potasio  
yoduro de potasio  
yoduro de sodio  
30 bromuro de estroncio

1 yoduro de estroncio

La concentración de sal necesaria para precipitar completamente el haluro de organoestaño variará dependiendo de la solubilidad del haluro de organoestaño. Concentraciones de sal mayores de 50 g por 100 cm<sup>3</sup> de agua son usualmente requeridas para recuperar más de aproximadamente 50% del haluro de organoestaño. Para los haluros más solubles, tales como el dicloruro de dimetilestaño, una solución saturada o sobresaturada en la sal, equivalente a al menos 200 g de sal por 100 cm<sup>3</sup> de agua, puede ser requerida para recuperar más de aproximadamente 90% del compuesto de organoestaño.

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 el cloruro férrico hexahidratado contienen casi cantidades iguales de sal y agua. Estas sales hidratadas son por tanto demasiado ineficaces para empleo en el presente método debido a la cantidad inusualmente grande requerida para obtener la concentración deseada de sal en la solución.

Los complejos de haluros de estaño orgánicos e inorgánicos con amoníaco o aminas se preparan fácilmente combinando el haluro con el reactivo formador de complejos. Cuando los reactivos están en fase de vapor, la reacción es instantánea, para todos los fines prácticos a la temperatura ambiente, sin embargo puede ser deseable mantener los reactivos en contacto uno con el otro durante varios minutos para asegurar una reacción completa. Para reacciones que emplean una fase líquida, la temperatura de la mezcla de reacción está comprendida preferiblemente entre 20 y 100°C.

1 Puesto que usualmente la reacción es exotérmica, puede no  
requerirse calentamiento externo. El complejo sólido preci-  
pita en la cámara o recipiente de reacción, frecuentemente  
5 en forma de un polvo blanco finamente dividido. En aquellos  
casos en que la amina es un líquido la reacción con el ha-  
luro de organoestaño puede efectuarse "de modo neto", es  
decir sin diluyente de ningún tipo, o en presencia de un  
líquido orgánico inerte adecuado tal como n-hexano, bence-  
no o tolueno.

10 Los haluros de organoestaño presentes reacciona-  
rán con virtualmente la totalidad de las aminas primarias,  
secundarias y terciarias en las que el átomo de nitrógeno  
no esté impedido de modo que se evite una asociación entre  
el átomo de nitrógeno de la amina y el haluro de organoes-  
15 taño.

Las aminas adecuadas para empleo en la prepara-  
ción de aductos insolubles en agua con los haluros de orga-  
noestaño presentes son aminas primarias, secundarias y ter-  
ciarias en la que los radicales hidrocarbonados unidos al  
20 átomo de nitrógeno contienen entre 1 y 20 átomos de carbo-  
no. Aminas representativas incluyen metilamina, dimetilami-  
na, n-propil-amina e isómeros estructurales de las mismas,  
anilina y aminas heterocíclicas tales como pirídina. Para  
ser útil en el presente método para recuperar haluros de  
25 organoestaño la sal formada después de la disociación del  
complejo de haluro de organoestaño-amina con el ácido acuo-  
so debe ser preferiblemente soluble en agua. Si la sal no  
es soluble en agua precipitará junto con el haluro de orga-  
noestaño cuando el complejo se añade a una solución acuosa  
30 acidificada de una sal inorgánica. La separación de la sal

1 del haluro de organoestaño requeriría una etapa adicional de filtración o decantación para separar la sal, aumentando con ello el coste del proceso de recuperación.

5 Como se ha descrito previamente, cuando se desea recuperar el haluro de organoestaño del complejo, éste se combina con agua que contiene suficiente ácido para descomponer el complejo y liberar el haluro de organoestaño. La sal inorgánica que ha de emplearse para precipitar el haluro puede estar presente en la solución ácida acuosa antes  
10 mencionada o se añade después de la descomposición del complejo.

