

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 495**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/22** (2006.01)  
**B01J 31/12** (2006.01)  
**C07C 68/00** (2006.01)  
**C07C 68/04** (2006.01)  
**C07C 69/96** (2006.01)  
**C07B 61/00** (2006.01)  
**C07C 68/06** (2006.01)  
**B01J 31/02** (2006.01)  
**C08G 64/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2005 E 05741483 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 1760085**

54 Título: **Procedimiento para la producción de alcóxidos de alquilestaño**

30 Prioridad:

**19.05.2004 JP 2004148710**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**27.03.2014**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION  
(100.0%)  
1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU  
TOKYO 100-8440, JP**

72 Inventor/es:

**MIYAKE, NOBUHISA;  
ONISHI, KAZUHIRO y  
BIJANTO, BUDIANTO**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

ES 2 451 495 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de alcóxidos de alquilestaño

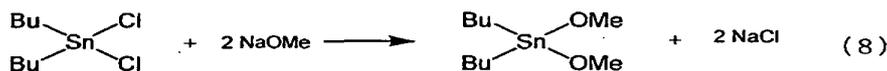
5 [Sector técnico]

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de alcóxidos de alquilestaño, a un procedimiento para la producción de un éster de carbonato o un isocianato utilizando, como catalizador, un alcóxido de dialquilestaño obtenido mediante el procedimiento de producción descrito anteriormente, y a un éster de carbonato o un isocianato producidos mediante el procedimiento descrito anteriormente.

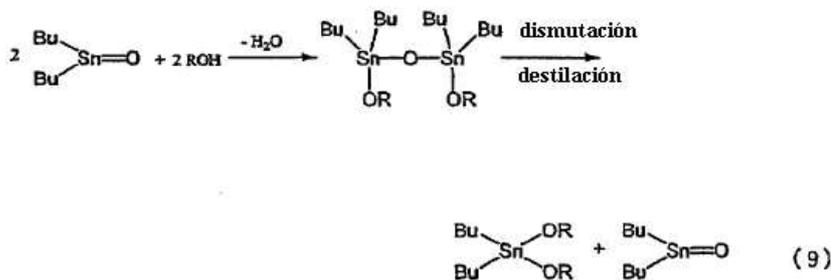
[Estado de la técnica]

15 Los alcóxidos de alquilestaño son muy útiles como catalizadores para la síntesis o la transesterificación de ésteres, o para la reacción de curado de polímeros de silicio o uretano.

Entre los procedimientos que se utilizan actualmente para la producción de alcóxidos de alquilestaño se incluyen: por ejemplo, el procedimiento que utiliza un dialquildicloroestaño como materia prima (véase, por ejemplo, la referencia de patente 1); y el procedimiento que utiliza un óxido de dialquilestaño como materia prima (véase, por ejemplo, la referencia de patente 2). El primer procedimiento, que utiliza un dialquildicloroestaño como materia prima, utiliza un alcoholato metálico muy costoso como material secundario. Además, produce dos moles de sal metálica por mol de alcóxido de dialquilestaño como producto deseado, tal como se muestra en la siguiente ecuación de reacción (8), lo que origina problemas de residuos o similares. De este modo, la utilización del primer procedimiento como procedimiento de producción industrial sigue planteando problemas, entre ellos el elevado coste de producción y la generación de residuos.

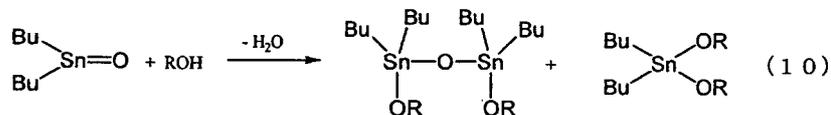


30 El segundo procedimiento, que utiliza un óxido de dialquilestaño como materia prima, resulta preferente por el hecho de que no genera una gran cantidad de residuos. Por ello, se han llevado a cabo investigaciones para la producción de alcóxidos de dialquilestaño mediante este segundo procedimiento. Un ejemplo de dichos procedimientos de producción es un procedimiento que produce un alcóxido de dialquilestaño a partir de óxido de dibutilestaño y un alcohol mediante una reacción de dos etapas, tal como se muestra en la siguiente ecuación de reacción (9) (véase la referencia de patente 3). En la primera etapa, el óxido de dibutilestaño y el alcohol se dejan reaccionar en benceno o tolueno a una temperatura comprendida entre 80°C y 110°C y, a continuación, se elimina el agua que se forma por destilación azeotrópica, obteniéndose 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-dialcoxi-diastannoxano. En la segunda etapa, el diastannoxano descrito anteriormente se somete a dismutación a una temperatura comprendida entre 180°C y 220°C y, a continuación, se lleva a cabo una destilación, obteniéndose un dialcóxido de dibutilestaño. Este procedimiento es mejor por el hecho de que no produce residuos; sin embargo, la dismutación de la segunda etapa implica la destilación de un alcóxido de dialquilestaño con un punto de ebullición elevado a una temperatura elevada, por lo que se consume una cantidad significativa de energía. De este modo, la utilización de este segundo procedimiento como procedimiento de producción industrial sigue planteando problemas, entre ellos un elevado consumo de energía. Además, tiene una productividad baja.

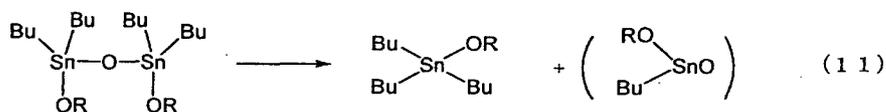


45 Como procedimiento para producir un dialcóxido de dialquilestaño directamente a partir de un óxido de dialquilestaño y un alcohol, se da a conocer un procedimiento en el que se utiliza un alcohol con un punto de ebullición elevado, tal como se muestra en la siguiente ecuación de reacción (10) (véase la referencia de patente 2). En este procedimiento, la reacción se lleva a cabo a una temperatura más alta que cuando la reacción se lleva a cabo en benceno o tolueno, ya que se lleva a cabo en el punto de ebullición del alcohol como reactante, tras lo cual se elimina el agua que se forma como mezcla azeotrópica de agua y alcohol como reactante. Este procedimiento es mejor al descrito anteriormente por el hecho de que no requiere la destilación térmica de un dialcóxido de dialquilestaño con un punto de ebullición elevado. Sin embargo, dado que la temperatura de reacción es el punto de ebullición del alcohol como reactante, la velocidad de reacción es baja para los alcoholes con un número reducido

de átomos de carbono, e incluso para los alcoholes con un gran número de átomos de carbono. De este modo, este procedimiento tiene una productividad baja.



Además, en el procedimiento descrito anteriormente, dado que la reacción se lleva a cabo a temperatura elevada en un alcohol con un punto de ebullición elevado, se produce una gran cantidad de compuesto de trialquilestaño, que probablemente se forma según la siguiente ecuación de reacción (11). De hecho, es bien sabido que los compuestos de trialquilestaño se forman por la pirólisis de los alcóxidos de dialquilestaño (véase la referencia no de patente 1), y dicho compuesto de trialquilestaño puede formar una mezcla compleja de subproductos de reacción distintos del dialcóxido de dialquilestaño que pretende alcanzar la presente invención. De este modo, este procedimiento tampoco resulta preferente como procedimiento de producción industrial.



Para aumentar la productividad, que es uno de los problemas de los procedimientos descritos anteriormente, se da a conocer un procedimiento que utiliza un alcohol y un éster de carbonato como reactantes, tal como se muestra en la ecuación de reacción (12) (véase la referencia de patente 2). Dicho procedimiento comprende la utilización de un éster de carbonato de coste elevado como reactante, aunque mejora la productividad de los procedimientos descritos anteriormente; de este modo, la utilización de este procedimiento sigue planteando problemas, entre ellos el elevado coste de producción.



[Referencia de patente 1] US-2700675.

[Referencia de patente 2] US-5545600.

[Referencia de patente 3] US-6612421.

[Referencia no de patente 1] Journal of the Society of Chemical Industry, 72, 7 (1969), 1543.

El documento US 2.583.084 A da a conocer un método para la preparación de alcoholatos de hidrocarburo de estaño por reacción de un óxido de dialquilestaño o diarilestaño directamente con un alcohol.

El documento WO 2004/014840 A da a conocer un procedimiento para producir un éster carbónico, en el que se hace reaccionar dióxido de carbono con una mezcla de compuesto organometálico, separándose, a continuación, la mezcla de reacción y haciéndose reaccionar el compuesto organometálico modificado obtenido con un alcohol, formándose agua y una mezcla de compuesto organometálico.

El documento JP 2003192643 A da a conocer un método para producir carbonato en el que se hace reaccionar un alcohol con un óxido metálico y dióxido de carbono. Dicho método comprende la reacción del óxido metálico con el alcohol y la eliminación por destilación del agua producida a una temperatura menor que el punto de ebullición del alcohol, y haciendo reaccionar el alcóxido metálico obtenido con dióxido de carbono en presencia del alcohol, obteniéndose el carbonato.

El documento JP 2003192644 A da a conocer un método para producir carbonato en el que se someten a una reacción de hidratación un óxido metálico y un compuesto hidroxílico (excluyendo el alcohol utilizado más adelante en el mismo método); y en el que el agua producida se elimina por destilación a una temperatura menor que el punto de ebullición del alcohol, y el producto de reacción obtenido se hace reaccionar con un exceso del alcohol y dióxido de carbono, obteniéndose el carbonato.

[Descripción de la invención]

[Problemas que pretende resolver la invención]

5 Tal como se ha descrito anteriormente, en los procedimientos convencionales para la producción de alcóxidos de alquilestano, cuando se pretende aumentar la productividad, resulta inevitable utilizar materias primas de coste elevado. En estas circunstancias, se ha planteado la necesidad de un procedimiento asequible y muy productivo para la producción de alcóxidos de alquilestano.

10 De este modo, el objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento para producir alcóxidos de alquilestano a escala industrial, particularmente un procedimiento para producir industrialmente y de forma continua alcóxidos de alquilestano.

[Medios para resolver los problemas]

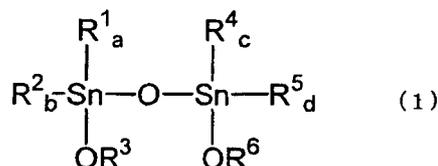
15 Tras invertir un enorme esfuerzo investigativo en la superación de los problemas descritos anteriormente, los presentes inventores han descubierto que si se suministran de forma continua a un reactor un material de partida, que se selecciona dentro del grupo que comprende compuestos organoestánicos, cada uno con un enlace estaño-oxígeno-estaño, y un compuesto hidroxílico como reactante, y se extraen continuamente de dicho reactor los componentes con un punto de ebullición bajo que resultan de la reacción, se puede extraer de forma continua del reactor una solución de reacción que contiene un alcóxido de alquilestano, correspondiente al material de partida y el reactante, como componente que permanece en la parte inferior del reactor. De este modo, los inventores han alcanzado la realización de la presente invención.

25 Específicamente, la presente invención es como sigue:

[1] Un procedimiento para la producción de alcóxidos de alquilestano, que comprende someter, como mínimo, un compuesto de alquilestano como material de partida, que se selecciona dentro del grupo que comprende compuestos organoestánicos, cada uno con un enlace estaño-oxígeno-estaño, y un compuesto hidroxílico como reactante, a una reacción de deshidratación para producir un alcóxido de alquilestano correspondiente al material de partida y al reactante, caracterizado porque el material de partida y el reactante se suministran continuamente a un reactor; los componentes con un punto de ebullición bajo que contienen agua se extraen del reactor; y una solución de reacción, como componente situado en la parte inferior del reactor, que contiene el alcóxido de alquilestano, se extrae de forma continua del reactor.

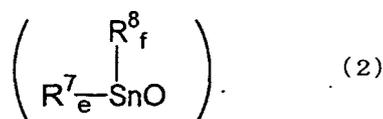
[2] Un procedimiento, según el punto [1] anterior, caracterizado porque el, como mínimo, un compuesto de alquilestano descrito anteriormente como material de partida, es un tetraalquil-dialcoxi-1,3-diestannoxano y/o un óxido de dialquilestano que generalmente existe en forma de polímero resultante de una polimerización a través de un enlace estaño-oxígeno-estaño.

[3] Un procedimiento, según el punto [2] anterior, caracterizado porque el tetraalquil-dialcoxi-1,3-diestannoxano es un tetraalquil-dialcoxi-1,3-diestannoxano representado por la siguiente fórmula química (1):



45 en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^5$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo;  $R^3$  y  $R^6$  representan cada uno un grupo alquilo o un grupo aralquilo; a y b son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo a + b igual a 2, y c y d son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo c + d igual a 2.

[4] Un procedimiento, según el punto [2] anterior, caracterizado porque el óxido de dialquilestano descrito anteriormente es un polímero de un óxido de dialquilestano representado por la siguiente fórmula química (2):



55 en la que  $R^7$  y  $R^8$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo; y e y f son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo e + f igual a 2.

[5] Un procedimiento, según el punto [2] anterior, en el que el material de partida descrito anteriormente es uno cualquiera seleccionado de entre un monómero, un dímero (agregado del mismo monómero o agregado de monómeros diferentes), un oligómero o un polímero.

[6] Un procedimiento, según el punto [1] anterior, caracterizado porque el óxido de dialquilestaño descrito anteriormente es un polímero de un óxido de dialquilestaño representado por la siguiente fórmula química (3):



en la que  $R^{\circ}$  representa un grupo n-butilo, un grupo 2-metilpropilo, un grupo alquilo lineal o ramificado con entre 5 y 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo entre 5 y 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado con entre 2 y 12 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido con entre 6 y 19 átomos de carbono, o un grupo aralquilo entre 7 y 20 átomos de carbono, que contiene un alquilo seleccionado dentro del grupo que comprende un alquilo lineal o ramificado entre 1 y 14 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo entre 5 y 14 átomos de carbono.

[7] Un procedimiento, según el punto [6] anterior, caracterizado porque el alcohol descrito anteriormente se selecciona dentro del grupo que comprende 1-butanol, 2-metil-1-propanol y un alcohol alquílico con entre 5 y 8 átomos de carbono.

[8] Un procedimiento, según el punto [1] anterior, que comprende la etapa de: suministrar de forma continua el material de partida y el reactante a un reactor para someterlos a una reacción de deshidratación en fase líquida o en fase gas-líquido en dicho reactor; y, al mismo tiempo, extraer una mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado, en forma de líquido, que contiene el alcóxido de alquilestaño o la mezcla de alcóxidos de alquilestaño producidos en la parte inferior del reactor, a la vez que se extrae de forma continua del reactor, mediante destilación, la mezcla de reacción producida con un punto de ebullición bajo, que contiene agua en forma de gas.

[9] Un procedimiento, según el punto [1] u [8] anterior, en el que el reactor incluye: conductos para suministrar el material de partida descrito anteriormente y el reactante descrito anteriormente, respectivamente, o un conducto para suministrar una solución de mezcla del material de partida descrito anteriormente y el reactante descrito anteriormente; un conducto de extracción de la mezcla de reacción con un punto de ebullición bajo, que contiene agua; y un conducto de extracción de la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado.

[10] Un procedimiento, según el punto [9] anterior, en el que el conducto de extracción de la mezcla de reacción con un punto de ebullición bajo, que contiene agua, se encuentra en una posición en la que se extraen los componentes en fase gaseosa, mientras que el conducto de extracción de la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado se encuentra en una posición más baja, en la que se extrae el componente en fase líquida.

[11] Un procedimiento, según cualquiera de los puntos [1] a [10] anteriores, en el que el reactor descrito anteriormente es un reactor de tanque o un reactor de columna.

[12] Un procedimiento, según cualquiera de los puntos [1] a [11] anteriores, en el que el reactor descrito anteriormente es de un tipo que comprende un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, una columna de destilación continua de múltiples etapas, una columna de relleno, un evaporador de película fina, un reactor con un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de goteo, un reactor de lecho de goteo o una columna de burbujeo.

[13] Un procedimiento, según cualquiera de los puntos [1] a [12] anteriores, en el que se suministran al reactor un gas inerte y/o un reactante gaseoso y/o un compuesto orgánico inerte gaseoso y/o un disolvente orgánico que forma una mezcla azeotrópica con el agua.

[14] Un procedimiento, según el punto [13] anterior, en el que el gas inerte se selecciona entre nitrógeno, dióxido de carbono y argón.

[15] Un procedimiento, según el punto [1] anterior, en el que la reacción de deshidratación descrita anteriormente se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60°C y 160°C.

[16] Un procedimiento, según el punto [1] anterior, en el que la relación entre el número total de moles de átomos de estaño contenidos en el material de partida y el número de moles de reactante, que representa la relación entre el material de partida y el reactante, está comprendida entre 3 y 100.

[17] Un procedimiento, según cualquiera de los puntos [4] a [16] anteriores, caracterizado porque la reacción de deshidratación se lleva a cabo a una velocidad de deshidratación representada por la siguiente expresión (4):

$$\text{Velocidad de deshidratación} > \frac{60X + 10Y}{A^{-1} \cdot \exp\left(\frac{B}{R \cdot T}\right)} \quad (4)$$

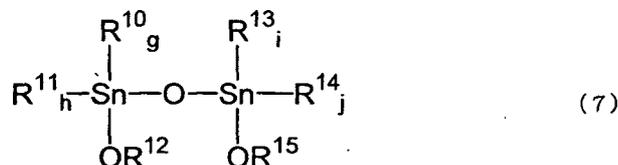
5 en la que la velocidad de deshidratación se refiere a la cantidad de agua formada por la reacción de deshidratación y se extrae del sistema por unidad de tiempo [ $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ]; X representa el número total de moles [mol] de átomos de estaño contenidos en el compuesto de alquilestaño representado por la fórmula general (2), que está contenido en el material de partida; Y representa el número total de moles [mol] de átomos de estaño contenidos en el compuesto de alquilestaño representado por la fórmula general (1), que está contenido en el material de partida; T representa la temperatura [K] a la que se lleva a cabo la reacción de deshidratación; R representa la constante universal de los gases =  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; y A y B son coeficientes que dependen del tipo de compuesto de alquilestaño, en el que dichos coeficientes A y B de la expresión (4) descrita anteriormente dependen del tipo de compuesto de alquilestaño que se utiliza como material de partida y se obtienen sobre la base de la sustancia de patrón primario que se establece. Cuando el material de partida contiene un compuesto de alquilestaño representado por la fórmula química (1), los coeficientes A y B descritos anteriormente representan un factor de frecuencia y una energía de activación de una reacción de pirólisis de la sustancia de patrón primario, que es un compuesto de alquilestaño seleccionado arbitrariamente de entre los compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (1) y contenido en el material de partida, y se obtienen a partir de la siguiente ecuación (5). Cuando el material de partida no contiene un compuesto de alquilestaño representado por la fórmula química (1), pero contiene un compuesto de alquilestaño representado por la fórmula química (2), los coeficientes A y B representan un factor de frecuencia y una energía de activación de una reacción de pirólisis de la sustancia de patrón primario, que es un alcóxido de alquilestaño seleccionado arbitrariamente de entre los alcóxidos de alquilestaño representados por la siguiente fórmula química (7), formados a partir de los compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (2), contenidos en el material de partida, y el reactante, y se obtienen a partir de la siguiente ecuación (5):

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

25 en la que k representa la constante de velocidad de primer orden [ $\text{h}^{-1}$ ]; A representa el factor de frecuencia [ $\text{h}^{-1}$ ]; B representa la energía de activación [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]; R representa la constante universal de los gases =  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; y T representa la temperatura [K] a la que se lleva a cabo la reacción de pirólisis. La k descrita anteriormente representa la constante de velocidad de primer orden de la reacción de pirólisis, que se obtiene mediante la siguiente ecuación (6):

$$k \cdot t = -\ln(1 - X) \quad (6)$$

35 en la que k representa la constante de velocidad de primer orden [ $\text{h}^{-1}$ ]; t representa el tiempo de calentamiento [h]; y P representa la relación de reducción [mol/mol] con respecto a la concentración inicial de una sustancia de patrón primario,



40 en la que  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{13}$  y  $\text{R}^{14}$  corresponden al  $\text{R}^7$  o el  $\text{R}^8$  del material de partida; g, h, i y j corresponden a la e o la f del material de partida; como mínimo uno de entre  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{15}$  corresponden al  $\text{R}^9$  del reactante; g y h son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo  $g + h = 2$ , e i y j son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo  $i + j = 2$ .

45 [18] Un procedimiento para la producción de un éster de carbonato, caracterizado por la utilización de un alcóxido de dialquilestaño, como catalizador, producido mediante el procedimiento, según cualquiera de los puntos [1] a [17] anteriores.

50 [19] Éster de carbonato producido utilizando, como catalizador, un alcóxido de dialquilestaño producido mediante el procedimiento, según cualquiera de los puntos [1] a [17] anteriores.

[20] Isocianato producido utilizando el éster de carbonato según el punto [19] anterior.

[21] Policarbonato producido utilizando el éster de carbonato según el punto [19] anterior.

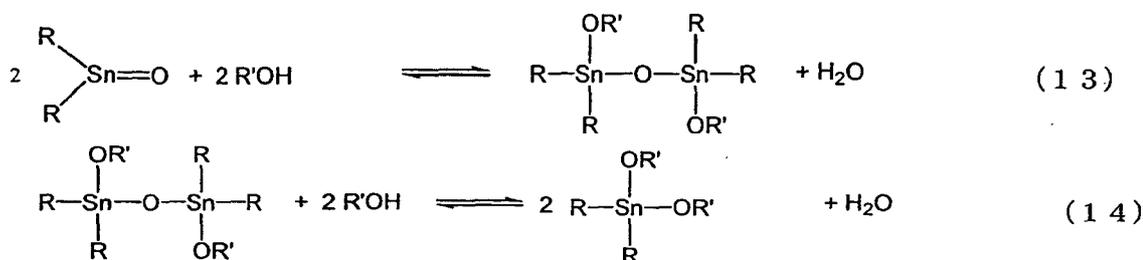
[Efecto de la invención]

En el procedimiento para la producción de alcóxidos de alquilestaño, según la presente invención, un material de partida y un reactante se someten de forma continua a una reacción de deshidratación, y al mismo tiempo, el agua y los productos formados se extraen continuamente del sistema, por lo que se pueden producir alcóxidos de alquilestaño con una productividad elevada. De este modo, el procedimiento resulta muy útil para su aplicación industrial.

[Mejor modo de llevar a cabo la invención]

La presente invención se caracteriza por el suministro continuo a un reactor de un material de partida que contiene un óxido de dialquilestaño y/o un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano, y un reactante, un compuesto hidroxílico, y por la extracción del reactor de los componentes con un punto de ebullición bajo que contienen agua a fin de obtener de forma continua una solución de reacción como componente situado en la parte inferior del reactor, que contiene un alcóxido de alquilestaño correspondiente al material de partida y el reactante.