Los ejemplos siguientes muestran realizaciones preferidas del método presente y demuestran que el método no puede emplearse con haluros de organoestaño que no están dentro del alcance del invento, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Todas las partes y porcentajes son en peso.

#### EJEMPLO 1

20 Este ejemplo demuestra la preparación y descomposición de un complejo con amoníaco de tricloruro de butil-estaño y la recuperación del haluro de organoestaño resultante de la solución acuosa.

25 Un recipiente que contiene tricloruro de butil-estaño se calentó a 120°C. El vapor resultante se arrastró en una corriente de nitrógeno y se dirigió a un recipiente de reacción de vidrio de 2 litros de capacidad. Cuando se admitió amoníaco gaseoso anhidro en este recipiente de reacción se formó un precipitado blanco finamente dividido y la pared del recipiente de reacción se calentó. Por análisis  
30 del precipitado blanco se encontró que contenía 33,0% en pe

1 so de estaño, 9,9% de nitrógeno, 13,6% de carbono, 5,8% de  
hidrógeno y 29,5% de cloro. El análisis calculado para un  
complejo de la fórmula  $C_4H_9SnCl_3 \cdot 3NH_3$  es 35,7% de estaño,  
12,6% de nitrógeno, 14,4% de carbono, 5,4% de hidrógeno y  
5 32,1% de cloro.

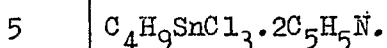
El complejo se descompuso añadiendo gradualmente  
una parte de 90 gramos de complejo a una solución acuosa  
que contenía 200 g de agua, 400 g de cloruro de calcio di-  
hidratado y 90 g de ácido clorhídrico acuoso concentrado  
10 (21 normal). La mezcla resultante se calentó a una tempera-  
tura de 115°C. La solución se agitó durante la adición del  
complejo. La agitación se continuó hasta que se hizo reac-  
cionar completamente el complejo, lo cual requirió entre  
15 y 30 minutos. El tricloruro de butilestaño precipitó de  
15 la mezcla de reacción en forma de un líquido inmiscible y  
se recuperó empleando un embudo de decantación. El tricloro-  
ruro de butilestaño recuperado pesó 67 gramos lo cual es  
equivalente a un rendimiento del 88%, basado en el peso del  
haluro de organoestaño presente en el complejo original.

#### 20 EJEMPLO 2

Este ejemplo demuestra la preparación de un com-  
plejo de piridinatricloruro de butilestaño.

Una parte de 14,6 g (0,2 moles) de piridina se  
añadió gradualmente a una solución agitada que contenía  
25 28,2 g (0,1 moles) de tricloruro de butilestaño y 100 g de  
benceno. Se desprendió calor y se formó un precipitado blan-  
co. Se continuó la agitación durante aproximadamente 5 minu-  
tos, después de los cuales el complejo se aisló, se lavó  
con benceno y luego se secó a 50°C bajo una presión reduci-  
30 da durante 1 hora. El material seco pesó 40 g, que es equi-

1 valente a un rendimiento de 93%, basado en el peso del tri-  
cloruro de butilestano. Por análisis se encontró que el sólido  
contenía 26,49% de estaño, 24,32% de cloro y 6,35% de  
nitrógeno. Este análisis corresponde a la fórmula:



Se preparó un complejo de tricloruro de metilestano y piridina como se ha descrito en la primera parte de este ejemplo, empleando 22 g de tricloruro de metilestano, 15,8 g de piridina y 100 cm<sup>3</sup> de benceno.

10 EJEMPLO 3

Este ejemplo demuestra la descomposición de diversos complejos de haluro de organoestano-amina y la recuperación del haluro de organoestano correspondiente de un medio acuoso.

15 Una muestra de 1,0 g de diversos complejos que contenían dicloruro de dimetilestano o tricloruro de butilestano se añadió con agitación a 7 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa que contenía 33% en peso de cloruro cálcico dihidratado. Una porción de 1 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico acuoso concentrado (12N) se añadió a cada porción de 7 cm<sup>3</sup> de la solución  
20 de sal antes de la adición del complejo. La mezcla resultante se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante cinco minutos. La mezcla se dejó luego enfriar, y se anotó la temperatura a la cual ocurría la separación de fases  
25 y se registró en la Tabla siguiente junto con el aspecto físico de la fase inferior.

1	Componentes del Complejo		Temperatura de separación de fases (°C)	Fase separada
	Haluro	Amina		
	$C_4H_9SnCl_3$	$NH_3$	75	Aceite
5	$C_4H_9SnCl_3$	$C_5H_5N$	95	Aceite
	$(CH_3)_2SnCl_2$	$(CH_3CH_2)_2NH$	90	Sólido
	$(CH_3)_2SnCl_2$	$C_5H_5N$	75	Sólido
	$(CH_3)_2SnCl_2$	$NH_3$	< 21	Sólido

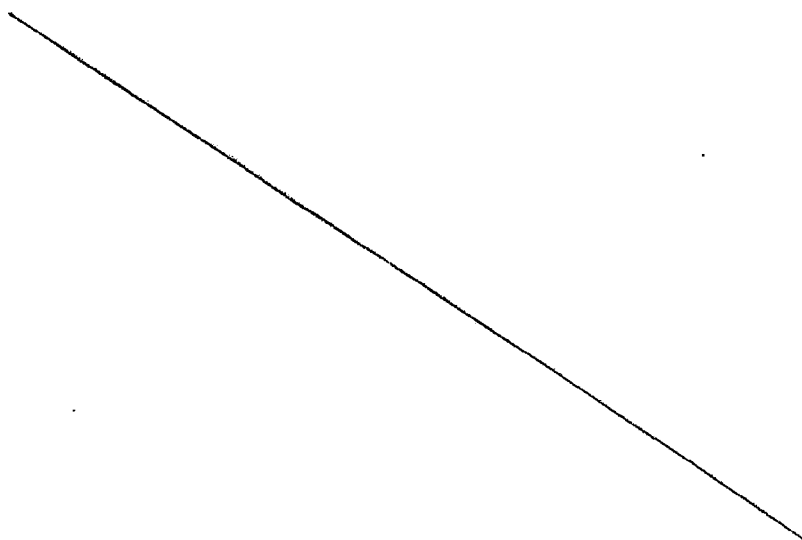
EJEMPLO 4

10 La solubilidad en agua de diversos cloruros de organoestaño y un bromuro de organoestaño que contenían entre uno y ocho átomos de carbono fué investigada empleando 10 partes o 55 partes del haluro de organoestaño por cada 100 partes de agua. La mezcla se calentó luego a 100°C, para 15 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", los compuestos insolubles con la letra "i".

20

25

30



1

TABLA I

COMPUESTO	PARTES DE COMPUESTO/ 100 PARTES DE AGUA	SOLUBILIDAD	
		A 21°C	A 100°C.
CH <sub>3</sub> SnCl <sub>3</sub>	10	s	s
	55	s	s
5 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	10	s	s
	55	s	s
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	10	s	s
	55	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
10 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SnCl <sub>3</sub>	10	s	s
	55	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

15

Se hizo un intento para precipitar los haluros de organoestaño que se disolvían empleando soluciones acuosas de cloruro de calcio, utilizándose cada una de las tres temperaturas. La concentración de las diversas soluciones fue como sigue:

20

Solución No	Temperatura de la solución	Gramos de CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O por cada 100 cm <sup>3</sup> de agua
1	21°C.	79,62
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
7	100°C.	169,9
8	100°C.	212,4
9	100°C.	276,1

25

30

Una parte de 2 cm<sup>3</sup> de cada una de las nueve soluciones de haluro de organoestaño enumeradas en la Tabla I se añadió a una parte de 8 cm<sup>3</sup> de cada una de las nueve solucio

1 nes de cloruro de calcio, que luego se calentaron a la tem  
peratura especificada en la Tabla 2 siguiente y se mantu-  
vieron a dicha temperatura durante 5 minutos. El tanto por  
ciento en peso del haluro de organoestaño presente en la  
5 solución aparece inmediatamente debajo de la fórmula para  
el compuesto de organoestaño. El tipo de segunda fase que  
se forma, si se produce, se anota. La ausencia de cualquier  
dato indica que solamente estaba presente una fase.