Los presentes inventores han supuesto que la reacción de un óxido de dialquilestaño con un alcohol, que produce un alcóxido de dialquilestaño, se basa en las reacciones de equilibrio representadas por las siguientes ecuaciones de reacción (13) y (14):



Convencionalmente, la reacción descrita anteriormente se ha llevado a cabo en un proceso por lotes, destilando a la vez el agua que se forma a presión atmosférica o a presión reducida. La razón es que, dado que el equilibrio en las reacciones representadas por las fórmulas (13) y (14) se desplaza hacia la izquierda (reactantes), resulta necesario llevar a cabo dicha destilación para obligar al equilibrio a desplazarse hacia la derecha (productos) y extraer del sistema el agua que se forma para que progrese la reacción. Al mismo tiempo, para aumentar la velocidad de reacción, la reacción anterior se ha llevado a cabo a temperatura elevada.

Como consecuencia de ello, cuando se utiliza un alcohol con un número elevado de átomos de carbono y un punto de ebullición alto como reactante en la reacción descrita anteriormente, la reacción progresa durante varias horas, mientras que cuando se utiliza un alcohol con un número reducido de átomos de carbono y un punto de ebullición bajo como reactante para producir un alcóxido de dialquilestaño correspondiente al alcohol, la productividad es significativamente baja. Se sabe que la reacción representada por la fórmula de reacción (13), es decir, la reacción de deshidratación de un óxido de dialquilestaño con un alcohol para producir un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano cuantitativamente, progresa de forma relativamente fácil incluso por los procedimientos convencionales. Sin embargo, en la reacción representada por la fórmula de reacción (14), dado que el equilibrio se desplaza significativamente hacia la izquierda (reactantes), el agua formada por la reacción reacciona rápidamente con el dialcóxido de dialquilestaño que se forma; de este modo, no se puede obtener ningún dialcóxido de dialquilestaño con una productividad elevada. Para obtener una mayor cantidad del producto deseado en la reacción representada por la fórmula de reacción (14), es necesario utilizar una gran cantidad de compuesto hidroxílico. Ciertamente, la utilización de una gran cantidad de compuesto hidroxílico permite mejorar la conversión de un tetraalquil-dialcoxi-1,3-diestannoxano en un dialcóxido de dialquilestaño; sin embargo, para ello resulta necesario un reactor enorme y, además, la eliminación por destilación de una gran cantidad de compuesto hidroxílico sin reaccionar; en consecuencia, no se puede aumentar la productividad.

Tras examinar minuciosamente los procedimientos convencionales, los presentes inventores han descubierto que, en las técnicas convencionales descritas anteriormente, se produce una gran cantidad de compuesto de tributilestaño, que no es un compuesto deseado, debido a que la reacción se lleva a cabo a una temperatura elevada y durante un tiempo prolongado, aunque este hecho no se describe con claridad en los documentos. Específicamente, la reacción por el proceso por lotes convencional presenta el grave inconveniente de que causa la producción de un subproducto de trialquilestaño, tal como se ha descrito anteriormente (la figura 1 muestra la evolución en el tiempo de la pirólisis de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilhexiloxi)-diestannoxano, dando un compuesto de tributilestaño), porque el alcóxido de alquilestaño como material de partida o como producto reside en el reactor debido a su velocidad de reacción baja y a su reacción por lotes.

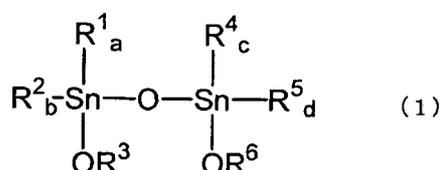
Tras invertir un enorme esfuerzo investigativo en encontrar una solución al problema descrito anteriormente, los presentes inventores han descubierto que, cuando se utiliza un procedimiento que incluye: suministrar continuamente un material de partida, que se selecciona dentro del grupo que comprende óxidos de dialquilestaño, tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos y mezclas de los mismos, y un reactante, un compuesto hidroxílico, a un reactor; extraer los componentes con un punto de ebullición bajo del reactor; y extraer continuamente la solución de reacción, como componente que se encuentra en la parte inferior del reactor, y que contiene un alcóxido de alquilestaño correspondiente al material de partida y el reactante, sorprendentemente, el tiempo de reacción es corto y la productividad es elevada, en comparación con los procedimientos por lotes convencionales; además, se inhibe la producción del subproducto de compuesto de tribuilestaño descrita anteriormente.

Específicamente, a los presentes inventores se les ocurrió que la velocidad de producción de los alcóxidos de alquilestaño por los procedimientos por lotes convencionales estaba limitada en gran medida por la velocidad de extracción del agua que se forma y, a continuación, descubrieron que, como procedimiento para superar dicho problema, un procedimiento que incluye: la eliminación rápida y continua del sistema del agua que se forma; y, al mismo tiempo, la extracción rápida y continua del sistema del producto resultante, un alcóxido de alquilestaño, permite la producción de un alcóxido de dialquilestaño con una productividad elevada. También descubrieron que el procedimiento, según la presente invención, permite reducir la formación de un compuesto no deseado, un compuesto de tribuilestaño.

En primer lugar, se describen las materias primas que se utilizan en la presente invención.

El material de partida es una composición que contiene un óxido de dialquilestaño y/o un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano. La composición puede contener únicamente un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano o una cantidad arbitraria de óxido de dialquilestaño, que es el precursor del tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano. Específicamente, tanto la reacción representada por la fórmula de reacción (13), en la que se obtiene un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano a partir de un óxido de dialquilestaño, como la reacción representada por la fórmula de reacción (14), en la que se obtiene un dialcóxido de dialquilestaño a partir de un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano, son la misma reacción de deshidratación; de este modo, se puede obtener un alcóxido de dialquilestaño incluso a partir de un material de partida que contiene una cantidad arbitraria de óxido de dialquilestaño.

Los tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos que se utilizan en la presente invención pueden ser los tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos representados por la siguiente fórmula química (1), y pueden ser monómeros, agregados, oligómeros o polímeros con una fórmula estructural representada por la fórmula química (1):



en la que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo;  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^6$  representan cada uno un grupo alquilo o un grupo aralquilo; a y b son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo a + b igual a 2, y c y d son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo c + d igual a 2.

Entre los ejemplos de los grupos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  presentes en los tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos representados por la fórmula química (1) se incluyen: grupos alquilo, tal como grupos hidrocarburos alifáticos con entre 1 y 12 átomos de carbono, y grupos cicloalquilo, tal como grupos hidrocarburos alifáticos con entre 5 y 12 átomos de carbono, tales como grupos metilo, etilo, propilo, butilo (sus isómeros), pentilo (sus isómeros), hexilo (sus isómeros), heptilo (sus isómeros), octilo (sus isómeros), nonilo (sus isómeros), decilo (sus isómeros), undecilo (sus isómeros), dodecilo (sus isómeros), 2-butenilo, ciclobutenilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexenilo; grupos aralquilo con entre 7 y 20 átomos de carbono, tales como los grupos bencilo y feniletilo; y grupos arilo con entre 6 y 20 átomos de carbono, tales como los grupos fenilo, tolilo y naftilo. Pueden contener un enlace éter o pueden ser grupos hidrocarburos halogenados, en los que todos o parte de los átomos de hidrógeno de cada grupo hidrocarburo se sustituyen por átomos de halógeno, tales como nonafluorobutilo y heptafluorobutilo (sus isómeros); sin embargo, no se limitan a estos ejemplos. Preferentemente,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  son grupos alquilo inferiores. Más preferentemente, son grupos alquilo lineales o ramificados con entre 1 y 8 átomos de carbono. También se pueden utilizar los tipos de grupos descritos anteriormente con más átomos de carbono que los descritos anteriormente; sin embargo, a veces estos grupos dificultan la fluidez o la productividad de los alcóxidos de dialquilestaño. Los grupos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  presentes en los tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos representados por la fórmula química (1) pueden ser idénticos o diferentes.

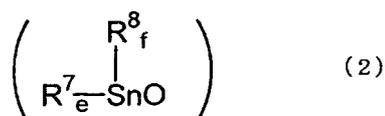
$\text{R}^3$  y  $\text{R}^6$  representan un grupo alquilo lineal o ramificado con entre 1 y 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con entre 5 y 12 átomos de carbono, o un grupo alqueno lineal o ramificado con entre 2 y 12 átomos de carbono, y un grupo aralquilo con entre 7 y 20 átomos de carbono, que incluye un grupo arilo sustituido o no sustituido con entre 6 y 19 átomos de carbono, y un grupo alquilo seleccionado dentro del grupo que comprende grupos alquilo

lineales o ramificados con entre 1 y 14 átomos de carbono y grupos cicloalquilo con entre 5 y 14 átomos de carbono. Pueden contener un enlace éter o pueden ser grupos hidrocarburos halogenados, en los que todos o parte de los átomos de hidrógeno de cada grupo hidrocarburo se sustituyen por átomos de halógeno, tales como nonafluorobutilo y heptafluorobutilo (sus isómeros); sin embargo, no se limitan a estos ejemplos. Preferentemente, R<sup>3</sup> y R<sup>6</sup> son grupos alquilo inferiores. Más preferentemente, son un grupo n-butilo, un grupo 2-metilpropilo o grupos alquilo lineales o ramificados con entre 5 y 9 átomos de carbono. También se pueden utilizar los tipos de grupos descritos anteriormente con un número mayor de átomos de carbono que los descritos anteriormente; sin embargo, a veces estos grupos dificultan la fluidez o la productividad de los alcóxidos de dialquilestaño. Los grupos R<sup>3</sup> y R<sup>6</sup> presentes en los tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos representados por la fórmula química (1) pueden ser idénticos o diferentes.

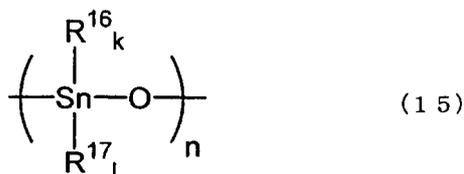
Entre los ejemplos de tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos representados por la fórmula química (1) se incluyen: tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos y tetraalquil-diaralquiloxi-diestannoxanos, tales como 1,1,3,3-tetrametil-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis(2-metilpropiloxi)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrametil-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrametil-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-bis(2-metilpropil)-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dimetil-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-bis(2-metil-propil)-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dietil-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-bis(2-metilpropil)-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,3-dibutil-1,3-dipropil-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-bis(2-metilpropil)-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-bis(2-metilpropil)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetrafenil-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-bis(2-metilpropil)-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(trifluorobutil)-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-bis(2-metilpropil)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(pentafluorobutil)-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-bis(2-metilpropil)-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-diheptiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-dibenciloxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(heptafluorobutil)-1,3-difeniletoxi-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-di(n-butoxi)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-bis(2-metilpropil)-diestannoxano, 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-dipentiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-dihexiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-diheptiloxi-

diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-dioctiloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-dinoniloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-dideciloxi-diestannoxano (sus isómeros), 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-dibenciloxi-diestannoxano y 1,1,3,3-tetra(nonafluorobutil)-1,3-difeniletóxi-diestannoxano. Como tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano, se puede seleccionar un único compuesto dentro del grupo descrito anteriormente, o bien se pueden seleccionar dos o más y utilizarse en forma de mezcla.

Los óxidos de dialquilestaño que se utilizan en la presente invención son los que están representados por la siguiente fórmula (2). Aunque están representados por la fórmula estructural (2), pueden ser monómeros, agregados, oligómeros o polímeros. Se sabe que los óxidos de dialquilestaño no existen en forma de monómero, ya que un doble enlace como el Sn=O no se puede formar normalmente, y sí existen en forma de polímero resultante de una polimerización a través de un enlace estaño-oxígeno-estaño, tal como se muestra en la siguiente fórmula (15).



en la que  $R^7$  y  $R^8$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo; y e y f son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo e + f igual a 2.



en la que  $R^{16}$  y  $R^{17}$  representan cada uno los mismos grupos tal como se han definido anteriormente en relación con  $R^7$  y  $R^8$ ; k y l representan lo mismo que se ha definido anteriormente en relación con e y f; y n es un número entero correspondiente a 2 o mayor. Se desconoce la estructura del grupo terminal, por lo que se omite.

Entre los ejemplos de los grupos  $R^7$  y  $R^8$  presentes en los óxidos de dialquilestaño representados por la fórmula (2) se incluyen: grupos alquilo, tales como grupos hidrocarburos alifáticos con entre 1 y 12 átomos de carbono, y grupos cicloalquilo, tales como grupos hidrocarburos alifáticos con entre 5 y 12 átomos de carbono, tales como los grupos metilo, etilo, propilo (sus isómeros), butilo (sus isómeros), pentilo (sus isómeros), hexilo (sus isómeros), heptilo (sus isómeros), octilo (sus isómeros), nonilo (sus isómeros), decilo (sus isómeros), undecilo (sus isómeros), dodecilo (sus isómeros), 2-butenilo, ciclobutenilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo y ciclohexenilo; grupos aralquilo con entre 7 y 20 átomos de carbono, tales como los grupos bencilo y feniletilo; y grupos arilo con entre 6 y 20 átomos de carbono, tales como los grupos fenilo, toliilo y naftilo. Pueden contener un enlace éter o pueden ser grupos hidrocarburos halogenados, en los que todos o parte de los átomos de hidrógeno de cada grupo hidrocarburo se sustituyen por átomos de halógeno, tales como nonafluorobutilo y heptafluorobutilo (sus isómeros); sin embargo, no se limitan a estos ejemplos. Preferentemente,  $R^7$  y  $R^8$  son grupos alquilo inferiores. Más preferentemente, son grupos alquilo lineales o ramificados con entre 1 y 8 átomos de carbono. También se pueden utilizar los tipos de grupos descritos anteriormente con un número mayor de átomos de carbono que los descritos anteriormente; sin embargo, a veces estos grupos dificultan la fluidez o la productividad de los alcóxidos de dialquilestaño.

Son ejemplos de dichos óxidos de dialquilestaño los siguientes: óxidos de dialquilestaño, tales como óxido de dimetilestaño, óxido de dietilestaño, óxido de dipropilestaño (sus isómeros), óxido de dibutilestaño (sus isómeros), óxido de dipentilestaño (sus isómeros), óxido de dihexilestaño (sus isómeros), óxido de diheptilestaño (sus isómeros), óxido de dioctilestaño y óxido de dicitclohexilestaño; óxidos de diaralquilestaño, tales como óxido de ditolilestaño y óxido de difeniletilestaño; y óxidos de diarilestaño, tales como óxido de difenilestaño, óxido de bis(2,6-dimetilfenil)estaño y óxido de dinaftilestaño. Como óxido de dialquilestaño, se puede seleccionar un único compuesto dentro del grupo descrito anteriormente, o bien se pueden seleccionar dos o más y utilizarse en forma de mezcla.

Como material de partida, se pueden utilizar un agregado o polímero de un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano representado por la fórmula (1) y un óxido de dialquilestaño representado por la fórmula (2).

El tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano representado por la fórmula (1), que se utiliza como material de partida, se puede producir mediante cualquier procedimiento conocido. Este tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano también se puede producir por el procedimiento, según la presente invención, utilizando el óxido de dialquilestaño representado por la fórmula (2) como material de partida y el compuesto hidroxílico representado por la fórmula (3) como reactante.

El reactante que se utiliza en la presente invención es un compuesto hidroxílico y, preferentemente, un alcohol representado por la siguiente fórmula (3):



en la que  $R^9$  representa un grupo n-butilo, un grupo 2-metilpropilo, un grupo alquilo lineal o ramificado con entre 5 y 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con entre 5 y 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado con entre 2 y 12 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido con entre 6 y 19 átomos de carbono, o un grupo aralquilo con entre 7 y 20 átomos de carbono, que incluye un alquilo seleccionado dentro del grupo que comprende grupos alquilo lineales o ramificados con entre 1 y 14 átomos de carbono y grupos cicloalquilo con entre 5 y 12 átomos de carbono.

Algunos ejemplos concretos de los compuestos hidroxílicos descritos anteriormente son: alcoholes alifáticos con entre 1 y 12 átomos de carbono y alcoholes alicíclicos con entre 5 y 12 átomos de carbono, tales como 1-butanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol, ciclobutanol, 1-pentanol, 2-pentanol (sus isómeros), 3-pentanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol (sus isómeros), 2-metil-2-butanol (sus isómeros), 3-metil-2-butanol (sus isómeros), ciclopentanol, 2-metil-1-ciclobutanol (sus isómeros), 3-metil-1-ciclobutanol (sus isómeros), 1-metil-1-ciclobutanol (sus isómeros), ciclobutilmetanol (sus isómeros), 1-hexanol, 2-hexanol (sus isómeros), 3-hexanol (sus isómeros), 4-metil-1-pentanol (sus isómeros), 3-metil-1-pentanol (sus isómeros), 2-metil-1-pentanol (sus isómeros), 2-etil-1-butanol, 3-metil-2-pentanol (sus isómeros), 3-metil-3-pentanol (sus isómeros), ciclohexanol, 1-metil-1-ciclopentanol (sus isómeros), 2-metil-1-ciclopentanol (sus isómeros), ciclobutilmetanol (sus isómeros), 2-ciclobutiletanol (sus isómeros), 1-ciclobutiletanol (sus isómeros), (1-metil-ciclobutil)-metanol (sus isómeros), (2-metil-ciclobutil)-metanol (sus isómeros), heptanol (sus isómeros), ciclohexilmetanol (sus isómeros), (metilciclohexil)metanol (sus isómeros), ciclohexiletanol (sus isómeros), (etilciclobutil)-metanol (sus isómeros), (metilciclopropil)metanol (sus isómeros), (etilciclopropil)metanol (sus isómeros), octanol (sus isómeros), nonanol (sus isómeros), decanol (sus isómeros), undecanol (sus isómeros), dodecanol (sus isómeros), alcohol propenílico, alcohol butenílico (sus isómeros), alcohol pentenílico (sus isómeros), ciclopentenol (sus isómeros), alcohol ciclopentadienílico, hexenol (sus isómeros) y ciclohexenol (sus isómeros); y alcoholes aralquílicos, tales como alcohol bencílico y alcohol feniletílico.

De estos compuestos hidroxílicos, son preferentes los alcoholes monohídricos primarios o secundarios con entre 1 y 8 átomos de carbono, tales como 1-butanol, 2-butanol (sus isómeros), 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol, ciclobutanol, 1-pentanol, 2-pentanol (sus isómeros), 3-pentanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol (sus isómeros), 2-metil-2-butanol (sus isómeros), 3-metil-2-butanol (sus isómeros), ciclopentanol, 2-metil-1-ciclobutanol (sus isómeros), 3-metil-1-ciclobutanol (sus isómeros), 1-metil-1-ciclobutanol (sus isómeros), ciclobutilmetanol (sus isómeros), 1-hexanol, 2-hexanol (sus isómeros), 3-hexanol (sus isómeros), 4-metil-1-pentanol (sus isómeros), 3-metil-1-pentanol (sus isómeros), 2-metil-1-pentanol (sus isómeros), 2-etil-1-butanol, 3-metil-2-pentanol (sus isómeros), 3-metil-3-pentanol (sus isómeros), ciclohexanol, 1-metil-1-ciclopentanol (sus isómeros), 2-metil-1-ciclopentanol (sus isómeros), ciclobutilmetanol (sus isómeros), 2-ciclobutiletanol (sus isómeros), 1-ciclobutiletanol (sus isómeros), (1-metilciclobutil)-metanol (sus isómeros), (2-metilciclobutil)-metanol (sus isómeros), heptanol (sus isómeros), ciclohexilmetanol (sus isómeros), (metilciclohexil)metanol (sus isómeros), ciclohexiletanol (sus isómeros), (etilciclobutil)-metanol (sus isómeros), (metilciclopropil)metanol (sus isómeros), (etilciclopropil)metanol (sus isómeros), octanol (sus isómeros) y hexenol; y alcoholes aralquílicos primarios o secundarios con entre 7 y 8 átomos de carbono, tal como el alcohol bencílico.

Dentro del grupo de compuestos hidroxílicos descritos anteriormente, los más preferentes son los alcoholes alquílicos primarios y los alcoholes aralquílicos con un punto de ebullición a presión atmosférica más alto que el del agua, en los que el átomo de carbono con un grupo hidroxilo enlazado a él adopta la forma  $-CH_2-OH$ . Los alcoholes más preferentes son el 1-butanol, el 2-metil-1-propanol y los alcoholes alquílicos con entre 5 y 8 átomos de carbono. Estos compuestos hidroxílicos se pueden utilizar por separado o en forma de mezcla de los seleccionados de entre el grupo anterior.

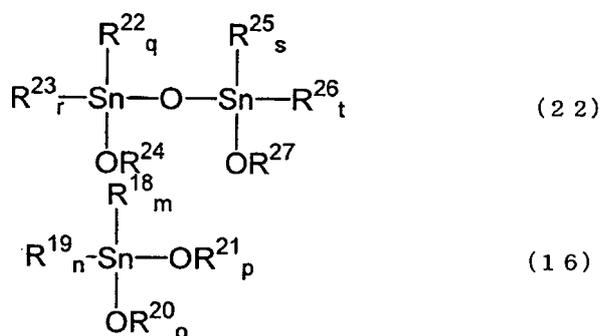
Además de estos materiales de partida y/o reactantes, se pueden añadir otros compuestos organometálicos o inorganometálicos, o también se puede añadir un disolvente.

A continuación se describen alcóxidos de dialquilestaño producidos mediante el procedimiento de la presente invención.

Los alcóxidos de dialquilestaño producidos mediante el procedimiento de la presente invención son alcóxidos de dialquilestaño que se obtienen haciendo reaccionar el material o materiales de partida y el reactante o reactantes descritos anteriormente.

Los alcóxidos de dialquilestaño producidos mediante el procedimiento de la presente invención son tetraalquil-dialcoxi-diestannoxanos con una fórmula estructural representada por la siguiente fórmula (22) y dialcóxidos de

dialquilestaño con una fórmula estructural representada por la siguiente fórmula (16). Pueden ser monómeros, agregados, oligómeros o polímeros.



en las que R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> corresponden cada uno a cualquiera de entre R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> de su material o materiales de partida; R<sup>24</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> se seleccionan entre R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>9</sup> del material de partida y el reactante correspondientes (siempre que, como mínimo, uno de entre R<sup>24</sup> y R<sup>27</sup> sea R<sup>9</sup>); q, r, s, t, m y n dependen del material o materiales de partida y son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo q + r igual a 2, s + t igual a 2 y m + n igual a 2; o y p son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo o + p igual a 2.

Los tetraalquil-dialcoxi-diastannoxanos representados por la fórmula (22) anterior son tetraalquil-dialcoxi-diastannoxanos obtenidos a partir de un material o materiales de partida y un reactante o reactantes. Cuando el reactante o reactantes contienen compuestos representados por la fórmula (1) y/o la fórmula (2), R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>25</sup> y R<sup>26</sup> corresponden cada uno a cualquiera de entre los R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> que se muestran en la fórmula (1) y/o la fórmula (2), y R<sup>24</sup> y R<sup>27</sup> corresponden cada uno a cualquiera de entre los R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>9</sup> que se muestran en la fórmula (1) y/o la fórmula (3) (siempre que, como mínimo, uno cualquiera de entre R<sup>24</sup> y R<sup>27</sup> sea R<sup>9</sup>). Son ejemplos de estos tetraalquil-dialcoxi-diastannoxanos los mismos representados por la fórmula (1) descrita anteriormente.

Los dialcóxidos de dialquilestaño representados por la fórmula (16) descrita anteriormente son dialcóxidos de dialquilestaño obtenidos a partir de un material o materiales de partida y un reactante o reactantes.

Cuando el reactante o reactantes contienen compuestos representados por la fórmula (1) y/o la fórmula (2), los grupos R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> de los óxidos de dialquilestaño corresponden cada uno a cualquiera de entre los R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> que se muestran en la fórmula (1) y/o la fórmula (2), y los grupos R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> corresponden cada uno a cualquiera de entre los R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>9</sup> que se muestran en la fórmula (1) y/o la fórmula (3) (siempre que, como mínimo, uno cualquiera de entre R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup> sea R<sup>9</sup>).

Son ejemplos de dichos dialcóxidos de dialquilestaño los siguientes: dimetil-di(n-butoxi)-estaño, dimetil-bis(2-metilpropiloxi)-estaño, dimetil-dipentiloxi-estaño (sus isómeros), dimetil-dihexiloxi-estaño (sus isómeros), dimetil-diheptiloxi-estaño (sus isómeros), dimetil-dioctiloxi-estaño (sus isómeros), dimetil-dinoniloxi-estaño (sus isómeros), dimetil-dideciloxi-estaño (sus isómeros), butil-metil-di(n-butoxi)-estaño, butil-metil-bis(2-metilpropiloxi)-estaño (sus isómeros), butil-metil-dipentiloxi-estaño (sus isómeros), butil-metil-dihexiloxi-estaño (sus isómeros), butil-metil-diheptiloxi-estaño (sus isómeros), butil-metil-di-octiloxi-estaño (sus isómeros), etil-butil-di(n-butoxi)-estaño, etil-butil-bis(2-metilpropiloxi)-estaño, etil-butil-dipentiloxi-estaño (sus isómeros), etil-butil-dihexiloxi-estaño (sus isómeros), etil-butil-diheptiloxi-estaño (sus isómeros), etil-butil-di-octiloxi-estaño (sus isómeros), butil-propil-di(n-butoxi)-estaño, butil-propil-bis(2-metilpropiloxi)-estaño, butil-propil-dipentiloxi-estaño (sus isómeros), butil-propil-dihexiloxi-estaño (sus isómeros), butil-propil-diheptiloxi-estaño (sus isómeros), butil-propil-di-octiloxi-estaño (sus isómeros), dibutil-di(n-butoxi)-estaño, dibutil-bis(2-metilpropiloxi)-estaño, dibutil-dipentiloxi-estaño (sus isómeros), dibutil-dihexiloxi-estaño (sus isómeros), dibutil-diheptiloxi-estaño (sus isómeros), dibutil-dioctiloxi-estaño (sus isómeros), dibutil-dinoniloxi-estaño (sus isómeros), dibutil-dideciloxi-estaño (sus isómeros), dibutil-di-benciloxi-estaño, dibutil-difeniletoxi-estaño, difenil-di(n-butoxi)-estaño, difenil-bis(2-metilpropiloxi)-estaño, difenil-dipentiloxi-estaño (sus isómeros), difenil-dihexiloxi-estaño (sus isómeros), difenil-diheptiloxi-estaño (sus isómeros), difenil-dioctiloxi-estaño (sus isómeros), difenil-dinoniloxi-estaño (sus isómeros), difenil-dideciloxi-estaño (sus isómeros), difenil-di-benciloxi-estaño, difenil-di-feniletoxi-estaño, di(n-butoxi)-di-trifluorobutil-estaño, bis(2-metil-propiloxi)-di-trifluorobutil-estaño, dipentiloxi-ditrifluorobutil-estaño (sus isómeros), dihexiloxi-ditrifluorobutil-estaño (sus isómeros), diheptiloxi-ditrifluorobutil-estaño (sus isómeros), dioctiloxi-ditrifluorobutil-estaño (sus isómeros), dinoniloxi-ditrifluorobutil-estaño (sus isómeros), dideciloxi-ditrifluorobutil-estaño (sus isómeros), dibenciloxi-ditrifluorobutil-estaño, difeniletoxi-ditrifluorobutil-estaño, di(n-butoxi)-di-pentafluorobutil-estaño, bis(2-metilpropiloxi)-di-pentafluorobutil-estaño (sus isómeros), dipentiloxi-di-pentafluorobutil-estaño (sus isómeros), dihexiloxi-di-pentafluorobutil-estaño (sus isómeros), diheptiloxi-di-pentafluorobutil-estaño (sus isómeros), dioctiloxi-di-pentafluorobutil-estaño (sus isómeros), dinoniloxi-di-pentafluorobutil-estaño (sus isómeros), dideciloxi-di-pentafluorobutil-estaño (sus isómeros), dibenciloxi-di-pentafluorobutil-estaño, difeniletoxi-di-pentafluorobutil-estaño, difenil-di-pentafluorobutil-estaño, di(n-butoxi)-di-heptafluorobutil-estaño, bis(2-metilpropiloxi)-di-heptafluorobutil-estaño (sus isómeros), dipentiloxi-di-heptafluorobutil-estaño (sus isómeros), dihexiloxi-di-heptafluorobutil-estaño (sus isómeros), diheptiloxi-di-heptafluorobutil-estaño (sus isómeros), dioctiloxi-

di-heptafluorobutil-estaño (sus isómeros), dinoniloxi-di-heptafluorobutil-estaño (sus isómeros), dideciloxi-di-heptafluorobutil-estaño (sus isómeros), dibenciloxi-di-heptafluorobutil-estaño, difeniletexi-di-heptafluorobutil-estaño, di(n-butoxi)-di-nonafluorobutil-estaño, bis(2-metilpropiloxi)-di-nonafluorobutil-estaño, dipentiloxi-di-nonafluorobutil-estaño (sus isómeros), dihexiloxi-di-nonafluorobutil-estaño (sus isómeros), diheptiloxi-di-nonafluorobutil-estaño (sus isómeros), dioctiloxi-di-nonafluorobutil-estaño (sus isómeros), dinoniloxi-di-nonafluorobutil-estaño (sus isómeros), dideciloxi-di-nonafluorobutil-estaño (sus isómeros), dibenciloxi-di-nonafluorobutil-estaño y difeniletexi-di-nonafluorobutil-estaño.

A continuación se describe el método de análisis de los materiales de partida que se utilizan en la presente invención y de los compuestos obtenidos por la reacción.

Para el análisis de los alcóxidos de alquilestaño representados por las fórmulas (1), (7), (22) y (16), se puede utilizar un método que utiliza RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . Este método se conoce como método para el análisis de alcóxidos de alquilestaño (véase, por ejemplo, el documento US-5545600). Sin embargo, el valor del desplazamiento en la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de los dialcóxidos de dialquilestaño representados por la fórmula (16) varía mucho en función de la concentración de los compuestos organometálicos representados por la fórmula (16), o de la presencia de alcohol en la muestra; por ello, preferentemente, el análisis se lleva a cabo utilizando a la vez RMN de  $^1\text{H}$  y RMN de  $^{13}\text{C}$ . El valor del desplazamiento de la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se muestra, a título de ejemplo, en la tabla 1, que corresponde a la estructura del alcóxido de alquilestaño de la fórmula (16), sintetizado utilizando 2-etil-1-hexanol como reactante y óxido de dibutilestaño como material de partida.

[Tabla 1]

Tabla 1

Concentración en solución de compuesto organometálico de fórmula (16) con un grupo 2-etil-1-hexiloxi frente al valor del desplazamiento de RMN de  $^{119}\text{Sn}$

Datos de RMN de $^{119}\text{Sn}$	
% en peso	$\delta$ (ppm)
48,0	-64,2
20,5	-19,1
11,2	-6,6
3,4	2,7

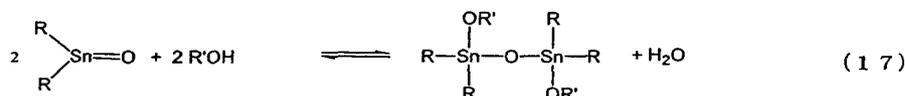
Nota: El valor del desplazamiento químico ( $\delta$ ) es la frecuencia de la resonancia expresada con respecto al tetrametilestaño ( $\text{SnMe}_4$ ). La concentración del compuesto organometálico es la concentración en peso (% en peso) en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

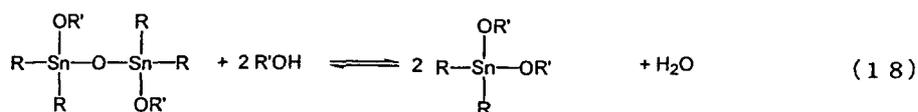
A continuación se describen con detalle las etapas incluidas en el procedimiento de producción, según la presente invención.

La presente invención es un procedimiento para la producción de alcóxidos de alquilestaño, que incluye someter a una reacción de deshidratación un material de partida, que se selecciona dentro del grupo que comprende tetraalquil-dialcoxi-diastannoxanos representados por la fórmula química (1), óxidos de dialquilestaño representados por la fórmula química (2) y mezclas, agregados o polímeros de los mismos, y un reactante representado por la fórmula química (3), un compuesto hidroxílico, a fin de producir un alcóxido de alquilestaño representado por la fórmula química (22) y/o la fórmula química (16), que corresponde al material de partida y el reactante, caracterizado porque el material de partida y el reactante se suministran de forma continua a un reactor; los componentes con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se extraen del reactor; y la solución de reacción, como componente de la parte inferior del reactor, que contiene el alcóxido de alquilestaño representado por la fórmula química (22) y/o la fórmula química (16), se extrae de forma continua del reactor.

El material de partida y el reactante se pueden suministrar al reactor por separado o se pueden mezclar antes de suministrarse al mismo. Cuando el material de partida es un material sólido, se puede llevar al estado líquido por calentamiento o se puede llevar al estado líquido o de suspensión utilizando un reactante y/o un disolvente antes de suministrarse al reactor. El material de partida y el reactante se pueden suministrar al reactor de forma continua o intermitente.

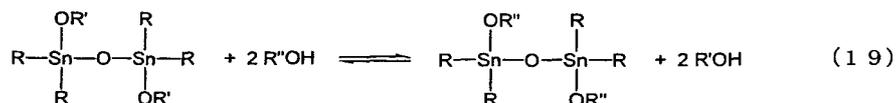
Los presentes inventores han supuesto que la reacción de un material de partida con un reactante mediante el procedimiento de la presente invención se basa en las reacciones de equilibrio representadas por las siguientes ecuaciones (17) y (18).





Según la presente invención, un material de partida y un reactante se someten a una reacción de deshidratación en un reactor de acuerdo con la fórmula (17) y/o la fórmula (18) anteriores, y los componentes con un punto de ebullición bajo que contienen agua se extraen del reactor, pudiéndose obtener de forma continua un tetraalquil-dialcoxi-diastannoxano y/o un dialcóxido de dialquilestaño en la parte inferior del reactor.

Cuando se utiliza un tetraalquil-dialcoxi-diastannoxano como material de partida y un compuesto hidroxílico diferente de uno correspondiente al grupo alcoxilo del diastannoxano anterior como reactante, a veces se forma un producto por la reacción de intercambio de alcoxilo, presumiblemente según la siguiente fórmula (19):



En la presente invención, el tipo de reactor que se utiliza para la reacción de deshidratación no se limita a ninguno en concreto. Se puede utilizar cualquier reactor de tanque o reactor de columna conocido, siempre y cuando los componentes con un punto de ebullición bajo resultantes que contienen agua se puedan eliminar del reactor por destilación, mientras que la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado resultante, que contiene el alcóxido de alquilestaño o la mezcla de alcóxidos de alquilestaño producidos, se pueda extraer en estado líquido de la parte inferior del reactor. Se utilizan procedimientos conocidos en los que se puede utilizar un reactor de un tipo que incluye un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, un reactor multitubular, una columna de destilación continua de múltiples etapas, una columna de relleno, un evaporador de película fina, un reactor con un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de goteo, un evaporador de lecho de goteo o una columna de burbujeo, o bien una combinación de los tipos de reactores descritos anteriormente. Desde el punto de vista de permitir que el equilibrio de deshidratación se desplace de forma eficiente hacia los productos, resulta preferente utilizar un reactor de columna. Y, preferentemente, dicho reactor de columna tiene una zona de contacto gas-líquido de gran tamaño que permite que el agua que se forma pase rápidamente a la fase gaseosa. Resulta particularmente preferible un procedimiento continuo que utiliza un reactor multitubular, una columna de destilación de múltiples etapas y una columna de relleno.

Como columna de destilación de múltiples etapas, se puede utilizar cualquier columna de destilación de múltiples etapas, siempre y cuando su número de platos teóricos sea de dos o más y permita la destilación continua. Se puede utilizar cualquier tipo de columna de destilación de múltiples etapas, siempre y cuando se utilice normalmente como columna de destilación de múltiples etapas, por ejemplo, las de tipo columna de platos que utilizan placas, tales como de platos de campana burbujeadora, de platos perforados, de platos de válvula o de platos de contraflujo, o bien de tipo columna de relleno, en las que se utilizan distintos tipos de relleno, como anillos de Raschig, anillos de Lessing, anillos de Pall, sillas de Berl, sillas Interlock, relleno de Dickson, relleno de McMahon, Helipack, relleno de Sulzer o Mellapack. Se puede utilizar cualquier columna de relleno, siempre y cuando se rellene con el material de carga conocido descrito anteriormente. También se pueden utilizar rellenos con función de deshidratación.

Por ejemplo, se utilizan preferentemente rellenos tales como tamices moleculares. También se utilizan preferentemente reactores de columna de tipo mixto columna de platos/columna de relleno, que incluyen platos y rellenos. Preferentemente, dichos reactores de columna están equipados con: conductos para suministrar el material de partida descrito anteriormente y el reactante descrito anteriormente, respectivamente, o un conducto para suministrar una solución de mezcla del material de partida y el reactante descritos anteriormente; un conducto para extraer del reactor la mezcla de reacción con un punto de ebullición bajo, que contiene agua; y un conducto para extraer del reactor la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado. De forma particularmente preferente, los reactores de columna descritos anteriormente son tales que el conducto para extraer del reactor los componentes con un punto de ebullición bajo, que contienen agua, se dispone en una posición que permite que los componentes en fase gaseosa del reactor sean extraídos del mismo, mientras que el conducto para extraer del reactor la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado resultante se dispone en la parte inferior del reactor. En el procedimiento continuo, se suministran un material de partida y un reactante de forma continua o intermitente a un reactor, donde dicho material de partida y dicho reactante se someten a una reacción de deshidratación en fase líquida o fase gas-líquido, y la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado resultante, que incluye el alcóxido de alquilestaño producido, se extrae en estado líquido de la parte inferior del reactor, mientras que los componentes con un punto de ebullición bajo resultantes, que contienen agua, se extraen continuamente del reactor en estado gaseoso. De este modo se producen alcóxidos de alquilestaño.

Los reactores de columna descritos anteriormente también pueden equiparse por separado con un conducto para suministrar un gas inerte y/o un reactante gaseoso y/o líquido a los reactores por su parte inferior, o un conducto para dejar que parte de la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado producida, o toda ella, se haga recircular hacia los reactores. Los componentes con un punto de ebullición bajo, que contienen agua y se han extraído de los reactores, se pueden purificar por medios conocidos, tales como en columna de destilación, a fin de reciclar el azeótropo y/o el reactante que los acompañan. En algunos casos, las materias primas utilizadas adoptan la forma de suspensión o de sólido a temperatura ordinaria (20°C), o presentan una viscosidad elevada; por ello, los conductos se diseñan teniendo en cuenta la posibilidad de una obstrucción o similar, o pueden estar provistos de equipos de aislamiento, refrigeración o calefacción.

Cuando se producen alcóxidos de alquilestaño mediante el procedimiento de la presente invención, se puede utilizar un único reactor que cumpla los requisitos de la presente invención, o dos o más reactores de este tipo combinados. También es posible utilizar un reactor que cumpla los requisitos de la presente invención, y otros reactores combinados, para producir alcóxidos de alquilestaño. Por ejemplo, también forman parte de las realizaciones de la presente invención los procedimientos en los que se utiliza una primera reacción por lotes para hacer reaccionar un óxido de dialquilestaño y un alcohol a fin de producir únicamente algunos alcóxidos de alquilestaño y, a continuación, se utiliza un reactor que cumple los requisitos de la presente invención para provocar la reacción en la solución de reacción.

A continuación se describen ejemplos concretos de reactores aplicables a la presente invención haciendo referencia a los dibujos adjuntos; sin embargo, debe entenderse que los reactores aplicables a la presente invención no se limitan a estos ejemplos. También se pueden añadir a los reactores, según la situación, sistemas instrumentales como un caudalímetro o un termómetro, y sistemas de procedimientos conocidos, tales como un rehervidor, una bomba, un condensador o una columna de destilación. El calentamiento se puede llevar a cabo por medios conocidos, tales como por vapor de agua y calentador, y la refrigeración también se puede llevar a cabo por medios conocidos, tales como enfriamiento natural, agua de refrigeración y solución saturada de cloruro sódico.

La figura 2 es una sección transversal de un reactor de columna en vista frontal. El reactor de columna puede ser de un tipo que incluye una columna de relleno con un relleno empaquetado en su interior, o una columna de destilación de múltiples etapas, o de cualquier otro tipo. Aquí, el reactor de columna se describe como reactor de columna que comprende una columna de relleno. Se introduce una solución de mezcla de un material de partida y un reactante a través de un conducto de alimentación -4- en un reactor -1-, o se introduce un material de partida a través del conducto de alimentación -4- y un reactante a través de un conducto de alimentación -8- en el reactor -1-. Se introduce un gas inerte a través de un conducto de alimentación de gas -7- en el reactor -1-. El material de partida y el reactante introducidos se dispersan en el interior del reactor. La solución de mezcla descrita anteriormente fluye hacia abajo a lo largo de un relleno empaquetado del reactor mientras se evapora agua. El interior del reactor se controla para que se encuentre a presión reducida, a presión atmosférica o a presión, y el gas inerte suministrado a través del conducto de alimentación de gas -7-, en función de la situación y/o de los componentes con un punto de ebullición bajo, incluidos el gas del reactante y el agua que se forma por la reacción, se extraen de la parte superior -2- del reactor y se evacúan a través de un conducto de ventilación -5-. La solución de reacción en la que la concentración de alcóxido de alquilestaño, como producto, ha aumentado en el interior del reactor, se extrae de la parte inferior -3- del reactor y se evacua a través del conducto de extracción -6-. La columna de relleno y los conductos se calientan o enfrían, en función de la situación, por medios conocidos, tales como una camisa o un calentador.

La figura 3 es una sección transversal de un reactor combinado de tanque y columna en vista frontal. El reactor de tanque puede incluir un tanque de agitación, un tanque de circulación o cualquier otro tanque. Aquí, el reactor de tanque se describe como reactor de tanque que incluye un tanque de agitación. El reactor de columna puede ser una columna de relleno con un relleno empaquetado en su interior, una columna de destilación de múltiples etapas o cualquier otro reactor de columna. Aquí, el reactor de columna se describe como columna de relleno con un relleno empaquetado en su interior. Se introduce un reactante a través de un conducto de alimentación -15- en un tanque de agitación -9-, mientras se introduce un material de partida a través de un conducto de alimentación -16- al tanque de agitación -9-. El material de partida y el reactante introducidos se dispersan en el tanque de agitación. La solución de mezcla que se ha descrito anteriormente se calienta mientras se evapora agua. El interior del tanque de agitación se controla para que se encuentre a presión reducida, a presión atmosférica o a presión, y el gas inerte suministrado a través del conducto de alimentación de gas -18-, en función de la situación y/o de los componentes con un punto de ebullición bajo, incluidos el gas del reactante y el agua que se forma por la reacción, se extraen de la parte superior -11- del tanque de agitación y se evacúan a través de un conducto de ventilación -17-.

La solución de reacción en la que la concentración de alcóxido de alquilestaño, como producto, ha aumentado en el interior del tanque de agitación, se transfiere de la parte inferior -12- del tanque de agitación a un tanque tampón -24- a través de un conducto de transferencia -19- y, a continuación, del tanque tampón a un reactor de columna a través de un conducto de unión -25-. La solución que se ha introducido en el reactor -10- a través del conducto de unión -25-, que contiene un alcóxido de dialquilestaño, se dispersa por el relleno en el interior del reactor. La solución descrita anteriormente fluye hacia abajo a lo largo de un relleno empaquetado del reactor mientras se evapora agua. El interior del reactor se controla para que se encuentre a presión reducida, a presión atmosférica o a

presión, y el gas inerte suministrado a través del conducto de alimentación de gas -20-, en función de la situación y/o de los componentes con un punto de ebullición bajo, incluidos el gas del reactante y el agua que se forma por la reacción, se extraen de la parte superior -13- del reactor y se evacuan a través de un conducto de ventilación -21-. La solución de reacción en la que la concentración de alcóxido de dialquilestaño, como producto, ha aumentado en el interior del reactor, se extrae de la parte inferior -14- del reactor y se evacua a través del conducto de extracción -23-. El reactante puede ser repuesto a través de un conducto de alimentación -22-, en función de la situación. El tanque de agitación, la columna de relleno y los conductos se calientan o enfrían, en función de la situación, por métodos conocidos, tales como una camisa o un calentador.

Para los reactores o conductos, se puede utilizar cualquier material, siempre que no tengan ningún efecto perjudicial sobre el material de partida o el reactante utilizados. Los materiales SUS 304, SUS 316 o SUS 316L son económicos y se utilizan preferentemente.

El tiempo empleado en la reacción de deshidratación que se lleva a cabo en la presente invención (en el caso de un procedimiento continuo, el tiempo de residencia del alcóxido de alquilestaño) no está particularmente limitado, y habitualmente está comprendido entre 0,001 horas y 50 horas, preferentemente entre 0,01 horas y 10 horas, y más preferentemente entre 0,1 horas y 2 horas.

La temperatura de reacción varía en función del tipo de compuestos que se utilizan como materia prima, pero habitualmente está comprendida entre 50°C y 350°C, y preferentemente está comprendida entre 60°C y 160°C. Para mantener constante la temperatura de reacción, los reactores descritos anteriormente pueden estar provistos de equipos conocidos de refrigeración o de calefacción. La presión a la que se lleva a cabo la reacción varía en función del tipo de compuestos que se utilizan como materia prima o de la temperatura de reacción, pero se puede llevar a cabo a presión reducida, a presión atmosférica o a presión. Habitualmente, la presión está comprendida entre 0,1 y  $2,0 \times 10^7$  Pa. En la presente invención, no se utiliza necesariamente un disolvente de reacción; sin embargo, para facilitar las operaciones de reacción, se puede utilizar como disolvente de reacción un disolvente inerte apropiado, tal como un éter, un hidrocarburo alifático o un hidrocarburo aromático.

El tiempo de reacción y la temperatura de reacción se describen con más detalle.