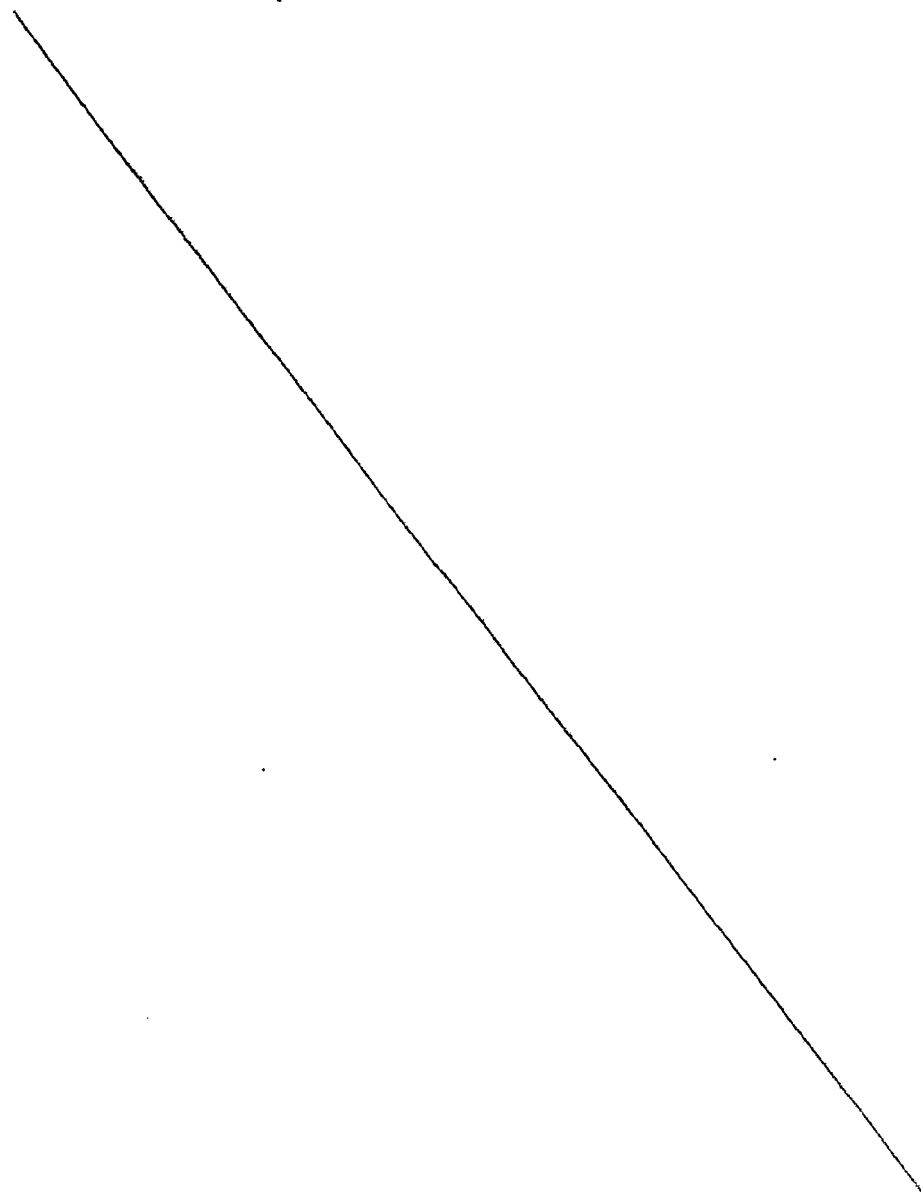


TABLA 2

Temp. de la solución	Solución de $\text{CaCl}_2$ N°	(testigo) $\text{CH}_3\text{SnCl}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	(testigo) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnCl}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$
9C.		10% 55%	10% 55%	10% 55%	50%	10%
21	1	- -	- p.l.	p.l. gel	-	p.l. -
21	2	- -	- p.p.	p.l. aceite	-	p.l. a.l.
21	3	- -	- p.p.	p. aceite	-	a.l. a.l.
70	4	- -	- p.p.	- aceite	-	- a.p.
70	5	- -	- p.p.	- a.p.	-	- a.p.
70	6	- -	- p.p.	- a.p.	-	- a.p.
100	7	- -	- p.p.	- a.p.	-	- a.p.
100	8	- -	- p.p.	- a.p.	-	a.p. a.p.
100	9	- -	- p.p.	- a.p.	-	a.p. a.p.

Nota: p.l.= precipitado ligero; p.p.= precipitado pesado; a.l.= aceite ligero; a.p.= aceite pesado.

1            Los datos de la Tabla 2 demuestran que mientras  
que el tricloruro de metilestano y el tricloruro de etiles  
2            tano son solubles en agua, no pueden ser recuperados em-  
pleando el presente método, que, para todos los fines prác-  
5            ticos, está limitado a haluros de organoestano que contie-  
nen 2 o 3 radicales metilo o un radical butilo. Ciertos ha-  
luros de organoestano asimétricos, tales como los dihaluros  
de metil-etilestano y los dihaluros de metil-propilestano  
pueden ser recuperados de soluciones acuosas empleando la  
10           técnica presente, sin embargo estos compuestos son o muy  
tóxicos o tan difíciles de preparar que son de un interés  
comercial limitado.

#### REIVINDICACIONES

---

15

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
20           Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-  
gen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Un método para aislar un haluro de organoes-  
tano de la fórmula general  $(\text{CH}_3)_a \text{SnX}_{4-a}$  o  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnX}_3$ , en la  
que a es el número entero 2 ó 3 y X representa cloro, bromo  
25           o yodo, en forma sustancialmente pura a partir de un medio  
acuoso que contiene más de aproximadamente (55%) en peso de  
dicho haluro de organoestano en forma de un complejo insolu-  
ble en agua con amoníaco o con una amina, consistiendo el mé-  