La presente invención se caracteriza por suministrar continuamente a un reactor un material de partida, que se selecciona dentro del grupo que comprende un óxido de dialquilestaño, un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano y una mezcla de los mismos, y un compuesto hidroxílico como reactante, y por la extracción continua de dicho reactor de los componentes con un punto de ebullición bajo, a fin de obtener una solución de reacción como componente en la parte inferior del reactor, que contiene un alcóxido de alquilestaño correspondiente al material de partida y el reactante. Según la presente invención, los alcóxidos de alquilestaño, como productos deseados, se pueden producir con una eficiencia de producción muy alta, a diferencia de los procedimientos convencionales. Además, sorprendentemente, la presente invención permite facilitar la reacción de deshidratación, que es una reacción de equilibrio, y además permite disminuir significativamente la producción de compuestos de trialquilestaño debida a la reacción de pirólisis de los alcóxidos de alquilestaño.

Si la reacción de deshidratación se lleva a cabo según el procedimiento de la presente invención, en las condiciones descritas a continuación, la cantidad de compuesto de tributilestaño que se genera como subproducto durante la reacción de deshidratación se puede mantener en el 1% molar o menos por el 100% de átomos de estaño presentes en el material de partida. Por supuesto, cuando el material de partida contiene un compuesto de tributilestaño, dicha cantidad puede apartarse a veces del intervalo indicado anteriormente; de este modo, un compuesto de tributilestaño de este tipo debe ser eliminado con anterioridad, o la cantidad de compuesto de tributilestaño presente en el material de partida tiene que ajustarse hasta quedar incluida dentro del intervalo permitido. Además, puesto que la producción de un compuesto de tributilestaño se promueve no solo durante la reacción de deshidratación, sino por la reacción de pirólisis de los alcóxidos de alquilestaño, cuando se pretende inhibir la aparición de un subproducto de compuesto de tributilestaño, resulta preferente disminuir el tiempo de residencia del alcóxido de alquilestaño en los conductos y disminuir la temperatura de los mismos. Se pueden utilizar equipos distintos de un reactor de deshidratación para controlar la cantidad de compuesto de tributilestaño que se produce.

Cuando se produce un alcóxido de alquilestaño a partir de un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano representado por la fórmula química (1) y/o un óxido de dialquilestaño representado por la fórmula química (2), como material de partida, y un alcohol representado por la fórmula química (3), como reactante, se puede obtener un alcóxido de alquilestaño representado por la fórmula química (22) y/o la fórmula química (16), que contiene solamente una cantidad muy pequeña de compuesto de tributilo, llevando a cabo una reacción de deshidratación a una velocidad de deshidratación definida por la siguiente ecuación (4). También se puede utilizar una solución de mezcla de un óxido de dialquilestaño representado por la fórmula química (2) y un alcohol representado por la fórmula química (3); sin embargo, desde el punto de vista de la solubilidad o el transporte de la solución de mezcla, resulta preferente utilizar un tetraalquil-dialcoxi-diestannoxano representado por la fórmula química (1) y un alcohol representado por la fórmula química (3).

$$\text{Velocidad de deshidratación} > \frac{60X + 10Y}{A^{-1} \cdot \exp\left(\frac{B}{R \cdot T}\right)} \quad (4)$$

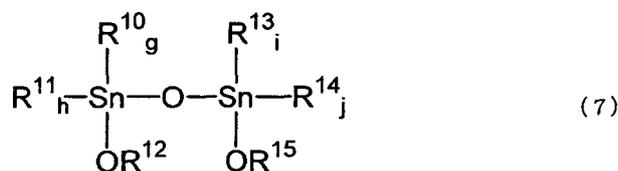
5 en la que la velocidad de deshidratación se refiere a la cantidad de agua que se forma mediante la reacción de deshidratación y se extrae del sistema por unidad de tiempo [mol·h<sup>-1</sup>]; X representa el número total de moles [mol] de átomos de estaño contenidos en el compuesto de alquilestaño representado por la fórmula general (2), que está contenido en el material de partida; Y representa el número total de moles [mol] de átomos de estaño contenidos en el compuesto de alquilestaño representado por la fórmula general (1), que está contenido en el material de partida; T representa la temperatura [K] a la que se lleva a cabo la reacción de deshidratación; R representa la constante universal de los gases = 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; y A y B son coeficientes que dependen del tipo de compuesto de alquilestaño, en el que los coeficientes A y B de la ecuación (4) descrita anteriormente dependen del tipo de compuesto de alquilestaño que se utiliza como material de partida y se obtienen sobre la base de la sustancia de patrón primario que se establece. Cuando el material de partida contiene compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (1), los coeficientes A y B descritos anteriormente representan el factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción de pirólisis de la sustancia de patrón primario, que es un compuesto de alquilestaño seleccionado arbitrariamente de entre los compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (1) y contenido en el material de partida, y se obtienen a partir de la siguiente ecuación (5). Cuando el material de partida no contiene compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (1), pero contiene compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (2), los coeficientes A y B descritos anteriormente representan el factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción de pirólisis de la sustancia de patrón primario, que es un compuesto de alquilestaño seleccionado arbitrariamente de entre los compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (7), formado a partir de los compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (2) contenidos en el material de partida y el reactante, y se obtienen a partir de la siguiente ecuación (5).

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

25 en la que k representa la constante de velocidad de primer orden [h<sup>-1</sup>]; A representa el factor de frecuencia [h<sup>-1</sup>]; B representa la energía de activación [J·mol<sup>-1</sup>]; R representa la constante universal de los gases = 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; y T representa la temperatura [K] a la que se lleva a cabo la reacción de pirólisis. La k descrita anteriormente representa la constante de velocidad de primer orden de la reacción de pirólisis, y se obtiene mediante la siguiente ecuación (6):

$$k \cdot t = -\ln(1 - P) \quad (6)$$

35 en la que k representa la constante de velocidad de primer orden [h<sup>-1</sup>]; t representa el tiempo de calentamiento [h]; y P representa la relación de reducción [mol/mol] con respecto a la concentración inicial de una sustancia de patrón primario,



40 en la que R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> corresponden a los grupos R<sup>7</sup> o R<sup>8</sup> del material de partida; g, h, i y j corresponden a la e o la f del material de partida; como mínimo uno de entre R<sup>12</sup> y R<sup>15</sup> corresponde al R<sup>9</sup> del reactante:

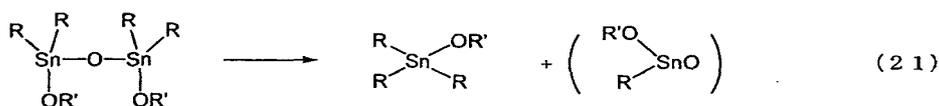
45 Si la reacción se lleva a cabo a una velocidad de deshidratación superior a la proporcionada por la ecuación (4) descrita anteriormente, se puede obtener un alcóxido de alquilestaño que comprende una cantidad menor de compuesto de trialquilestaño. Sin embargo, para obtener una cantidad mucho mayor de alcóxido de alquilestaño representado por la fórmula química (16), resulta preferente llevar a cabo la reacción a una velocidad de deshidratación superior a la proporcionada por la siguiente ecuación (20):

$$\text{Velocidad de deshidratación} > \frac{75X + 25Y}{A^{-1} \cdot \exp\left(\frac{B}{R \cdot T}\right)} \quad (20)$$

50

en la que X, Y, A, B, R y T representan respectivamente lo mismo que se ha descrito con respecto a la ecuación (4), obteniéndose A y B a partir de las ecuaciones (5) y (6), tal como los de la ecuación (4).

La reacción de pirólisis descrita anteriormente es una reacción que incluye la reacción indicada por la siguiente fórmula (21) representativa, y por cuya causa disminuye la cantidad de tetraalquil-dialcoxi-diastannoxanos representados por la fórmula química (1) y/o la fórmula química (7). Específicamente, la variación en función del tiempo de la menor cantidad de tetraalquil-dialcoxi-diastannoxanos, representados por la fórmula química (1) y/o la fórmula química (7), se mide por espectroscopia de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  mientras se agita la solución que contiene tetraalquil-dialcoxi-diastannoxanos representados por la fórmula química (1) y/o la fórmula química (7) en atmósfera de nitrógeno y manteniendo constante la temperatura de la solución, y la velocidad de reacción se analiza mediante las ecuaciones (6) y (5) descritas anteriormente. En la siguiente ecuación (21), los tetraalquil-dialcoxi-diastannoxanos se describen como monómeros; sin embargo, resulta evidente que pueden ser dímeros, agregados, oligómeros o polímeros.



La temperatura de calentamiento en la reacción de pirólisis descrita anteriormente es cualquier temperatura comprendida entre 100°C y 200°C (por ejemplo, 120°C, 140°C y 160°C). En el sistema de reacción de pirólisis descrito anteriormente, el contenido de los compuestos representados por la fórmula química (1) y/o la fórmula química (7) es del 95% o mayor. La reacción de pirólisis descrita anteriormente se lleva a cabo con aplicación de calor, en las condiciones que impiden que la reacción se vea afectada por sustancias capaces de potenciar la descomposición de los compuestos representados por la fórmula química (1) y/o la fórmula química (7) (por ejemplo, el oxígeno o el agua). La cantidad de compuestos representados por la fórmula química (1) y/o la fórmula química (7) que disminuyen por calentamiento debido a la reacción representada por la fórmula (21) descrita anteriormente se mide con el tiempo por espectroscopia de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . Los productos de la reacción de pirólisis no se pueden definir con claridad, pero se puede afirmar que entre ellos se encuentra un alcóxido de trialquilestaño.

Los alcóxidos de alquilestaño producidos según la presente invención y a la velocidad de deshidratación proporcionada por la ecuación (4) o mayor tienen un contenido significativamente bajo de compuestos de trialquilestaño y compuestos clorados debido a que el procedimiento de producción no utiliza compuestos clorados como materia prima. A veces, los materiales de partida pueden incluir un compuesto clorado; sin embargo, según la presente invención, la cantidad de dicho compuesto clorado no se ve incrementada por encima de la cantidad del material de partida, en principio, por la reacción, y de este modo se pueden obtener alcóxidos de alquilestaño con una pureza elevada.

Si la cantidad de reactante que se utiliza es superior a la cantidad de material de partida, el equilibrio químico se desplaza ventajosamente hacia los productos; sin embargo, cuando se pretende aumentar la concentración de alcóxido de alquilestaño en la solución que contiene alcóxido de alquilestaño y que se extrae del reactor, debe eliminarse por destilación el exceso de compuesto hidroxílico que permanece sin reaccionar. De este modo, la eficiencia energética es baja. En cambio, si la cantidad de reactante que se utiliza es demasiado baja, debe recuperarse una mayor cantidad de material de partida que permanece sin reaccionar. De este modo, la relación entre el material de partida y el reactante está comprendida entre 3 y 200, y representa la relación entre el número total de moles de átomos de estaño contenidos en el material de partida y el número de moles de reactante. Y para aumentar la concentración de alcóxido de dialquilestaño que se extrae de la parte inferior del reactor, la relación está comprendida preferentemente entre 3 y 100, y más preferentemente entre 3 y 10.

La presente invención se caracteriza porque el agua y el alcóxido de alquilestaño producidos por la reacción se extraen rápidamente del sistema. Tal como se ha mencionado anteriormente, los presentes inventores han supuesto que, en los procedimientos por lotes convencionales, el agua que se forma sufre rápidamente una reacción inversa con el alcóxido de alquilestaño producido, con lo que se ve mermada la productividad. La presente invención da a conocer un procedimiento que asegura una mayor productividad permitiendo que el agua libre que se forma en la solución de reacción pase rápidamente a la fase gaseosa y eliminándola del reactor a la vez que se extrae del sistema el alcóxido de alquilestaño formado. Los presentes inventores han supuesto que el agua libre que se forma en la reacción descrita anteriormente pasa de la solución de reacción a la fase gaseosa debido al equilibrio gas-líquido del sistema.

El procedimiento de producción de la presente invención tiene como objetivo la inhibición de la reacción inversa, en la que las reacciones de equilibrio representadas por las fórmulas (13) y/o (14) se desplazan hacia la izquierda (productos), aumentando la superficie específica de la solución de reacción a fin de acelerar el cambio de fase del agua que se forma, que depende del equilibrio gas-líquido, a la vez que se extrae del sistema el alcóxido de alquilestaño producido. De este modo, en el reactor de tanque y/o de columna descrito anteriormente, para permitir que el agua que se forma pase rápidamente a la fase gaseosa, el volumen de los componentes líquidos se mantiene

preferentemente en 2/3 o menos de la capacidad de apertura del reactor, y más preferentemente se mantiene en 1/3 o menos.

5 En el presente documento, la expresión “en el sistema” se refiere al interior de los reactores, de los conductos o de los equipos dispuestos en la periferia de los reactores, o de los equipos o conductos de los sistemas de recuperación. El término “mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado” se refiere a: una solución que contiene una sustancia con un punto de ebullición elevado y que se suministra a los reactores; una solución de reacción que contiene una sustancia con un punto de ebullición elevado presente en los reactores; una solución de reacción que contiene una sustancia con un punto de ebullición elevado y que se evacua de los reactores; o una  
10 solución concentrada que contiene una mayor concentración de sustancia con un punto de ebullición elevado por evaporación de una parte del reactante. Algunas mezclas de reacción con un punto de ebullición elevado tienen disueltas sustancias con un punto de ebullición elevado, o algunas mezclas de reacción con un punto de ebullición elevado se presentan en forma de suspensión de sustancias con un punto de ebullición elevado. Cuando una  
15 mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado se encuentra en forma de suspensión, la parte indisoluble de la suspensión también se incluye dentro de la expresión “mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado”.

En el presente documento, la expresión “sustancias con un punto de ebullición elevado” se refiere a sustancias orgánicas con un punto de ebullición tan elevado o más que el de los alcóxidos de alquilestaño. Por ejemplo, los subproductos de peso molecular elevado producidos por la reacción también se incluyen dentro de las sustancias con un punto de ebullición elevado.  
20

En el presente documento, la expresión “componentes con un punto de ebullición bajo, que contienen agua” se refiere al agua formada por la reacción y parte de los reactantes, como sustancias orgánicas que tienen un punto de ebullición más bajo que el de los alcóxidos de alquilestaño producidos en la presente invención. Por ejemplo, los subproductos con un peso molecular bajo producidos por la reacción también se incluyen dentro de las sustancias con un punto de ebullición bajo. Cuando se utilizan gases inertes o disolventes orgánicos, parte de dichos disolventes orgánicos también se incluye dentro de las sustancias con un punto de ebullición bajo.  
25

30 Cuando se produce un alcóxido de alquilestaño haciendo reaccionar un material de partida con un reactante, según el procedimiento de la presente invención, la velocidad de reacción aumenta mediante la eliminación del sistema de reacción del agua que se forma a medida que avanza la reacción. En este procedimiento, la reacción se deja progresar suministrando un gas inerte al sistema a fin de disminuir de manera eficiente la presión parcial de los componentes con un punto de ebullición bajo que se producen, incluida el agua. De este modo, preferentemente se utilizan medios en los que se introduce en el sistema un gas inerte que no tenga ningún efecto adverso sobre la  
35 reacción, como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono o un hidrocarburo inferior gaseoso, para permitir que dicho gas arrastre los componentes con un punto de ebullición bajo que se producen, incluida el agua, de tal modo que se eliminan del sistema, o en los que el interior del sistema se mantiene a una presión adecuada para eliminar el agua que se forma en el sistema, de modo que el agua que se forma o los componentes azeotrópicos, incluida el agua, tienen una presión de vapor a la temperatura de reacción, o dicho de otro modo, el agua que se forma en los  
40 componentes azeotrópicos, incluida el agua, pueden pasar de la fase líquida a la fase gaseosa.

De los gases inertes descritos anteriormente, el dióxido de carbono puede reaccionar a veces con el alcóxido de alquilestaño producido, formando un alcóxido de alquilestaño insertado con óxido de carbono, e incluso formar una pequeña cantidad de éster de carbonato a partir del alcóxido de alquilestaño insertado con óxido de carbono. Sin embargo, dado que este hecho no tiene ningún efecto adverso sobre la reacción, el dióxido de carbono se incluye entre los gases inertes. Tal como se pone de manifiesto en las ecuaciones de reacción (13) y/o (14), se favorece que el equilibrio químico se desplace ventajosamente hacia los productos aumentando la concentración del compuesto hidroxílico como reactante.  
45

50 Específicamente, en el interior del reactor descrito anteriormente, el compuesto hidroxílico como reactante se consume como un grupo alcoxi para formar un alcóxido de alquilestaño a medida que la reacción progresa, y la concentración del compuesto hidroxílico disminuye gradualmente. De este modo, el efecto de eliminar los componentes con un punto de ebullición bajo producidos, incluida el agua, se puede obtener a veces suministrando el reactante o el reactante en estado gaseoso incluso en la parte inferior del reactor, a fin de aumentar la  
55 concentración del compuesto hidroxílico como reactante, o suministrando el compuesto hidroxílico en estado gaseoso en la parte inferior del reactor, de tal modo que el gas arrastre fuera del sistema los componentes con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, igual que cuando se utilizan gases inertes.

60 Por supuesto, el compuesto hidroxílico o el compuesto hidroxílico en estado gaseoso, un compuesto orgánico en estado gaseoso inerte y/o el disolvente orgánico que forma una mezcla azeotrópica con el agua o el disolvente orgánico en estado gaseoso se pueden suministrar junto con un gas inerte en la parte inferior del reactor. Como gas inerte circulante o gas reactante, se utiliza preferentemente un gas que contenga la menor cantidad posible de oxígeno. En este caso, un gas de este tipo se puede hacer circular a través de tamices moleculares o de una capa rellena de resina de intercambio iónico o desoxidante, y también se puede utilizar el gas enfriado a una temperatura  
65 extremadamente baja y en estado deshidratado. El contenido de agua del gas circulante, en términos de punto de rocío, es preferentemente de -10°C o menor, y más preferentemente de -40°C o menor. Cuando se suministra un

gas inerte por la parte inferior del reactor, la cantidad de gas inerte que se suministra no está particularmente limitada. Varía en función del tipo, la estructura o el tamaño del reactor. Cuando se utiliza una columna de destilación como reactor, esta se controla adecuadamente para que no se produzca una inundación violenta.

5 Los alcóxidos de alquilestaño producidos mediante el procedimiento de la presente invención se pueden utilizar tal cual, o se pueden utilizar en forma diluida o concentrada, o se pueden utilizar junto con otros componentes añadidos.

10 Los alcóxidos de alquilestaño son conocidos como catalizadores en la producción de ésteres de carbonato, tales como ésteres de dialquilcarbonato, ésteres de alquilarilcarbonato y ésteres de diarilcarbonato; isocianatos; y policarbonatos. Los alcóxidos de alquilestaño producidos mediante el procedimiento de la presente invención tienen una pureza elevada y un coste bajo, por lo que hacen posible una producción industrial más ventajosa de ésteres de carbonato, tales como ésteres de dialquilcarbonato, ésteres de alquilarilcarbonato y ésteres de diarilcarbonato; isocianatos; y policarbonatos.

15 Específicamente, los alcóxidos de alquilestaño producidos mediante el procedimiento de la presente invención se caracterizan porque incluyen una cantidad muy pequeña de compuestos de tributilestaño y compuestos clorados. Dichos alcóxidos de dialquilestaño son muy útiles como catalizadores para la producción de ésteres de carbonato, tales como ésteres de dialquilcarbonato, ésteres de alquilarilcarbonato y ésteres de diarilcarbonato; isocianatos; y policarbonatos, para la síntesis de ésteres, para la transesterificación y para el curado de polímeros de silicio o de uretano.

20 Existen muchas restricciones sobre algunos compuestos de trialquilestaño debido a su toxicidad. Y se sabe que la presencia de compuestos clorados provoca corrosión metálica o deterioro de los polímeros. Cuando se han utilizado alcóxidos de alquilestaño tradicionales para las aplicaciones de catalizador descritas anteriormente, los productos obtenidos con dichos catalizadores se han visto a menudo contaminados con los nocivos compuestos de trialquilestaño o los compuestos clorados que se han descrito anteriormente. Sin embargo, se desconocía en qué etapa los productos se contaminaban con dichos compuestos, o de qué compuestos procedía la contaminación.

25 Tras invertir un enorme esfuerzo investigativo en encontrar la solución a estos problemas, los presentes inventores han descubierto que la mayoría de los compuestos de trialquilestaño o compuestos clorados que contaminan los productos están contenidos en los alcóxidos de dialquilestaño utilizados desde el principio. Los alcóxidos de alquilestaño producidos mediante el procedimiento de la presente invención tienen una pureza elevada y, de este modo, contienen una cantidad muy pequeña de compuestos de trialquilestaño o compuestos clorados, por lo que se pueden resolver los problemas derivados de los alcóxidos de alquilestaño tradicionales.

30 Por ejemplo, como procedimientos para la producción de ésteres de carbonato, se conocen un procedimiento con fosgeno que utiliza fosgeno y un procedimiento de carbonilación oxidativa que utiliza monóxido de carbono. Y se sabe que estos procedimientos utilizan compuestos clorados como materia prima o catalizadores, y los ésteres de carbonato producidos por estos procedimientos contienen compuestos clorados, lo que provoca graves efectos adversos en la producción de policarbonatos, que utiliza ésteres de carbonato como materia prima (por ejemplo, la desactivación de los catalizadores de polimerización, la coloración o el deterioro de los policarbonatos). Además, cuando se utilizan estos ésteres de carbonato como aditivos para gasolina o combustible diesel, pueden provocar la corrosión de los motores o de los conductos.

35 Los presentes inventores ya han dado a conocer en los documentos WO 03/055840 y WO 04/014840 un procedimiento para la producción de ésteres de carbonato y agua a partir de dióxido de carbono y alcoholes utilizando un alcóxido de dialquilestaño (en dichas patentes, el término "alcóxido de dialquilestaño" se utiliza en un sentido más amplio a fin de incluir los alcóxidos de dialquilestaño y los tetraalquilestaño-dialcoxi-diestannoxanos). Estas invenciones anteriores han sido mejoradas adicionalmente por la presente invención. Y la utilización del procedimiento, según la presente invención, permite producir eficazmente alcóxidos de dialquilestaño a una velocidad muy alta y con una pureza elevada, y por lo tanto obtener ésteres de carbonato con una cantidad muy pequeña de compuestos de tributilestaño o compuestos clorados. Los ésteres de carbonato resultantes se pueden convertir fácilmente en ésteres de diarilcarbonato con un contenido muy bajo de cloro por transesterificación o dismutación.

40 Como procedimiento para la producción de ésteres de carbonato utilizando un alcóxido de alquilestaño producido mediante el procedimiento de la presente invención, se utilizan preferentemente los dados a conocer en los documentos WO 03/055840 y WO 04/014840, descritos anteriormente. Se puede obtener una solución de reacción que incluye un éster de dialquilcarbonato dejando reaccionar una mezcla que contiene un alcóxido de alquilestaño y dióxido de carbono a una temperatura comprendida entre 60°C y 200°C, durante un periodo comprendido entre 0,1 horas y 10 horas y a una presión comprendida entre 0,1 MPa y 20 MPa. La solución de reacción que incluye un éster de dialquilcarbonato se trata por un proceso conocido, tal como un proceso de destilación, de modo que se separa en sus componentes, que incluyen el éster de dialquilcarbonato y el residuo que contiene estaño. El residuo que contiene estaño incluye: compuestos representados por la fórmula química (1) o la fórmula química (2), que se utilizan como reactantes en el procedimiento de la presente invención; y un componente que contiene estaño, cuya

estructura no se puede averiguar por el método analítico actual. Sorprendentemente, la utilización del procedimiento, según la presente invención, también hace posible la producción de alcóxidos de alquilestaño, que son los productos que la presente invención tiene como objetivo, a partir del componente que contiene estaño y cuya estructura todavía no ha sido averiguada.