todo esencialmente en las etapas siguientes: 1) combinar di-  
30           cho medio acuoso con: a) una cantidad de una sal inorgánica

1 soluble en agua y químicamente inerte suficiente para al-  
canzar una concentración de 50 g de dicha sal por cada 100  
cm<sup>3</sup> de agua hasta la concentración equivalente a una solu-  
ción saturada o sobresaturada de dicha sal, y b) un ácido  
5 mineral no oxidante en una cantidad suficiente para descom-  
poner completamente dicho complejo; 2) calentar la solu-  
ción resultante a una temperatura comprendida entre la del  
ambiente y el punto de ebullición de la solución según se  
requiera para efectuar una separación del haluro de organo-  
10 estaño de la fase acuosa; 3) aislar el haluro de organoes-  
taño.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en la  
que X es cloro.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el  
15 que la sal inorgánica soluble en agua es un haluro de cal-  
cio, zinc o manganeso.

4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el  
que el haluro es un cloruro.

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el  
20 que el cloruro es cloruro de calcio.

6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el  
que la concentración de dicha sal inorgánica es equivalente  
a una solución saturada de dicha sal en presencia del halu-  
ro de organoestaño.

7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el  
25 que el complejo contiene dicho haluro de organoestaño y am-  
niaco.

8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el  
que dicha amina se selecciona del grupo consistente en al-  
30 cohilaminas primarias, secundarias y terciarias.

1

9ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicha amina es una amina heterocíclica.

10ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicha amina es piridina.

5

11ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho ácido mineral es ácido clorhídrico.

12ª.- Un método para aislar un haluro de organo estaño.

10

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

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

Madrid, 12. NOV. 1976

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.



MCC.