5 Se pueden obtener ésteres de alquilarilcarbonato y ésteres de diarilcarbonato haciendo reaccionar el éster de dialquilarilcarbonato descrito anteriormente y un compuesto hidroxílico aromático por un procedimiento conocido.

10 Como procedimientos de producción de ésteres de diarilcarbonato, se conocen procedimientos como el procedimiento con fosgeno, que utiliza fosgeno, y el proceso de carbonilación oxidativa, que utiliza monóxido de carbono. Sin embargo, estos procedimientos utilizan un compuesto clorado como materia prima o catalizador, y se sabe que los ésteres de diarilcarbonato producidos contienen un compuesto de cloro, y que la utilización de dichos ésteres de diarilcarbonato tiene un grave efecto en la producción de policarbonatos utilizando ésteres de carbonato como materia prima (por ejemplo, la desactivación de los catalizadores de polimerización, la coloración o el deterioro de los policarbonatos). Además, cuando se utilizan estos ésteres de carbonato como aditivos para gasolina o combustible diesel, pueden provocar la corrosión de los motores o de los conductos. Los presentes inventores ya han dado a conocer en los documentos WO 03/055840 y WO 04/014840 un procedimiento para la producción de ésteres de carbonato y agua a partir de dióxido de carbono y alcoholes utilizando un alcóxido de dialquilestaño. Estas invenciones anteriores son mejoradas adicionalmente por la presente invención. Y la utilización del procedimiento, según la presente invención, hace posible la producción sencilla y eficiente de ésteres de diarilcarbonato con una pureza elevada y con un contenido muy reducido de compuestos clorados.

20 Además, la utilización de los ésteres de diarilcarbonato obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención hace posible la producción de policarbonatos, isocianatos o dioles de policarbonato. En este caso, se utiliza preferentemente carbonato de difenilo como éster de diarilcarbonato.

25 A continuación se describen los policarbonatos, isocianatos y dioles de policarbonato que se obtienen tal como se ha descrito anteriormente.

30 En primer lugar, se describen los policarbonatos. Los ésteres de diarilcarbonato son conocidos como materiales para preparar policarbonatos por un procedimiento en estado de fusión. Sin embargo, los ésteres de diarilcarbonato convencionales, que se producen utilizando compuestos clorados como materia prima, contienen una gran cantidad de compuestos clorados residuales, y cuando se someten a transesterificación con bisfenol A, estos compuestos clorados contribuyen a la desactivación de los catalizadores. Cuando se utiliza una gran cantidad de catalizador como estrategia posible para solucionar esta desactivación, la resistencia a la intemperie, la tonalidad o las propiedades físicas de los policarbonatos resultantes pueden verse negativamente afectadas. En tal caso, se hace necesario llevar a cabo una etapa de eliminación del compuesto clorado en el diarilcarbonato.

40 Se conocen métodos para hacer frente al problema, por ejemplo, en los que los compuestos clorados se eliminan sometiendo los ésteres de diarilcarbonato que contienen el compuesto clorado a un lavado alcalino o a purificación por destilación. Sin embargo, estos métodos siguen planteando graves problemas. El lavado alcalino puede provocar la desaparición de la deshidratación de los ésteres de diarilcarbonato, ya que el punto de fusión de los ésteres de diarilcarbonato es relativamente alto y se someten a dicho lavado alcalino en estado fundido. La purificación por destilación tiene un grave problema de coste elevado. Dado que los compuestos clorados incluyen varios tipos de compuestos que continenen cloro, desde componentes con un punto de ebullición bajo hasta componentes con un punto de ebullición elevado, el coste de la purificación, cuando se utilizan dichos ésteres de diarilcarbonato en una aplicación industrial, es alto.

50 En el procedimiento para la producción de carbonato de difenilo a partir de carbonato de etileno, que se produce utilizando dióxido de carbono como materia prima, primero se obtiene carbonato de dimetilo a partir de carbonato de etileno, a continuación, se obtiene carbonato de metilfenilo y, finalmente, se obtiene carbonato de difenilo. En este procedimiento, el carbonato de dimetilo es un producto intermedio indispensable para producir el carbonato de difenilo, debido a la restricción por el punto de ebullición (en el sistema, el punto de ebullición del metanol es el más bajo, y para permitir que el equilibrio se desplace, es necesario formar un azeótropo con un punto de ebullición mínimo con el metanol). El carbonato de metilfenilo, que es un producto intermedio inevitable, puede sufrir con mucha probabilidad una reacción secundaria, tal como la descarboxilación, con lo que el carbonato de difenilo, como producto final, queda contaminado con una pequeña cantidad de un subproducto como el anisol, que incluye un grupo metilo, incluso tras la etapa de purificación. A veces, esta contaminación puede hacer disminuir la velocidad de polimerización durante el procedimiento de producción de policarbonatos utilizando carbonato de difenilo, provocar variaciones en el grado de polimerización o afectar a la tonalidad del producto.

60 En cambio, el procedimiento de la presente invención no da lugar a subproductos. Resulta difícil especificar los subproductos descritos anteriormente con un grupo metilo y que derivan del carbonato de dimetilo. Sin embargo, en el procedimiento de producción de ésteres de diarilcarbonato, según la presente invención, el producto intermedio no es el carbonato de dimetilo, sino ésteres de dialquilarilcarbonato con un grupo alquilo de cadena larga, que se derivan

del alcohol representado por la fórmula química (3); de este modo, se puede obtener un carbonato de difenilo que no contiene subproductos con un grupo metilo, que afectan negativamente a la producción de policarbonatos.

5 Son ejemplos de ésteres de diarilcarbonato que se utilizan preferentemente como materia prima para obtener policarbonatos los ésteres de diarilcarbonato que contienen los compuestos orgánicos descritos anteriormente con un grupo metilo (subproductos) a razón de 100 ppm o menos, y más preferentemente de 10 ppm o menos.

10 A continuación se describen los isocianatos. Los isocianatos se pueden producir del siguiente modo: en primer lugar, haciendo reaccionar un éster de diarilcarbonato (particularmente, el carbonato de difenilo) producido utilizando un alcóxido de alquilestaño, según la presente invención, y un compuesto poliamínico, a fin de obtener un carbamato de poliarilo, tal como un diarilcarbamato de hexametileno; y, a continuación, sometiendo el carbamato de poliarilo a reacción de pirólisis. Convencionalmente, no se ha conocido ningún procedimiento económico para la síntesis de isocianatos, excepto el que utiliza fosgeno como materia prima. Sin embargo, los ésteres de diarilcarbonato producidos mediante el procedimiento de la presente invención son muy económicos y contienen una cantidad muy pequeña de compuestos clorados, por lo que hacen posible una producción ventajosa de isocianatos. Los isocianatos convencionales producidos a partir de compuestos clorados, tales como los fosgenos, contienen compuestos clorados. La principal aplicación de los isocianatos es la producción de uretanos, y los catalizadores que se utilizan para la producción de uretanos pueden verse desactivados o desnaturalizados por el cloro. Los isocianatos producidos mediante el procedimiento de la presente invención, en cambio, no contienen sustancialmente cloro, y por lo tanto no presentan el problema descrito anteriormente.

25 A continuación se describen los dioles de policarbonato. Se pueden producir dioles de policarbonato con una pureza elevada utilizando ésteres de diarilcarbonato producidos utilizando los alcóxidos de alquilestaño, según la presente invención.

Los policarbonatos, isocianatos y dioles de policarbonato producidos utilizando ésteres de diarilcarbonato obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención son muy valiosos desde el punto de vista industrial, puesto que tienen una pureza elevada en comparación con los producidos por los procedimientos convencionales, se pueden producir de modo sencillo (y en consecuencia con un coste bajo) y no forman subproductos.

30 Los isocianatos se pueden producir utilizando los ésteres de dialquilcarbonato descritos anteriormente y/o los ésteres de diarilcarbonato descritos anteriormente por cualquier procedimiento conocido.

35 Los ésteres de diarilcarbonato son conocidos como materiales para preparar policarbonatos por un procedimiento en estado de fusión. Sin embargo, los ésteres de diarilcarbonato convencionales, que se producen utilizando compuestos clorados como materia prima, contienen una gran cantidad de compuestos clorados residuales, y cuando se someten a transesterificación con bisfenol A, estos compuestos clorados contribuyen a la desactivación de los catalizadores. Cuando se utiliza una gran cantidad de catalizador como estrategia posible para solucionar esta desactivación, la resistencia a la intemperie, la tonalidad o las propiedades físicas de los policarbonatos resultantes pueden verse negativamente afectadas. En tal caso, se hace necesario llevar a cabo una etapa de eliminación del compuesto clorado en el diarilcarbonato. Se conocen, por ejemplo, métodos para hacer frente al problema en los que los compuestos clorados se eliminan sometiendo los ésteres de diarilcarbonato que contienen el compuesto clorado a un lavado alcalino o a purificación por destilación.

45 Sin embargo, estos métodos siguen planteando graves problemas. El lavado alcalino puede provocar la desaparición de la deshidratación de los ésteres de diarilcarbonato, ya que el punto de fusión de los ésteres de diarilcarbonato es relativamente alto y se someten a dicho lavado alcalino en estado fundido. La purificación por destilación tiene un grave problema de coste elevado. Dado que los compuestos clorados incluyen varios tipos de compuestos que contienen cloro, desde componentes con un punto de ebullición bajo hasta componentes con un punto de ebullición elevado, el coste de la purificación, cuando se utilizan dichos ésteres de diarilcarbonato en una aplicación industrial, es alto. Los ésteres de diarilcarbonato producidos utilizando alcóxidos de dialquilestaño obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención son económicos y contienen una cantidad muy pequeña de compuestos clorados, por lo que hacen posible una producción ventajosa de isocianatos.

50 De este modo, el procedimiento de producción que utiliza los alcóxidos de alquilestaño obtenidos mediante la presente invención permite la producción industrial de ésteres de carbonato, isocianatos y policarbonatos con un coste bajo y una pureza elevada en comparación con los producidos por los procedimientos convencionales.

### 60 [Ejemplos]

A continuación se describe con más detalle la presente invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que no deben entenderse como limitativos del alcance de la presente invención.

Métodos de análisis

65 1) Análisis de RMN

## ES 2 451 495 T3

Equipo: sistema JNM-A400 FT-RMN (fabricado por JEOL Ltd., Japón)

(1) Preparación de las muestras de análisis de RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  y RMN de  $^{119}\text{Sn}$

Se pesaron aproximadamente 0,3 g de un compuesto de estaño y se cargaron con aproximadamente 0,7 g de cloroformo deuterado (fabricado por Aldrich Chemical Co., 99,8%) y, como referencia interna para la RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , aproximadamente 0,5 g de tetrametilestaño (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., primer grado de Wako). La solución resultante se mezcló uniformemente para su utilización como muestra de análisis de RMN.

2) Análisis de agua

Equipo: CA-05 Trace Moisture Meter, fabricado por Mitsubishi Chemicals Corporation, Japón.

(1) Análisis cuantitativo

Se utilizó una jeringa para tomar 0,12 ml de la muestra de análisis y se pesó. A continuación, la muestra se cargó en el medidor de humedad para analizar el agua. La jeringa se volvió a pesar, con lo que se calculó la cantidad de muestra inyectada para determinar el contenido de humedad en la misma.

3) Análisis de cromatografía de gases de un éster carbónico

Equipo: sistema GC-2010 (fabricado por Shimadzu Corporation, Japón).

(1) Preparación de la solución de muestra del análisis

Se cargaron aproximadamente 0,5 ml de dimetilformamida deshidratada o acetonitrilo en 0,4 g de una solución de reacción. La solución resultante se cargó adicionalmente con aproximadamente 0,04 g de tolueno o éter difenílico como referencia interna para su utilización como solución de muestra para el análisis de cromatografía de gases.

(2) Condiciones del análisis de cromatografía de gases

Columna: DB-1 (fabricada por J & W Scientific, EE. UU.)

Fase líquida: polisiloxano de dimetilo al 100%

Longitud de la columna: 30 m

Diámetro interior de la columna: 0,25 mm

Espesor de la película: 1  $\mu\text{m}$

Temperatura de la columna: la temperatura se elevó desde 50°C hasta 300°C a una velocidad de 10°C/min.

Temperatura de inyección: 300°C

Temperatura del detector: 300°C

Método de detección: FID

(3) Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo se llevó a cabo en las soluciones de muestra en base a una curva de calibración obtenida a partir del análisis de una muestra patrón de cada sustancia patrón.

4) Cálculo del rendimiento de alcóxido de dialquilestaño

El rendimiento de alcóxido de dialquilestaño se calculó a partir del % molar generado del número de moles de átomos de estaño de los respectivos alcóxidos de dialquilestaño obtenidos (compuestos representados por la fórmula química (7) y/o la fórmula química (16)) con respecto al número de moles de átomos de estaño del material de partida (compuestos representados por la fórmula química (1) y/o la fórmula química (2)).

## 5) Cálculo del rendimiento de éster carbónico aromático

El rendimiento de éster carbónico aromático quedó reflejado por el % en peso en la solución de reacción, o se determinó a partir del % molar generado del alquilarilcarbonato y el carbonato de diarilo obtenidos con respecto al número de moles del material suministrado (dialquilarilcarbonato).

## 6) Peso molecular promedio en número del policarbonato aromático

El peso molecular promedio en número del policarbonato aromático se midió por cromatografía de permeación sobre gel (GPC).

## Ejemplo 1

(Preparación de una solución de mezcla del material de partida 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-bis(2-etilbutiloxi)diestannoxano y el reactante 2-etil-1-butanol)

Se cargó un matraz de recuperación de 1 litro con 24,9 g (0,1 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) y 208 g (2,0 moles) de 2-etil-1-butanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termostato (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24), una bomba de vacío (fabricada por ULVAC Inc., Japón, G-50A), y un controlador de vacío (fabricado por Okano Works Ltd., Japón, VC-10S). La temperatura del baño de aceite se fijó en 140°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite, tras lo cual se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 30 minutos con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. A continuación, se cerró la válvula de purga del evaporador y la presión del sistema se redujo gradualmente hasta aproximadamente 60 kPa utilizando la bomba de vacío y el controlador de vacío. Este estado se mantuvo durante 1 hora, tras lo cual el matraz se retiró del baño de aceite. La solución de reacción se había convertido en un líquido transparente. La válvula de purga se abrió gradualmente para devolver la presión del sistema a la presión atmosférica. El destilado pesaba 9,9 g, era transparente y se había separado en 2 capas. El análisis del destilado mostró un contenido de agua de aproximadamente 1 g. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y la válvula de purga se abrió gradualmente para devolver la presión del sistema a la presión atmosférica. En el matraz se obtuvieron 218 g de solución de reacción. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, la solución de reacción contenía un 11% de dibutil-bis(2-etil-butiloxi)estaño y aproximadamente un 88% de 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-bis(2-etil-butiloxi)-diestannoxano.

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 850 mm (750 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenoó con Helipack no. 3 (Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 160°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

Se suministró nitrógeno gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 0,04 NI/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro a través del conducto de alimentación -4- de la solución de mezcla del material de partida y el reactante, preparada tal como se ha descrito anteriormente, a razón de 20 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de aproximadamente 16 minutos. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-. La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 2 horas. El análisis del líquido extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 94% de dibutil-bis(2-etil-butiloxi)estaño y aproximadamente un 6% de 1,1,3,3-tetrabutil-1,3-bis(2-etil-butiloxi)-diestannoxano. El 2-etil-butilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,2%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,0033 mol/h, que era mayor que el valor de 0,0025 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

## Ejemplo 2

(Preparación del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-ethyl-butyl-oxi)-diastannoxano)

5 Se cargó un matraz de recuperación de 500 ml con 59,8 g (0,15 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) y 122 g (1,2 moles) de 2-etil-1-butanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., Japón, R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termostato (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24), una bomba de vacío (fabricada por ULVAC Inc., Japón, G-50A) y un controlador de vacío (fabricado por Okano Works Ltd., Japón, VC-10S). La temperatura del baño de aceite se fijó en 140°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite, tras lo cual se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 30 minutos con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. A continuación, se cerró la válvula de purga del evaporador y la presión del sistema se redujo gradualmente hasta aproximadamente 70 kPa utilizando la bomba de vacío y el controlador de vacío. Este estado se mantuvo durante 1 hora, tras lo cual el matraz se retiró del baño de aceite. El reactante se había vuelto un líquido transparente. La válvula de purga se abrió gradualmente para devolver la presión del sistema a la presión atmosférica. El destilado pesaba 3,6 g, era transparente y se había separado en 2 capas. El análisis del destilado mostró un contenido de agua de aproximadamente 2,2 g. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y la válvula de purga se abrió gradualmente para devolver la presión del sistema a la presión atmosférica. En el matraz se obtuvieron 175 g de solución de reacción. Los resultados de los análisis de RMN de <sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C mostraron que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, la solución de reacción contenía un 99% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-ethyl-butyl-oxi)-diastannoxano.

25 (Obtención de dióxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo dióxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 1.635 mm (1.450 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenoó con Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 160°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

35 Se suministró nitrógeno gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 0,04 Nl/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro a través del conducto de alimentación -4- de la solución de mezcla del material de partida y el reactante, preparada tal como se ha descrito anteriormente, a razón de 20 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de aproximadamente 32 minutos. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-. La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 2 horas. El análisis del producto generado y extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el producto generado contenía un dióxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 94% de dibutyl-bis(2-ethyl-butyl-oxi)estaño y aproximadamente un 6% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-ethyl-butyl-oxi)-diastannoxano. El 2-etil-butylóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,4%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación -5-, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,0033 mol/h, que era mayor que el valor de 0,0005 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

## Ejemplo 3

(Síntesis de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-ethylhexyl-oxi)-diastannoxano)

55 Un matraz de tres bocas de 2 litros, equipado con un receptor cuantitativo de humedad conectado a un termómetro, una llave de tres vías y un condensador Dimroth, se cargó con 199,8 g (0,80 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%), 1,045 g (8,0 moles) de 2-etil-1-hexanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 99,6% deshidratado) y 500 g de tolueno (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, para síntesis orgánica), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. El matraz se sumergió en un baño de aceite (fabricado por Fine, Japón, FWB-240) ajustado a 130°C. Tras 30 minutos de calentamiento con agitación, la temperatura de la mezcla fue de 119°C y comenzó la recuperación del agua y el tolueno en el receptor cuantitativo de humedad.

65 Este estado se mantuvo durante aproximadamente 3 horas, tras lo cual se recuperaron aproximadamente 7,2 ml de agua en el receptor cuantitativo de humedad. En ese momento, la temperatura del baño de aceite se redujo a 90°C y, una vez que la temperatura de la mezcla había bajado, se apartó el receptor cuantitativo de humedad. El matraz

se conectó a un conducto de conexión provisto de un conducto de derivación, un condensador de Liebig, un conducto de conexión de baja presión y dos recipientes de recuperación de destilado. La presión del sistema se redujo a 29 kPa y, tras extraer el tolueno del matraz por destilación, la presión del sistema se redujo adicionalmente hasta 0,6 kPa a fin de extraer por destilación el exceso de 2-etil-hexanol. La cantidad de líquido recuperado por destilación fue de 1.420 g, y se obtuvieron 295,6 g de producto generado en el matraz. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que el producto generado era 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilhexiloxi)-diestannoxano con una pureza, como mínimo, del 95%.

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 850 mm (750 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- para inyectar el material de partida, un conducto de alimentación -8- para inyectar reactante y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenó con Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 160°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

Se suministró nitrógeno gaseoso a través del conducto de alimentación -7- a razón de 0,04 NI/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida, preparado tal como se ha descrito anteriormente, a razón de 3 g/h a través del conducto de alimentación -4-, y el suministro del reactante 2-etil-1-hexanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 99,6% anhidro) a razón de 17 g/h a través del conducto de alimentación -8-. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 15 minutos. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-. La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 2 horas. El análisis del líquido extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 45% de dibutil-bis(2-etilhexiloxi)estaño y aproximadamente un 55% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilhexiloxi)-diestannoxano. El 2-etil-butilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,3%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,0018 mol/h, que era mayor que el valor de 0,000058 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

Ejemplo 4

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 850 mm (750 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenó con Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 160°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

Se suministró nitrógeno gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 0,04 NI/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro de una suspensión que comprendía 19,9 g (0,08 moles) del material de partida óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) y 817 g (8 moles) del reactante 2-etil-1-butanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) a razón de 8 g/h a través del conducto de alimentación -4-. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 35 minutos. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-.

La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 5 horas. El análisis del producto generado y extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el producto generado contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 61% de dibutil-bis(2-etil-butiloxi)estaño y aproximadamente un 38% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etil-butiloxi)-diestannoxano. El 2-etil-butilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,1%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación -5-, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,00062 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00005 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

## Ejemplo 5

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

5 Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 850 mm (750 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenó con Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 170°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 150°C.

15 Se suministró nitrógeno gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 0,04 NI/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro de una solución de mezcla del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etil-butiloxi)-diestannoxano y el reactante 2-etil-1-butanol, que se preparó del mismo modo que en el ejemplo 1 a razón de 8 g/h a través del conducto de alimentación -4-. A continuación, se suministró 2-etil-1-butanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) a razón de 1 g/min a través del conducto de alimentación de gas -7-. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 30 minutos. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-.

25 La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 2 horas. El análisis del líquido extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el producto generado contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 48% de dibutil-bis(2-etil-butiloxi)estaño y aproximadamente un 52% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etil-butiloxi)-diestannoxano. El 2-etil-butilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,4%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad.

## Ejemplo 6

35 (Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando una combinación formada por un reactor de tanque y un reactor de columna)

Se produjo un alcóxido de dialquilestaño utilizando una combinación formada por un reactor de tanque y un reactor de columna, tal como se ilustra en la figura 3.

40 Se utilizaron un tanque de agitación -9- de 1 litro con deflectores hecho con SUS 304, que comprendía un conducto de alimentación -15- para la inyección de reactante, un conducto de alimentación -16- para la inyección de material de partida y un conducto de ventilación -17- de extracción, equipado con una columna de destilación en la parte superior -11- del tanque de agitación, un conducto de alimentación de gas -18- y un conducto de transferencia -19- en la parte inferior -12- del tanque de agitación, un dispositivo de agitación, un equipo de control de la temperatura y la instrumentación y válvulas necesarias para el funcionamiento de cada conducto, y un reactor de columna -10- en el que se empaquetó Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón) en un reactor tubular hecho con SUS 316, con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 1.635 mm (1.450 mm de longitud efectiva), que se equipó con un dispositivo de control de la temperatura y la instrumentación y válvulas necesarias para el funcionamiento de cada conducto, conectado a un tanque tampón -24-, un conducto de relé -25- para la transferencia desde el tanque tampón -24- al reactor de columna, un conducto de alimentación -22- para la inyección de reactante y un conducto de relé -25-, ambos conectados a la parte superior -13- del reactor, un conducto de ventilación -21- de extracción equipado con una columna de destilación, un conducto de alimentación de gas -20- en la parte inferior -14- del reactor y un conducto de extracción -23-.

55 Tras purgar el interior del tanque de agitación -9- con nitrógeno, se introdujeron 390 g (3,0 moles) de reactante 2-etil-1-hexanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 99,6% anhidro) a través del conducto de alimentación -15-, y 199,8 g (0,80 moles) de material de partida óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) se introdujeron a través del conducto de alimentación -16-. Se suministró nitrógeno gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -18- a razón de 0,02 NI/min. El reactor se calentó con agitación hasta que la solución de reacción alcanzó 160°C y se extrajo el gas que salía a través del conducto de ventilación -17- de extracción. La reacción se dejó progresar en este estado durante 20 minutos, tras lo cual la solución de reacción se extrajo de forma continua a aproximadamente 40 ml/min a través del conducto de transferencia -19- mientras se suministraban simultáneamente y de forma continua el material de partida y el reactante a través del conducto de alimentación -16- y el conducto de alimentación -15- a una velocidad tal que la relación molar era de 1:3,75, de

modo que el nivel de líquido en el interior del reactor se mantenía constante, con lo que se inició la operación estable a la vez que se extraía de forma continua el gas que salía a través del conducto de ventilación -17- de extracción.

La solución de reacción se transfirió al tanque tampón -24- a través del conducto de transferencia -19-. El análisis del líquido del tanque tampón -24- tras 2 horas puso de manifiesto que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía alcóxido de dibutilestaño generado en primer lugar, que comprendía aproximadamente un 5% de dibutil-bis(2-etilhexiloxi)estaño y aproximadamente un 95% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilhexiloxi)-diestannoxano. La velocidad de deshidratación en el reactor de tanque fue de 1,26 mol/h, que era mayor que el valor de 0,13 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

(A continuación, la producción de dibutil-bis(2-etilhexiloxi)estaño en el reactor -10- se aumentó recogiendo el alcóxido de dibutilestaño generado en primer lugar que se había acumulado en el tanque tampón como material de partida)

La temperatura de la parte de brida inferior del reactor -10- y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 160°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

Se suministró nitrógeno gaseoso a través del conducto de alimentación -20- a razón de 0,04 NI/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del alcóxido de dibutilestaño generado en primer lugar, preparado tal como se ha descrito anteriormente, a 5 g/h a partir del tanque tampón -24- a través del conducto de relé -25-, y el suministro del reactante 2-etil-1-hexanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 99,6% anhidro) a razón de 15 g/h a través del conducto de alimentación -22-. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 35 minutos. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -21- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -23-.

La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 2 horas. El análisis del líquido extraído a través del conducto de extracción -23- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 75% de dibutil-bis(2-etilhexiloxi)estaño y aproximadamente un 24% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilhexiloxi)-diestannoxano. El 2-etilhexilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,9%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,021 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00025 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

#### Ejemplo 7

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 1.635 mm (1.450 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación secundario de reactante -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenó con Dickson de 3 mm (Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 170°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 150°C.

Se suministró nitrógeno gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 0,04 NI/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro de una solución de mezcla del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etil-butiloxi)-diestannoxano y el reactante 2-etil-1-butanol, que se preparó del mismo modo que en el ejemplo 1 a razón de 15 g/h a través del conducto de alimentación -4-. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 50 minutos. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-.

La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 4 horas. El análisis del líquido extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 63% de dibutil-bis(2-etil-butiloxi)estaño y aproximadamente un 36% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etil-butiloxi)-diestannoxano. El 2-etil-butilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,3%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,0016 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00026 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

## Ejemplo 8

(Preparación del material de partida 1,1,3,3-tetraoctil-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano)

Se cargó un matraz de recuperación de 2 litros con 217 g (0,6 moles) de óxido de dioctilestaño (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, 95%) y 445 g (6 moles) de 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado especial), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termostato (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24).

La temperatura del baño de aceite se fijó en 127°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 150 minutos con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar. En el matraz se obtuvieron 437 g de una solución de reacción viscosa. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que, utilizando óxido de dioctilestaño como referencia, la solución de reacción contenía un 96% de 1,1,3,3-tetraoctil-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano y no contenía dioctil-di(butiloxi)estaño.

(Obtención de dialcóxido de dioctilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dioctilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 850 mm (750 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenoó con Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 150°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

Se suministró dióxido de carbono gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 80 ml/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro de la solución de reacción obtenida tal como se ha descrito anteriormente (solución de mezcla que comprendía el material de partida 1,1,3,3-tetraoctil-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano y el reactante 1-butanol) a través del conducto de alimentación -4- a razón de 10 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 37 minutos. Se midió la presión interna del reactor aproximadamente en 0,2 MPa (G) utilizando un manómetro. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-.

La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 4 horas. El análisis del líquido extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dioctilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dioctilestaño que comprendía aproximadamente un 43% de dioctil-di(butiloxi)estaño y 1,1,3,3-tetraoctil-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de trioctilestaño tuvo un rendimiento del 0,1%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,0017 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00025 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

## Ejemplo 9

(Preparación del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano)

Se cargó un matraz de recuperación de 1 litro con 50 g (0,2 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) y 178 g (2,4 moles) de 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado especial), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., Japón, R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termostato (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24).

La temperatura del baño de aceite se fijó en 127°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 2 horas con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar. En el matraz se obtuvieron 212 g de una solución de reacción viscosa. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, la solución de reacción contenía un 98% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano y no contenía butil-di(butiloxi)estaño.

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 850 mm (750 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenó con Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 150°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

Se suministró dióxido de carbono gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 80 ml/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro de la solución de reacción obtenida tal como se ha descrito anteriormente (solución de mezcla que comprendía el material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano y el reactante 1-butanol) a través del conducto de alimentación -4- a razón de 10 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 37 minutos. Se midió la presión interna del reactor aproximadamente en 0,2 MPa (G) utilizando un manómetro. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-.

La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 4 horas. El análisis del líquido extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 90% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 9% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,06%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación, se obtuvo un líquido transparente con dos capas en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,0033 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00025 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

Ejemplo 10

(Preparación del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano)

Se cargó un matraz de recuperación de 1 litro con 50 g (0,2 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) y 178 g (2,4 moles) de 2-metil-1-propanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado especial), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., Japón, R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termorregulador (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24).

La temperatura del baño de aceite se fijó en 118°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 2 horas con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar. En el matraz se obtuvieron 196 g de una solución de reacción viscosa. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, la solución de reacción contenía un 76% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano y no contenía dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño.

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 1.635 mm (1.450 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenó con Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 150°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

Se suministró dióxido de carbono gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 80 ml/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro de la solución de reacción obtenida tal como se ha descrito anteriormente (solución de mezcla que comprendía el material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano y el reactante 2-metil-1-propanol) a través del conducto de alimentación -4- a razón de 10 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 22 minutos. Se midió la presión interna del reactor aproximadamente en 0,2 MPa (G) utilizando un manómetro. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-.

La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron en el mismo estado durante 4 horas. El análisis del líquido extraído a través del conducto de extracción -6- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 97% de dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño y aproximadamente un 3% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano. El butilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,02%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída a través del conducto de ventilación, se obtuvo un líquido en el que había presencia de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,0038 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00051 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

#### 10 Ejemplo 11

Etapa 1: (Preparación del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano)

15 Se cargó un matraz de recuperación de 1 litro con 50 g (0,2 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) y 178 g (2,4 moles) de 2-metil-1-propanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado especial), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termostato (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24).

20 La temperatura del baño de aceite se fijó en 118°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 2 horas con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar. En el matraz se obtuvieron 196 g de una solución de reacción viscosa. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, la solución de reacción contenía un 76% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano utilizando un óxido de dibutilestaño patrón, y no contenía dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño.

Etapa 2: (Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

30 Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -1- como el que se ilustra en la figura 2. Un reactor tubular con un diámetro interior de 15 mm y una longitud total de 1.635 mm (1.450 mm de longitud efectiva) hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -4- y un conducto de ventilación -5- de extracción en la parte superior -2- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -7- y un conducto de extracción -6- en la parte inferior -3- del reactor, se rellenoó con Helipack no. 3 (fabricado por Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura de la parte de brida inferior del reactor tubular y la parte que se extendía aproximadamente a 60 mm de la brida se controló con un calentador fijado a 150°C, mientras que la temperatura de la parte superior del dispositivo de calentamiento hacia la brida superior del reactor tubular se controló con un calentador ajustado a 140°C.

40 Se suministró dióxido de carbono gaseoso a través del conducto de alimentación de gas -7- a razón de 80 ml/min, y se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro de la solución de reacción obtenida anteriormente (solución de mezcla que comprendía el material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano y el reactante 2-metil-1-propanol) a través del conducto de alimentación -4- a razón de 10 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 22 minutos. Se midió la presión interna del reactor aproximadamente en 0,2 MPa (G) utilizando un manómetro. Las sustancias con un punto de ebullición bajo, incluida el agua, se empezaron a extraer por destilación en forma gaseosa a través del conducto de ventilación de gases -5- y los componentes con un punto de ebullición elevado empezaron a salir a través del conducto de extracción -6-.

50 La alimentación y la extracción continuas del líquido preparado en la etapa 1 se prosiguieron en este estado hasta agotarse el líquido. El líquido extraído del conducto de extracción -6- se recogió en un tanque de relé de 1 litro hecho con SUS. El análisis del líquido extraído mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 97% de dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño y aproximadamente un 3% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano. El 2-metil-1-propilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,03%. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída del conducto de ventilación, la humedad se eliminó utilizando una columna de destilación de múltiples etapas para la recuperación del 2-metil-1-propanol. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,0168 mol/h, que era mayor que el valor de 0,000648 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

Etapa 3: (Obtención de un éster carbónico a partir de alcóxido de dialquilestaño)

60 La solución de reacción recogida en la etapa 2 en el tanque de relé se suministró a 3 g/min a un equipo de destilación en película fina (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., Japón, E-420) ajustado a 130°C y aproximadamente 65 Pa mediante una bomba de alimentación (fabricada por Shimadzu Corporation, Japón, LC-10AT) a fin de eliminar los componentes volátiles. Los componentes no volátiles se enfriaron y se recuperaron, con lo que se obtuvieron aproximadamente 74 g de líquido recuperado. Este líquido recuperado se cargó en un autoclave de 200 ml (fabricado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) y se cerró la tapa. El interior del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso y, a continuación, se ajustó a 4 MPa la presión secundaria de un cilindro de dióxido de

carbono conectado al autoclave a través de tubos de SUS y una válvula. A continuación, se abrió la válvula y se introdujo dióxido de carbono gaseoso en el autoclave.

Tras agitar durante 10 minutos, se cerró la válvula. A continuación, la temperatura se elevó a 120°C con agitación. En este momento, la presión interna del autoclave se ajustó mediante una válvula de contrapresión de manera que se mantuviera a 4 MPa. La reacción se dejó continuar en este estado durante 4 horas, tras lo cual la presión interna del autoclave se devolvió a la presión atmosférica purgando suavemente el dióxido de carbono a través del conducto de purga. El líquido del autoclave se extrajo rápidamente a través de un conducto de extracción conectado a la parte inferior del equipo, con lo que se obtuvo una solución de reacción transparente. Se obtuvo carbonato de di(2-metil-propilo) con un rendimiento del 40% utilizando óxido de dibutilestaño como referencia. La solución de reacción transparente se suministró a 3 g/min a un equipo de destilación en película fina (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., Japón, E-420) ajustado a 130°C y aproximadamente 65 Pa mediante una bomba de alimentación (fabricada por Shimadzu Corporation, Japón, LC-10AT) a fin de eliminar los componentes volátiles, incluido el carbonato de di(2-metil-propilo). Los componentes no volátiles se enfriaron y se recuperaron, con lo que se obtuvieron aproximadamente 62 g de líquido recuperado. Los componentes volátiles, incluido el carbonato de di(2-metil-propilo) se enfriaron a fin de formar un líquido en el que no se detectó 2-metil-1-propilóxido de tributilestaño. Tampoco se detectó cloro en los resultados de análisis de cloro.

Los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del líquido recuperado mostraron que el líquido contenía 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano y no contenía dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño.

Etapa 4: (Obtención de alcóxido de dialquilestaño tras la producción de éster carbónico utilizando el líquido recuperado como material de partida)

El líquido recuperado en la etapa 3 se cargó con el 2-metil-1-propanol recuperado por deshidratación en la columna de destilación de múltiples etapas de la etapa 1 como solución de reacción y 2-metil-1-propanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., grado especial) hasta cubrir cualquier déficit del mismo, de modo que, en cuanto a moles, los propanoles constituirían aproximadamente diez veces los átomos de estaño contenidos en el compuesto organoestánnico, tal como el 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano, contenido en el líquido recuperado en la etapa 3, a fin de preparar una solución de mezcla del material de partida y el reactante. Se llevó a cabo la operación de la misma manera que en la etapa 2, excepto porque la solución de mezcla descrita anteriormente se utilizó para el líquido suministrado a través del conducto de alimentación -4-. La alimentación y la extracción continuas se prosiguieron hasta agotarse la solución de mezcla.

El líquido extraído del conducto de extracción -6- se recogió en un tanque de relé de 1 litro hecho con SUS. El análisis del líquido recogido mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 97% de dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño y aproximadamente un 3% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano. Tras el enfriamiento de la fase gaseosa extraída del conducto de ventilación, la humedad se eliminó utilizando una columna de destilación de múltiples etapas para la recuperación del 2-metil-1-propanol.

A continuación, se repitieron 3 veces la etapa 3 y la etapa 4, con lo que la solución del tanque de relé obtenida en la tercera repetición de la etapa 4 contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 95% de dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño y aproximadamente un 2% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue mayor que el valor calculado a partir de la expresión (16). El 2-metil-1-propilóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,05%.

Ejemplo comparativo 1

(Método de extracción continua únicamente de los constituyentes con un punto de ebullición bajo)

Se cargó un matraz de recuperación de 1 litro con 50 g (0,2 moles) de un material de partida de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%) y 178 g (2,4 moles) de un reactante de 2-metil-1-propanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado especial), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termorregulador (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24). La temperatura del baño de aceite se fijó en 118°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 8 horas con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar. En el matraz se obtuvieron 139 g de una solución de reacción viscosa. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, la solución de reacción contenía un 78% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-propiloxi)-diestannoxano y no contenía dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño.

65

## Ejemplo comparativo 2

(Método de destilación continua únicamente de los constituyentes con un punto de ebullición bajo)

- 5 Se cargó un matraz de recuperación de 1 litro equipado con un condensador y una trampa de Dean-Stark con un material de partida de 25 g (0,1 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU.) y un reactante de 390 g (3,0 moles) de 2-etil-1-hexanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 99,6% anhidro) y 300 ml de tolueno (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado especial). La mezcla resultante se sometió a reflujo con calentamiento durante 12 horas en un baño de aceite en el que la temperatura se mantuvo a 120°C mientras se agitaba con un agitador. La trampa de Dean-Stark dio 0,8 ml de agua. Utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, en el matraz se obtuvo aproximadamente un 95% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilhexiloxi)-diestannoxano y no se obtuvo dibutil-bis(2-etilhexiloxi)estaño.

## Ejemplo comparativo 3

- 15 (Preparación del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano)

Utilizando el mismo método que en el ejemplo comparativo 1, se obtuvieron 139 g de un líquido que contenía un 78% de material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano utilizando óxido de dibutilestaño como referencia a partir de óxido de dibutilestaño y 2-metil-1-propanol.

(Extracción continua únicamente de los constituyentes con un punto de ebullición bajo utilizando un reactor de tanque)

- 25 Se cargó un autoclave de 500 ml (fabricado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) hecho con SUS y equipado con un termorregulador, un aparato de agitación, un conducto de alimentación de nitrógeno y un conducto de purga, con el líquido antes descrito y 74 g (1 mol) de reactante 2-metil-1-propanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado especial), y se cerró la tapa. Tras purgar el interior del autoclave con nitrógeno gaseoso, se inició la agitación. El contenido del autoclave se calentó a una temperatura fijada a 125°C con agitación con la válvula de purga abierta. Los componentes gaseosos que se generaron como resultado del aumento de la temperatura se eliminaron por destilación a través del conducto de purga durante 2 horas. La destilación de los componentes con un punto de ebullición bajo se comprobó para ver si se había detenido de forma sustancial y se dejó enfriar el autoclave. El análisis de la solución de reacción del interior del autoclave mediante RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, la solución de reacción contenía un 79% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-metil-1-propiloxi)-diestannoxano a partir del óxido de dibutilestaño y 2-metil-1-propanol. No se obtuvo dibutil-bis(2-metil-1-propiloxi)estaño.

## Ejemplo comparativo 4

- 40 (Método de destilación continua únicamente de los constituyentes con un punto de ebullición bajo)

Se cargó un matraz de recuperación de dos bocas de 1 litro equipado con un condensador y una trampa de Dean-Stark con 129 g (0,5 moles) de material de partida óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU.) y 510 g (5,0 moles) de reactante 2-etil-1-butanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 98%). La destilación se llevó a cabo agitando con un agitador mediante calentamiento durante 6 horas en un baño de aceite en el que la temperatura se mantuvo a 160°C, con lo que el agua generada y el 2-etil-1-butanol reaccionaban mientras se iban extrayendo por destilación. Tras dejarse enfriar, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el matraz contenía aproximadamente un 8% de dibutil-bis(2-etilbutiloxi)estaño, un 80% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilbutiloxi)-diestannoxano y un 6% de 2-etilbutilóxido de tributilestaño. La velocidad de deshidratación en el reactor fue de 0,045 mol/h, que era menor que el valor de 0,273 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

## Ejemplo comparativo 5

- 55 (Método de extracción continua únicamente de los constituyentes con un punto de ebullición bajo que reaccionan a temperatura elevada)

Se cargó un matraz de dos bocas de 1 litro equipado con un condensador de Liebig y una boca de toma de muestras con 129 g (0,5 moles) de material de partida óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU.) y 651 g (5,0 moles) de reactante 2-etil-1-hexanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., 99,6% anhidro). La destilación se llevó a cabo agitando con un agitador mediante calentamiento durante 2 horas en un baño de aceite en el que la temperatura se mantuvo a 190°C, con lo que el agua generada y el 2-etil-1-hexanol reaccionaban mientras se iban extrayendo por destilación. Tras dejarse enfriar, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el matraz contenía aproximadamente un 40% de dibutil-bis(2-etilhexiloxi)estaño, un 1% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilhexiloxi)-diestannoxano y un 29% de 2-etilhexilóxido de tributilestaño. La velocidad de deshidratación en el reactor fue de 0,175 mol/h, que era menor que el valor de 3,44 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

## Ejemplo comparativo 6

(Síntesis de un éster carbónico a partir de un alcóxido de dibutilestaño que contiene un compuesto de tributilestaño y un compuesto clorado)

Se hizo fluir nitrógeno gaseoso (0,3 l/min) a través de un matraz de recuperación de 100 ml equipado con una llave de tres vías. El matraz se cargó utilizando una jeringa hermética para gases (fabricada por Hamilton Company, 1050TLL) con 23,80 g (0,063 moles) de dibutóxido de dibutilestaño (fabricado por AZMAX Co., contenido de compuesto de tributilestaño del 1,5% molar, contenido de átomos de cloro de 7.600 ppm) y 26,44 g (0,30 moles) de 3-metil-1-butanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., > 99%. A continuación, el matraz se agitó para mezclar uniformemente la solución resultante. Esta solución de mezcla se transfirió con una jeringa a un recipiente a presión de 150 ml hecho con SUS 316L (fabricado por Swagelok Company, 316L-50DF4-150) equipado con una válvula. La válvula se cerró y el recipiente se cerró herméticamente. Un recipiente de alta presión de 200 ml (fabricado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón, FC Series Autoclave System) equipado con un agitador magnético de inducción, un calentador de manta, un termómetro, un manómetro, dos válvulas de purga de gas y una válvula de toma de muestras líquidas se conectaron a un cilindro de nitrógeno gaseoso equipado con un regulador de presión a través de conductos de SUS 316. La presión del cilindro de nitrógeno gaseoso se fijó en 0,5 MPa mediante el regulador de presión. Se abrió la válvula de purga de gas del recipiente de alta presión y se introdujo nitrógeno hasta que la presión en el mismo alcanzó un valor de 0,5 MPa. Se abrió una válvula de gas independiente, con lo que la presión del recipiente descendió nuevamente a la presión atmosférica. Esta operación se repitió 3 veces, con lo que el interior del recipiente se purgó con nitrógeno. Se pesó el recipiente que contenía la solución de mezcla. Tras conectarlo a la válvula de toma de muestras líquidas del recipiente de alta presión, la presión del recipiente a presión se elevó a 0,5 MPa utilizando nitrógeno. Se abrió lentamente la válvula de toma de muestras líquidas, con lo que la solución de mezcla se introdujo en el recipiente de alta presión. La cantidad de solución de mezcla introducida en el recipiente de alta presión se determinó a partir de la variación de peso del recipiente a presión. Se inició el calentamiento del autoclave, el agitador se hizo funcionar a una velocidad de 450 rpm y la solución de mezcla se calentó a 120°C. A continuación, se conectó un cilindro de dióxido de carbono (fabricado por Showa Tansan Co., Ltd., pureza del 99,99% en volumen) equipado con un regulador de presión a una válvula de purga de gas del recipiente de alta presión. La presión secundaria del cilindro de dióxido de carbono se fijó en 4,5 MPa mediante el regulador de presión. Se abrió la válvula de purga de gas, con lo que el dióxido de carbono gaseoso se introdujo en el recipiente de alta presión. La presión se ajustó a 4,0 MPa. Tras calentar y agitar durante 2 horas, el calentador se retiró del recipiente y este se dejó enfriar hasta que la temperatura interna del mismo alcanzó la temperatura ambiente. Se abrió la válvula de purga de gas, con lo que se eliminó dióxido de carbono gaseoso hasta que la presión interna del recipiente alcanzó un valor de 0,05 MPa. La válvula de toma de muestras líquidas se conectó a un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con una llave de tres vías utilizando conductos de Teflon (marca registrada). Se abrió la válvula y la solución de mezcla se transfirió al matraz. El cálculo por gravimetría del matraz puso de manifiesto que se habían recogido 22,07 g de solución de mezcla. A continuación, el matraz se conectó a un tubo de conexión provisto de un tubo de derivación, un termómetro, un condensador de Liebig, un tubo de conexión de baja presión y dos recipientes de recuperación de destilado. El matraz se sumergió en un baño de aceite a fin de elevar la temperatura de la solución de mezcla a 120°C. Utilizando una bomba de vacío y un controlador de vacío, la presión se redujo gradualmente hasta aproximadamente 32 kPa. Este estado se mantuvo durante aproximadamente 1,5 horas, y se obtuvieron 11,51 g de una fracción 1 con una temperatura de vapor de 96°C. Posteriormente, la presión del sistema se redujo adicionalmente hasta un valor comprendido entre 0,15 kPa y 0,06 kPa. Este estado se mantuvo durante aproximadamente 1 hora, y se obtuvieron 2,30 g de una fracción 2 con una temperatura de vapor comprendida entre 64°C y 80°C. Los resultados del análisis de GC-FID de la fracción 2 pusieron de manifiesto un contenido de 0,20 g de carbonato de di-3-metilbutilo. Además, los resultados del análisis de cloro pusieron de manifiesto un contenido de átomos de cloro de 70 ppm. Los resultados del análisis de RMN de <sup>119</sup>Sn pusieron de manifiesto la producción de un 0,7% en peso de un compuesto de tributilestaño.

## Ejemplo comparativo 7

(Preparación de un éster carbónico a partir de un alcóxido de dibutilestaño que contiene una gran cantidad de compuesto de tributilestaño y compuesto clorado)

Se cargó un recipiente de alta presión con 23,56 g (0,079 moles) de dimetóxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., contenido de compuesto de tributilestaño del 3,5% molar) y 33,06 g (0,38 moles) de 3-metil-1-butanol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., ≥ 99%) del mismo modo que en el ejemplo comparativo 6. También se llevaron a cabo un calentamiento y una agitación del mismo modo. Después de que la temperatura de la solución de mezcla se redujera y se eliminara el dióxido de carbono gaseoso del mismo modo, se recogieron 37,51 g de solución de mezcla en el matraz de tres bocas de 100 ml equipado con una llave de tres vías. A continuación, el matraz se conectó a un tubo de conexión provisto de un tubo de derivación, un termómetro, un condensador de Liebig, un tubo de conexión de baja presión y dos recipientes de recuperación de destilado. El matraz se sumergió en un baño de aceite a fin de elevar la temperatura de la solución de mezcla a 120°C. Utilizando una bomba de vacío y un controlador de vacío, la presión se redujo gradualmente hasta un valor comprendido entre 97 kPa y 13 kPa. Este estado se mantuvo durante aproximadamente 1,5 horas, y se obtuvieron 16,85 g de una

fracción 1 con una temperatura de vapor comprendida entre 54°C y 98°C. Posteriormente, la presión del sistema se redujo adicionalmente hasta un valor comprendido entre 0,06 kPa y 0,2 kPa. Este estado se mantuvo durante aproximadamente 1 hora, y se obtuvieron 1,71 g de una fracción 2 con una temperatura de vapor comprendida entre 79°C y 81°C. Los resultados del análisis de GC-FID de la fracción 2 pusieron de manifiesto un contenido de 1,61 g de carbonato de di-3-metilbutilo. Además, el análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  confirmó que el éster de ácido carbónico presentaba un 1,2% en peso de un compuesto de tributilestaño mezclado.

## Ejemplo 12

10 (Preparación del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano)

Se cargó un matraz de recuperación de 2.000 ml con 542 g (2,18 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU.) y 1.400 g (18,9 moles) de 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termorregulador (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24), una bomba de vacío (fabricada por ULVAC Inc., Japón, G-50A) y un controlador de vacío (fabricado por Okano Works Ltd., Japón, VC-10S). La salida de la válvula de purga del evaporador se conectó a un conducto de nitrógeno gaseoso a presión atmosférica. La válvula de purga del evaporador se cerró a fin de reducir la presión del sistema. A continuación, la válvula de purga se abrió gradualmente y se introdujo nitrógeno en el sistema a fin de que el mismo volviera a la presión atmosférica. La temperatura del baño de aceite se fijó en 126°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 30 minutos con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta, con lo que la solución de reacción llegó a ebullición y se inició la destilación de los constituyentes con un punto de ebullición bajo. Este estado se mantuvo durante 6 horas, tras lo cual se cerró la válvula de purga, con lo que la presión interna del sistema se redujo lentamente. Los constituyentes con un punto de ebullición bajo restantes se separaron por destilación cuando la presión interna del sistema se encontraba aproximadamente entre 76 kPa y 54 kPa. Una vez que los constituyentes con un punto de ebullición bajo dejaron de destilarse, el matraz se retiró del baño de aceite. La solución de reacción se había vuelto transparente. El destilado pesaba 1.255 g, era transparente y se había separado en 2 capas. El análisis del líquido destilado mostró que contenía aproximadamente 19,6 g de agua. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y la válvula de purga se cerró lentamente a fin de que el sistema volviera a la presión atmosférica. En el matraz se obtuvieron 686 g de solución de reacción. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el producto generado 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano se obtuvo en un rendimiento del 99%. El mismo procedimiento se repitió 6 veces, con lo que se obtuvieron un total de 4.120 g de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano.

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -31- como el que se ilustra en la figura 4. Un reactor de columna -31- con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 4.000 mm hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -26-, un conducto de alimentación -27-, un intercambiador de calor -28-, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -34-, un condensador -35-, un separador gas-líquido -36-, una válvula de contrapresión -37-, un conducto de ventilación -38- y un conducto de recuperación de fase líquida -39- en la parte superior -32- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -29-, un intercambiador de calor -30- y un conducto de extracción -40- en la parte inferior -33- del reactor, se rellenoó con Goodroll Type A (Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C.

A través del conducto de alimentación de gas -29-, se suministró 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a 399 g/h y dióxido de carbono a 3 NI/h. Todo el 1-butanol fue vaporizado por el intercambiador de calor -30- y se suministró a la parte inferior -33- del reactor. Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano a través del conducto de alimentación -26- a razón de 210 g/h, y de la solución de reacción de 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -27- a razón de 951 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 30 minutos. La temperatura del líquido en el interior del reactor era de 140°C y la presión de la válvula de contrapresión -37- se ajustó a 0,096 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -32- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo para la licuefacción en el condensador -35- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -39- a razón de 753 g/h. Además, desde la parte inferior -33- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 807 g/h a través del conducto de extracción -40-. El análisis del líquido recuperado mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 41,3% de dibutyl-di(butiloxi)estaño y un 58,7% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,04%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -39- era

transparente y contenía 2.500 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,144 mol/h, que era mayor que el valor de 0,0015 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

#### Ejemplo 13

5

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -31- como el que se ilustra en la figura 4. Un reactor de columna -31- con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 4.000 mm hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -26-, un conducto de alimentación -27-, un intercambiador de calor -28-, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -34-, un condensador -35-, un separador gas-líquido -36-, una válvula de contrapresión -37-, un conducto de ventilación -38- y un conducto de recuperación de fase líquida -39- en la parte superior -32- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -29-, un intercambiador de calor -30- y un conducto de extracción -40- en una parte inferior -33- del reactor, se rellenó con Metal Gauze CY (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C.

A través del conducto de alimentación de gas -29-, se suministró 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a 566 g/h y dióxido de carbono a 3 NI/h. Todo el 1-butanol fue vaporizado por el intercambiador de calor -30- y se suministró a la parte inferior -33- del reactor. Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -26- a razón de 280 g/h, y de la solución de reacción de 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -27- a razón de 1.330 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 13 minutos. La temperatura del líquido en el interior del reactor era de 140°C y la presión de la válvula de contrapresión -37- se ajustó a 0,096 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -32- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo para la licuefacción en el condensador -35- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -39- a razón de 1.006 g/h. Además, desde la parte inferior -33- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 1.170 g/h a través del conducto de extracción -40-. El análisis del líquido recuperado a través del conducto de extracción -40- del producto generado mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 37,5% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 62,4% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,022%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -39- era transparente y contenía 2.200 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,39 mol/h, que era mayor que el valor de 0,0015 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

#### Ejemplo 14

40

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -46- como el que se ilustra en la figura 5. Un reactor de columna -46- se equipó con un conducto de alimentación -41-, un conducto de alimentación -42-, un intercambiador de calor -43-, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -49-, un condensador -50-, un tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -51-, una válvula de contrapresión -52-, un conducto de ventilación -53- y un conducto de recuperación de fase líquida -54- en la parte superior -47- del reactor, y un conducto de circulación -44- para hacer circular la solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor, un rehervidor -45- y un conducto de extracción -55- en la parte inferior -48- del reactor y 50 mm de diámetro interior y 3.500 mm de longitud total de platos de tamiz equipados con bajantes hechos de SUS 316. Cada plato de tamiz poseía aproximadamente 9 g de líquido retenido. Los platos se instalaron a intervalos de 50 mm. La temperatura del reactor de columna se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C.

Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -41- a razón de 280 g/h, y del reactante 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -42- a razón de 1.400 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 24 minutos. La solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor se hizo circular a 6.000 g/h por el conducto de circulación -44- y el rehervidor -45- mientras se calentaba a una temperatura de aproximadamente 140°C. La temperatura del líquido en el interior del reactor era de 140°C y la presión de la válvula de contrapresión -52- se ajustó a 0,096 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -47- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -49- para la licuefacción en el condensador -50- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -54- a razón de 1.010 g/h. Además, desde la parte inferior -48- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 670 g/h a través del conducto de extracción -55-. El análisis

65

del líquido recuperado mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 44,4% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 55,0% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,05%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -54- era transparente y contenía 2.300 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,20 mol/h, que era mayor que el valor de 0,0015 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

#### Ejemplo 15

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -46- como el que se ilustra en la figura 5. Un reactor de columna -46- con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 4.000 mm hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -41-, un conducto de alimentación -42-, un intercambiador de calor -43-, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -49-, un condensador -50-, un tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -51-, una válvula de contrapresión -52-, un conducto de ventilación -53- y un conducto de recuperación de fase líquida -54- en la parte superior -47- del reactor, y un conducto de circulación -44- para hacer circular la solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor, un rehervidor -45- y un conducto de extracción -55- en la parte inferior -48- del reactor, se rellenó con Mellapak 750Y (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C.

Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -41- a razón de 280 g/h, y del reactante 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -42- a razón de 1.330 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 13 minutos. La solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor se hizo circular a 6.000 g/h por el conducto de circulación -44- y el rehervidor -45- mientras se calentaba a una temperatura de aproximadamente 140°C. La temperatura del líquido en el interior del reactor era de 140°C y la presión de la válvula de contrapresión -52- se ajustó a 0,096 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -47- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -49- para la licuefacción en el condensador -50- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -54- a razón de 1.006 g/h. Además, desde la parte inferior -48- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 604 g/h a través del conducto de extracción -55-. El análisis del líquido recuperado a través del conducto de extracción -55- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 46,3% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 53,6% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,022%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -54- era transparente y contenía 2.200 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,21 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00081 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

#### Ejemplo 16

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -61- como el que se ilustra en la figura 6. Un reactor de columna -61- con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 4.000 mm hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -56-, un conducto de alimentación -57-, un intercambiador de calor -58-, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -65-, un condensador -66-, un tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -67-, una válvula de contrapresión -68-, un conducto de ventilación -69- y un conducto de recuperación de fase líquida -70- en la parte superior -63- del reactor, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -71-, un condensador -72-, un tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -73-, un conducto de gases -74- y un conducto de recuperación de fase líquida -75- en la parte media -62- del reactor, y un conducto de circulación -59- para hacer circular la solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor, un rehervidor -60- y un conducto de extracción -76- en la parte inferior -64- del reactor, se rellenó con Mellapak 750Y (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C.

Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -56- a razón de 280 g/h, y del reactante 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -57- a razón de 1.332 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 13 minutos. La solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor se hizo circular a 6.000 g/h por el conducto de circulación -59- y el rehervidor -60- mientras se calentaba a una temperatura de aproximadamente 140°C. La temperatura del líquido en el interior del reactor era de 140°C y la presión de la válvula

de contrapresión -68- se ajustó a 0,096 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -63- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -65- para la licuefacción en el condensador -66- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -70- a razón de 512 g/h. Los componentes con un punto de ebullición bajo también se recuperaron a 496 g/h desde la parte media -62- de la reacción a través del conducto de recuperación de fase líquida -75-. Además, desde la parte inferior -64- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 603 g/h a través del conducto de extracción -76-. El análisis del líquido recuperado a través del conducto de extracción -76- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 47,5% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 52,4% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,021%. El líquido recuperado a través de los conductos de recuperación de fase líquida -70- y -75- era transparente y contenía 2.200 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,21 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00081 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

#### Ejemplo 17

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -82- como el que se ilustra en la figura 7. Un reactor de columna -82- con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 4.000 mm hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -86-, un condensador -87-, un tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -88-, una válvula de contrapresión -89-, un conducto de ventilación -90- y un conducto de recuperación de fase líquida -91- en la parte superior -84- del reactor, un conducto de alimentación -77-, un conducto de alimentación -78- y un intercambiador de calor -79- en una parte media -83- del reactor, y un conducto de circulación -80- para la circulación de la solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor, un rehervidor -81- y un conducto de extracción -92- en la parte inferior -85- del reactor, se rellenó con Mellapak 750Y (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C.

Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -77- a razón de 280 g/h, y del reactante 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -78- a razón de 1.330 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 6 minutos. La solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor se hizo circular a 6.000 g/h por el conducto de circulación -80- y el rehervidor -81- mientras se calentaba a una temperatura de aproximadamente 140°C. La temperatura del líquido en el interior del reactor era de 140°C y la presión de la válvula de contrapresión -89- se ajustó a 0,096 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -84- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -86- para la licuefacción en el condensador -87- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -91- a razón de 1.031 g/h. Además, desde la parte inferior -85- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 602 g/h a través del conducto de extracción -92-. El análisis del líquido recuperado mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 47,0% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 52,9% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,012%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -91- era transparente y contenía 2.200 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,21 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00037 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

#### Ejemplo 18

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -99- como el que se ilustra en la figura 8. Un reactor de columna -99- con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 4.000 mm hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -103-, un condensador -104-, un tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -105-, una válvula de contrapresión -106-, un conducto de ventilación -107- y un conducto de recuperación de fase líquida -108- en la parte superior -101- del reactor, un conducto de alimentación -93-, un conducto de alimentación -94- y un intercambiador de calor -95- en una parte media -100- del reactor, y un conducto de alimentación de disolvente orgánico -96-, un conducto de circulación -97- para la circulación de la solución de reacción acumulada, un rehervidor -98- y un conducto de extracción -109- en la parte inferior -102- del reactor, se rellenó con Mellapak 750Y (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C.

Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -93- a razón de 280 g/h, y del reactante 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -94- a razón de 1.330 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 6 minutos. Se utilizó una bomba para suministrar hexano (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado de deshidratación) a razón de 300 g/h a través del conducto de alimentación de disolvente orgánico -96- a la parte inferior -102- del reactor, haciéndose circular la solución de reacción acumulada a razón de 6.000 g/h mediante el conducto de circulación -97- y el rehervidor -98- mientras se calentaba a una temperatura de aproximadamente 140°C. La temperatura del líquido en el interior del reactor era de 140°C y la presión de la válvula de contrapresión -106- se ajustó a 0,12 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -101- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -103- para la licuefacción en el condensador -104- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -108- a razón de 1.088 g/h. Además, desde la parte inferior -102- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 821 g/h a través del conducto de extracción -109-. El análisis del líquido recuperado mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 54,0% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 46,0% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,013%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -108- era transparente y contenía 2.500 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,24 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00037 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

Ejemplo 19 (ejemplo comparativo)

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un equipo de destilación de película fina horizontal)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un aparato de destilación de película fina horizontal -113- (fabricado por Nitinan Engineering Co., Ltd., Japón, PFD1) como el que se ilustra en la figura 9. Un aparato de destilación de película fina horizontal -113- hecho con SUS 316A, con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 1.100 mm, se equipó con un conducto de alimentación -110-, un conducto de alimentación -111-, un intercambiador de calor -112-, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -116-, un condensador -117-, un tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -118-, un conducto de ventilación -119- y un conducto de recuperación de fase líquida -120- en la parte superior -114- del reactor y un conducto de extracción -121- en la parte inferior -115- del reactor. La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 120°C.

Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -110- a razón de 4.600 g/h, y del reactante 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -111- de alcohol a razón de 22.000 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 6 minutos. La temperatura del líquido en el interior del reactor se ajustó a 120°C. El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 2 horas, tras lo cual la presión del sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -116- para la licuefacción en el condensador -117- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -120- a razón de 18.000 g/h. Además, desde la parte inferior -115- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 8.600 g/h a través del conducto de extracción -121-. El análisis del líquido recuperado mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 34,2% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 65,7% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,015%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -120- era transparente y contenía 2.000 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 2,5 mol/h, que era mayor que el valor de 0,0061 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

Ejemplo 20

Etapa 1: (Preparación del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano)

Se cargó un matraz de recuperación de 3.000 ml con 759 g (3,05 moles) de óxido de dibutilestaño (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU.) y 1.960 g (26,5 moles) de 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón), con lo que el matraz contenía la mezcla blanca en suspensión resultante. Dicho matraz se conectó a un evaporador (fabricado por Shibata Scientific Technology Ltd., Japón, R-144) conectado a un baño de aceite equipado con termorregulador (fabricado por Masuda Corporation, Japón, OBH-24), una bomba de vacío (fabricada por ULVAC Inc., Japón, G-50A) y un controlador de vacío (fabricado por Okano Works Ltd., Japón, VC-10S). La salida de la válvula de purga del evaporador se conectó a un conducto de nitrógeno gaseoso a presión atmosférica. La válvula de purga del evaporador se cerró a fin de reducir la presión del sistema. A continuación, la válvula de purga se abrió gradualmente y se introdujo nitrógeno en el sistema a fin de que el mismo volviera a la presión

atmosférica. La temperatura del baño de aceite se fijó en 127°C. El matraz se sumergió en el baño de aceite y se inició la rotación del evaporador. La rotación se prosiguió durante aproximadamente 40 minutos con agitación y calentamiento a presión atmosférica con la válvula de purga del evaporador abierta, con lo que la solución de reacción llegó a ebullición y se inició la destilación de los constituyentes con un punto de ebullición bajo. Este estado se mantuvo durante 7 horas, tras lo cual se cerró la válvula de purga, con lo que la presión interna del sistema se redujo lentamente. Los constituyentes con un punto de ebullición bajo restantes se separaron por destilación cuando la presión interna del sistema se encontraba aproximadamente entre 76 kPa y 54 kPa. Una vez que los constituyentes con un punto de ebullición bajo dejaron de destilarse, el matraz se retiró del baño de aceite. La solución de reacción se había vuelto transparente. El líquido destilado pesaba 1.737 g, era transparente y se había separado en 2 capas. El análisis del líquido destilado mostró que contenía aproximadamente 27,6 g de agua. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y la válvula de purga se cerró lentamente a fin de que el sistema volviera a la presión atmosférica. En el matraz se obtuvieron 958 g de solución de reacción. Los resultados de los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mostraron que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el producto generado 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano se obtuvo en un rendimiento del 99%. El mismo procedimiento se repitió 6 veces, con lo que se obtuvieron un total de 5.748 g de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano.

Etapa 2: (Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna como el que se ilustra en la figura 4. Un reactor de columna -31- con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 4.000 mm hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de alimentación -26-, un conducto de alimentación -27-, un intercambiador de calor -28-, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -34-, un condensador -35-, un separador gas-líquido -36-, una válvula de contrapresión -37-, un conducto de ventilación -38- y un conducto de recuperación de fase líquida -39- en la parte superior -32- del reactor, y un conducto de alimentación de gas -29-, un intercambiador de calor -30- y un conducto de extracción -40- en la parte inferior -33- del reactor, se relleno con Goodroll Type A (Tokyo Tokushu Kanaami K. K., Japón). La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C. A través del conducto de alimentación de gas -29-, se suministró 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a 399 g/h y dióxido de carbono a 3 NI/h. Todo el 1-butanol fue vaporizado por el intercambiador de calor -30- y se suministró a la parte inferior -33- del reactor. Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano a través del conducto de alimentación -26- a razón de 210 g/h, y de la solución de reacción de 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -27- a razón de 951 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 30 minutos.

Etapa 3: (Obtención de un éster carbónico a partir de alcóxido de dialquilestaño)

Se utilizó una bomba de alimentación para suministrar la solución de reacción obtenida en la etapa 2 a razón de 807 g/h al equipo de destilación en película fina (fabricado por Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) ajustado a 80°C y aproximadamente 6,5 kPa para eliminar los componentes volátiles. Los componentes no volátiles se enfriaron y se recuperaron, con lo cual se suministraron 241 g/h a un autoclave de 990 ml (fabricado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón). Una vez que la presión secundaria de un cilindro de dióxido de carbono conectado al autoclave a través de conductos de SUS y una válvula se había ajustado a 4 MPa, se abrió la válvula, con lo que el dióxido de carbono se introdujo en el autoclave a razón de 28 g/h utilizando un controlador de caudal másico (fabricado por Oval Corporation, Japón). La temperatura se elevó a 120°C. El tiempo de retención en el autoclave fue de aproximadamente 1 hora. El líquido que había reaccionado con el dióxido de carbono se transfirió a un tanque de eliminación de dióxido de carbono gaseoso y la presión se devolvió a la presión atmosférica. A continuación, se utilizó una bomba de alimentación para suministrar la solución de reacción a razón de 267 g/h al equipo de destilación en película fina (fabricado por Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., Japón) ajustado a 130°C y aproximadamente 1,3 kPa para eliminar los componentes volátiles, incluido el carbonato de dibutilo, y los componentes no volátiles se enfriaron y se recuperaron. Este componente volátil que contenía carbonato de dibutilo se suministró a razón de 202 g/h a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con 50 mm de diámetro interior y 2.000 mm de longitud de columna, rellena de un empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), con lo que se llevó a cabo una separación por destilación. El líquido enfriado era una mezcla de 1-butanol y carbonato de dibutilo, el 98% de la cual era carbonato de dibutilo. No se detectó butilóxido de tributilestaño en esta solución de mezcla, ni se detectó cloro en los resultados del análisis de cloro. Sin embargo, los análisis de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del componente no volátil mostraron la presencia de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano y la ausencia de dibutil-di(butiloxi)estaño.

El 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano contenido en el componente no volátil recuperado en la etapa 3 se devolvió mediante una bomba de alimentación al reactor de columna -31-, y se repitió la etapa 2.

La temperatura del líquido en el interior del reactor de la etapa 2 se ajustó a 140°C y la presión de la válvula de contrapresión -37- se ajustó a 0,096 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -32- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición

bajo -34- para la licuefacción en el condensador -35- y se recuperaban a través del conducto de recuperación de fase líquida -39- a razón de 753 g/h. Además, desde la parte inferior -33- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a 807 g/h a través del conducto de extracción -40-. El análisis del líquido recuperado mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 41,3% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 58,7% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,04%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -39- era transparente y contenía 2.500 ppm de humedad. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,144 mol/h, que era mayor que el valor de 0,0015 mol/h calculado a partir de la expresión (16). Además, la producción del carbonato de dibutilo obtenido en la etapa 3 fue de aproximadamente 30 g/h. El carbonato de dibutilo obtenido no contenía ningún compuesto clorado ni ningún compuesto de tributilo.

#### Ejemplo 21

(Producción de carbonato de difenilo a partir del carbonato de dibutilo obtenido utilizando el procedimiento de producción del ejemplo 20)

#### Preparación del catalizador

Se calentaron fenol (80 g) y 32 g de monóxido de plomo durante 12 horas a 180°C, y el agua generada se separó por destilación junto con el fenol a fin de preparar un catalizador A.

#### (Producción de carbonato de butilfenilo)

Se produjo carbonato de butilfenilo utilizando el carbonato de dibutilo obtenido en el ejemplo 20 mediante un aparato como el que se ilustra en la figura 10. La reacción se llevó a cabo utilizando una bomba de alimentación para suministrar de forma continua una solución de mezcla de carbonato de dibutilo, fenol y catalizador A (ajustada de modo que la relación de pesos en la mezcla entre el carbonato de dibutilo y el fenol era de 65/35, y la concentración de plomo era de aproximadamente el 1% en peso) a través de un conducto de alimentación -122-, pasando por un intercambiador de calor -123-, a 270 g/h a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas -124-, con 50 mm de diámetro interior y 2.000 mm de longitud de columna, que tenía los platos de tamiz de las placas -40- empaquetados. El calor necesario para la reacción y la destilación se suministró a través del calentamiento de circulación de la parte inferior de la columna a través de un conducto de circulación -131- y un rehervidor -130-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación continua de múltiples etapas -124- se ajustó a 231°C, y la presión en la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 200 kPa mediante una válvula de contrapresión -128-. La relación de reflujo se fijó en aproximadamente 2. Los componentes con un punto de ebullición bajo extraídos por destilación de la parte superior de la columna de destilación continua de múltiples etapas -124- fluían a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -125- y se condensaban en el condensador -126-, luego fluían a través del tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -127- y con ello se extraían de forma continua a aproximadamente 67 g/h a través del conducto -129-. Desde la parte inferior de la columna, los componentes con un punto de ebullición elevado fluían a través del conducto de componentes con un punto de ebullición elevado -131- y, con ello, se extraían de forma continua a través del conducto de extracción -132- a aproximadamente 203 g/h. La composición del líquido extraído a través del conducto de recuperación de fase líquida -129- era de aproximadamente el 27% en peso de 1-butanol, aproximadamente el 72% en peso de fenol y aproximadamente el 1% en peso de carbonato de dibutilo. La composición del líquido extraído por destilación a través del conducto de extracción -132- era de 330 ppm de 1-butanol, aproximadamente el 11% en peso de fenol, aproximadamente el 65% en peso de carbonato de dibutilo, aproximadamente el 21% en peso de carbonato de butilfenilo y aproximadamente el 1% en peso de carbonato de difenilo, y tenía una concentración de Pb de aproximadamente el 1% en peso.

#### (Producción de carbonato de difenilo a partir de una reacción de dismutación del carbonato de butilfenilo)

Se produjo carbonato de difenilo utilizando un aparato como el que se ilustra en la figura 11. La reacción se llevó a cabo utilizando una bomba de alimentación para suministrar de forma continua carbonato de butilfenilo por un conducto de alimentación -133- a través de un precalentador -134- a aproximadamente 203 g/h a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas -135-, con 5 cm de diámetro y 2 m de longitud de columna, que tenía los platos de tamiz de las placas -40- empaquetados. El calor necesario para la reacción y la destilación se suministró a través del calentamiento de circulación de la parte inferior de la columna a través de un conducto de circulación -142- y un rehervidor -141-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación continua de múltiples etapas -135- se ajustó a 237°C, y la presión en la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 27 kPa mediante una válvula de contrapresión -139-. La relación de reflujo se fijó en aproximadamente 2. Los componentes con un punto de ebullición bajo extraídos por destilación de la parte superior de la columna de destilación continua de múltiples etapas -135- fluían a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -136- y se condensaban en el condensador -137-, luego fluían a través del tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -138- y se extraían de forma continua a aproximadamente 172 g/h a través del conducto de recuperación de fase líquida -140-. Desde la parte

inferior de la columna, los componentes con un punto de ebullición elevado se separaban de forma continua por destilación a aproximadamente 31 g/h a través del conducto de extracción -143-. La composición del líquido extraído a través del conducto de recuperación de fase líquida -140- era de aproximadamente 390 ppm de 1-butanol, aproximadamente el 13% en peso de fenol, aproximadamente el 86% en peso de carbonato de dibutilo y aproximadamente el 1% en peso de carbonato de butilfenilo. La composición del líquido extraído a través del conducto de extracción -143- era de 500 ppm de carbonato de dibutilo, aproximadamente el 26% en peso de carbonato de butilfenol y aproximadamente el 65% en peso de carbonato de difenilo, y tenía una concentración de Pb de aproximadamente el 8% en peso.

A continuación, el carbonato de difenilo se purificó utilizando un aparato como el que se ilustra en la figura 12. Se suministró líquido de forma continua a 315 g/h desde un conducto de extracción -143- a través de un conducto de alimentación -144- y un intercambiador de calor -145- a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas -146-, con 5 cm de diámetro y 2 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), con lo que se llevó a cabo una separación por destilación. El calor necesario para la separación por destilación se suministró a través del calentamiento de circulación de la parte inferior de la columna a través de un conducto de circulación -153- y un rehervidor -152-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación continua de múltiples etapas -146- se ajustó a 210°C, y la presión en la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 1,5 kPa mediante una válvula de contrapresión -150-. La relación de reflujo se fijó en aproximadamente 1. Los componentes con un punto de ebullición bajo extraídos por destilación de la parte superior de la columna de destilación continua de múltiples etapas -146- fluían a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -147-, se condensaban en el condensador -148-, luego fluían a través del tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -149- y se extraían de forma continua a aproximadamente 288 g/h a través del conducto de recuperación de fase líquida -151-. Desde la parte inferior de la columna, los componentes con un punto de ebullición bajo se extraían del sistema de forma continua a aproximadamente 27 g/h a través del conducto de extracción -154-. La composición del líquido extraído a través del conducto de recuperación de fase líquida -151- era de aproximadamente 200 ppm de carbonato de dibutilo, aproximadamente el 29% en peso de carbonato de butilfenilo y aproximadamente el 71% en peso de carbonato de difenilo. El líquido extraído de forma continua a través del conducto de recuperación de fase líquida -155- se suministró a 288 g/h a través de un conducto de transferencia -155- y un intercambiador de calor -156- a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas -157-, con 5 cm de diámetro y 4 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), con lo que se llevó a cabo una separación por destilación. El calor necesario para la separación por destilación se suministró a través del calentamiento de circulación de la parte inferior de la columna a través de un conducto de circulación -164- y un rehervidor -163-. La temperatura del líquido de la parte inferior de la columna de destilación continua de múltiples etapas -157- se ajustó a 198°C, y la presión en la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 6 kPa mediante una válvula de contrapresión -161-. La relación de reflujo se fijó en aproximadamente 6. Los componentes con un punto de ebullición bajo extraídos por destilación de la parte superior de la columna de destilación continua de múltiples etapas -157- fluían a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -158-, se condensaban en el condensador -159-, luego fluían a través del tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -160- y se extraían de forma continua a aproximadamente 90 g/h a través del conducto de recuperación de fase líquida -162-. Desde la parte inferior de la columna, los componentes con un punto de ebullición bajo se extraían del sistema de forma continua a aproximadamente 198 g/h a través del conducto de extracción -165-. La composición del líquido extraído a través del conducto de recuperación de fase líquida -162- era de aproximadamente 700 ppm de carbonato de dibutilo, aproximadamente el 93% en peso de carbonato de butilfenilo y aproximadamente el 7% en peso de carbonato de difenilo. La composición del líquido extraído a través del conducto de extracción -165- comprendía un contenido de carbonato de butilfenilo inferior al límite medible y un 99% en peso de carbonato de difenilo. La concentración de cloro en la solución de reacción estaba por debajo de los límites medibles.

## 50 Ejemplo 22

(Producción de diisocianato de hexametileno a partir del carbonato de difenilo obtenido en el ejemplo 21)

Se cargó un matraz de 500 ml equipado con un aparato de agitación, un termómetro y un embudo de goteo con 161 g (0,75 moles) del carbonato de difenilo obtenido en el ejemplo 21 y 142 g (1,5 moles) de fenol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., predestilado). Tras purgar con nitrógeno seco, el matraz se sumergió en un baño de agua a 50°C y se inició la agitación. Una vez que se confirmó que el contenido sólido del matraz se había disuelto, se ajustó la temperatura del baño de agua a 45°C. El embudo de goteo contenía 35 g (0,3 moles) de 1,6-hexametilendiamina (fabricada por Aldrich Chemical Co., predestilado) que se mantuvieron a una temperatura comprendida entre 45°C y 50°C. Se inició el goteo en el matraz a través de este embudo de goteo. Mientras se ajustaba la velocidad de goteo para que la temperatura del líquido del matraz se mantuviera entre 50°C y 60°C, se llevó a cabo el goteo durante aproximadamente 20 minutos. Una vez terminado el goteo, la temperatura del baño de agua se ajustó de modo que la temperatura del líquido del matraz fuera de 50°C y se prosiguió la agitación durante 1 hora. Los resultados de la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía de permeación sobre gel mostraron que la proporción de reacción de la 1,6-hexametilendiamina fue del 100%, generándose dicarbamato de 1,6-hexametilfenilo con un

rendimiento del 99,6% y una selectividad del 99,6%. Los compuestos de urea tuvieron un rendimiento de aproximadamente el 0,4%.

5 La solución de reacción producida de este modo se suministró a través de un precalentador a la etapa media de una  
 columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna,  
 rellena con empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), extrayéndose el exceso de fenol en forma  
 gaseosa desde la parte superior de la columna de destilación, y los componentes con un punto de ebullición elevado  
 se extrajeron de forma continua desde la parte inferior de la columna de destilación. La parte inferior de la columna  
 10 se sometió a calentamiento de circulación a 130°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la  
 columna se ajustó a aproximadamente 20 kPa. La descomposición térmica se llevó a cabo suministrando la solución  
 extraída del fondo de la columna a través de un conducto de transferencia y una bomba a una zona situada  
 aproximadamente a 1 m del fondo de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2  
 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior). La parte  
 15 inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 220°C mediante un rehervidor, y la presión de la  
 parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 2,6 kPa. Un componente que contenía diisocianato de  
 hexametileno se extrajo en forma gaseosa de una zona situada aproximadamente a 2 m de la parte superior de la  
 columna, y se extrajo fenol en forma gaseosa desde la parte superior de la columna. Dicho componente que  
 contenía diisocianato de hexametileno se suministró a la etapa media de una columna de destilación continua de  
 20 múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson  
 (6 mm de diámetro interior), con lo que se purificó el diisocianato de hexametileno. La parte inferior de la columna se  
 sometió a calentamiento de circulación a 120°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la  
 columna se ajustó a aproximadamente 0,13 kPa. Se obtuvieron los componentes extraídos de la parte superior de la  
 columna con una pureza de diisocianato de hexametileno del 99,9%. Además, los componentes extraídos del fondo  
 de la columna tenían un componente principal de carbonato de difenilo.

25 Ejemplo comparativo 8

(Obtención de diisocianato de hexametileno a partir de un carbonato de difenilo que contiene un compuesto clorado)

30 Se cargó un matraz de 500 ml equipado con un aparato de agitación, un termómetro y un embudo de goteo con 161  
 g (0,75 moles) de carbonato de difenilo (fabricado por Bayer, Alemania, contenido de compuesto clorado hidrolizable  
 de 15 ppm) y 142 g (1,5 moles) de fenol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., predestilado). Tras purgar con  
 nitrógeno seco, el matraz se sumergió en un baño de agua a 50°C y se inició la agitación.

35 Una vez que se confirmó que el contenido sólido del matraz se había disuelto, se ajustó la temperatura del baño de  
 agua a 45°C. El embudo de goteo contenía 35 g (0,3 moles) de 1,6-hexametilendiamina (fabricada por Aldrich  
 Chemical Co., predestilado), que se mantuvieron a una temperatura comprendida entre 45°C y 50°C. Se inició el  
 goteo en el matraz a través de este embudo de goteo. Mientras se ajustaba la velocidad de goteo para que la  
 temperatura del líquido del matraz se mantuviera entre 50°C y 60°C, se llevó a cabo el goteo durante  
 40 aproximadamente 20 minutos. Una vez terminado el goteo, la temperatura del baño de agua se ajustó de modo que  
 la temperatura del líquido del matraz fuera de 50°C y se prosiguió la agitación durante 1 hora.

45 Los resultados de la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía de permeación sobre gel mostraron  
 que la proporción de reacción de la 1,6-hexametilendiamina fue del 99%, generándose dicarbamato de 1,6-  
 hexametilfenilo con un rendimiento del 99% y una selectividad del 99,6%. Los compuestos de urea tuvieron un  
 rendimiento de aproximadamente el 0,5%.

50 La solución de reacción producida de este modo se suministró a través de un calentador de calor de escape a la  
 etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de  
 longitud de columna, rellena con empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), extrayéndose el exceso de  
 fenol en forma gaseosa desde la parte superior de la columna de destilación, y los componentes con un punto de  
 ebullición elevado se extrajeron de forma continua desde la parte inferior de la columna de destilación. La parte  
 inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 130°C mediante un rehervidor, y la presión de la  
 parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 20 kPa. La descomposición térmica se llevó a cabo  
 55 suministrando el líquido extraído del fondo de la columna a través de un conducto de transferencia y una bomba a  
 una zona situada aproximadamente a 1 m del fondo de una columna de destilación continua de múltiples etapas,  
 con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de  
 diámetro interior). La parte inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 220°C mediante un  
 rehervidor, y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 2,6 kPa.

60 Un componente que contenía diisocianato de hexametileno se extrajo en forma gaseosa de una zona situada  
 aproximadamente a 2 m de la parte superior de la columna, y se extrajo fenol en forma gaseosa desde la parte  
 superior de la columna. Dicho componente que contenía diisocianato de hexametileno se suministró a la etapa  
 media de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud  
 65 de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), con lo que se purificó el diisocianato

de hexametileno. La parte inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 120°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 130 Pa.

5 Se obtuvieron los componentes extraídos de la parte superior de la columna con una pureza de diisocianato de hexametileno del 99,3%. Además, los componentes extraídos por destilación del fondo de la columna tenían un componente principal de carbonato de difenilo. El diisocianato de hexametileno obtenido contenía 5 ppm de un compuesto de cloro hidrolizable.

#### 10 Ejemplo 23

(Producción de policarbonato a partir del carbonato de difenilo obtenido en el ejemplo 21)

15 Se cargó un reactor de vacío equipado con un aparato de agitación con 23,5 g del carbonato de difenilo (el análisis de RMN no detectó ninguna impureza, incluidos los grupos metilo y excluyendo los grupos metilo situados en los extremos de los grupos alquilo), y 22,8 g de bisfenol A. Mientras se purgaba con nitrógeno gaseoso, la mezcla resultante se polimerizó a 8 kPa durante 30 minutos y a 4 kPa durante 90 minutos, tras lo cual la temperatura se elevó a 270°C y la polimerización se llevó a cabo a 0,07 kPa durante 1 hora. El policarbonato aromático obtenido era incoloro y transparente, de buena calidad, y tenía un peso molecular promedio en número de 10.500.

#### 20 Ejemplo comparativo 9

(Obtención de policarbonato a partir de un carbonato de difenilo que contiene un compuesto clorado)

25 Un reactor de vacío equipado con un aparato de agitación se cargó con 23,5 g de carbonato de difenilo (fabricado por Bayer, Alemania, contenido de compuesto clorado de 15 ppm) y 22,8 g de bisfenol A. Mientras se purgaba con nitrógeno gaseoso, la mezcla resultante se polimerizó a 8 kPa durante 30 minutos y a 4 kPa durante 90 minutos, tras lo cual la temperatura se elevó a 270°C y la polimerización se llevó a cabo a 0,07 kPa durante 1 hora. No se obtuvo ningún polímero. Se obtuvo un producto de reacción incompleta que contenía un oligómero con un peso molecular promedio en número de 800 o menor.

#### 30 Ejemplo comparativo 10

(Síntesis de un éster carbónico a partir de un alcóxido de dibutilestaño que contiene una gran cantidad de un compuesto de tributilestaño)

35 Se cargó un recipiente de alta presión con 120 g del 2-etil-hexilóxido de dibutilestaño (contenido de 2-etil-hexilóxido de tributilestaño del 29% molar) obtenido en el ejemplo comparativo 5, del mismo modo que en el ejemplo comparativo 6. También se llevaron a cabo un calentamiento y una agitación del mismo modo. Después de que la temperatura de la solución de mezcla se redujera y se eliminara el dióxido de carbono gaseoso del mismo modo, se recogieron 100 g de solución de mezcla en un matraz de tres bocas de 200 ml equipado con una llave de tres vías. A continuación, el matraz se conectó a un tubo de conexión provisto de un tubo de derivación, un termómetro, un condensador de Liebig, un tubo de conexión de baja presión y dos recipientes de recuperación de destilado. El matraz se sumergió en un baño de aceite a fin de elevar la temperatura de la solución de mezcla a 130°C. Utilizando una bomba de vacío y un controlador de vacío, la presión se redujo gradualmente a 0,13 kPa, con lo que se obtuvieron 18 g de una fracción con una temperatura de vapor de aproximadamente 125°C. Los resultados del análisis de GC-FID de la fracción pusieron de manifiesto un contenido del 55% en peso de carbonato de di-2-etilhexilo. Además, el análisis de RMN de <sup>119</sup>Sn confirmó que el éster de ácido carbónico presentaba aproximadamente un 44% en peso de un compuesto de tributilestaño mezclado.

#### 50 Ejemplo comparativo 11

(Preparación del catalizador)

55 Se calentaron fenol (40 g) y 8 g de monóxido de plomo durante 10 horas a 180°C, y el agua generada se separó por destilación junto con el fenol a fin de preparar un catalizador A.

(Producción de carbonato de difenilo)

60 Se cargaron en un autoclave de 1.000 ml (fabricado por Toyo Koatsu Co., Ltd., Japón) 110 g de carbonato de 3-metil-1-butilo obtenido del mismo modo que el del ejemplo comparativo 7, 490 g de fenol predestilado y purificado (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU.) y el catalizador A (en una cantidad tal que la concentración de plomo era del 0,4% en peso del contenido del autoclave), y se cerró la tapa.

65 El interior del autoclave se purgó con nitrógeno gaseoso, tras lo cual se cerró la válvula y se inició la agitación. La temperatura dentro del autoclave se elevó a 230°C. Se introdujo nitrógeno por la parte inferior del autoclave a razón de 50 ml/min. La válvula de la parte superior del autoclave se hizo funcionar de manera que la presión total en el

mismo estaba comprendida entre 100 kPa y 200 kPa, y los constituyentes con un punto de ebullición bajo se separaron por destilación durante 4 horas. Tras 4 horas, se detuvo la introducción de nitrógeno y el autoclave se dejó enfriar.

- 5 El análisis del contenido puso de manifiesto que se habían obtenido aproximadamente 0,28 moles de carbonato de di(3-metil-1-butilo), 0,21 moles de carbonato de 3-metil-1-butil(fenilo) y 0,026 moles de carbonato de difenilo.

10 La solución de reacción se transfirió a un matraz de 3 bocas de 1.000 ml equipado con un condensador, conectado a un controlador de vacío y una bomba de vacío, y una trampa de Dean-Stark. Se incorporó un agitador para la agitación. El matraz se sumergió en un baño de aceite ajustado a 150°C y se inició la agitación. La presión se redujo gradualmente hasta aproximadamente 100 kPa. El fenol y el carbonato de 3-metil-1-butilo sin reaccionar se separaron por destilación en este estado a fin de obtener una solución de reacción que comprendía principalmente carbonato de 3-metil-1-butil(fenilo) y carbonato de difenilo.

15 A continuación, se ajustó el vacío a 50 kPa y se prosiguieron la agitación y la reacción con el baño de aceite a una temperatura de 220°C. La reacción se continuó durante 6 horas mientras se extraía por destilación del carbonato de di(3-metil-1-butilo), y luego se detuvo. El análisis de la solución de reacción puso de manifiesto que se habían generado aproximadamente 0,26 moles (56 g) de carbonato de difenilo.

20 A continuación, el matraz se conectó a un tubo de vidrio con un diámetro interior de aproximadamente 25 mm y 500 mm de longitud de columna relleno con Helipack no. 2, un tubo de conexión provisto de un tubo de derivación, un termómetro, un condensador de Liebig, un tubo de conexión de baja presión y dos recipientes de recuperación de destilado. El matraz se sumergió en un baño de aceite a fin de elevar la temperatura de la solución de mezcla a 185°C. Utilizando una bomba de vacío y un controlador de vacío, la presión se redujo gradualmente a fin de extraer por destilación los componentes con un punto de ebullición bajo, tras lo cual la presión del sistema se redujo a aproximadamente 2 kPa. Se obtuvieron aproximadamente 50 g de una fracción con una temperatura de vapor de 175°C. Los resultados del análisis de GC-FID de la fracción pusieron de manifiesto un contenido de carbonato de difenilo del 98% en peso. Además, el análisis de RMN de <sup>119</sup>Sn confirmó que el carbonato de difenilo contenía un 1,5% en peso de un compuesto de tributilestaño.

30 Ejemplo comparativo 12

(Obtención de diisocianato de hexametileno a partir de carbonato de difenilo que comprende impurezas con tributilestaño)

35 Se cargó un matraz de 500 ml equipado con un aparato de agitación, un termómetro y un embudo de goteo con 160 g (0,75 moles) del carbonato de difenilo obtenido en el ejemplo comparativo 11 y 142 g (1,5 moles) de fenol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., predestilado). Tras purgar con nitrógeno seco, el matraz se sumergió en un baño de agua a 50°C y se inició la agitación.

40 Una vez que se confirmó que el contenido sólido del matraz se había disuelto, se ajustó la temperatura del baño de agua a 45°C. El embudo de goteo contenía 35 g (0,3 moles) de 1,6-hexametilendiamina (fabricada por Aldrich Chemical Co., predestilado) que se mantuvieron a una temperatura comprendida entre 45°C y 50°C. Se inició el goteo en el matraz a través de este embudo de goteo. Mientras se ajustaba la velocidad de goteo para que la temperatura del líquido del matraz se mantuviera entre 50°C y 60°C, se llevó a cabo el goteo durante aproximadamente 20 minutos. Una vez terminado el goteo, la temperatura del baño de agua se ajustó de modo que la temperatura del líquido del matraz fuera de 50°C y se prosiguió la agitación durante 1 hora.

45 Los resultados de la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía de permeación sobre gel mostraron que la proporción de reacción de la 1,6-hexametilendiamina fue del 99%, generándose dicarbamato de 1,6-hexametilfenilo con un rendimiento del 99% y una selectividad del 99,6%. Los compuestos de urea tuvieron un rendimiento de aproximadamente el 0,5%.

50 La solución de reacción producida de este modo se suministró a través de un calentador de calor de escape a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena con empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), extrayéndose el exceso de fenol en forma gaseosa desde la parte superior de la columna de destilación, y los componentes con un punto de ebullición elevado se extrajeron de forma continua desde la parte inferior de la columna de destilación. La parte inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 130°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 20 kPa. La descomposición térmica se llevó a cabo suministrando la solución extraída por destilación del fondo de la columna a través de un conducto de transferencia y una bomba a una zona situada aproximadamente a 1 m del fondo de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior). La parte inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 220°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 2,6 kPa.

Un componente que contenía diisocianato de hexametileno se extrajo en forma gaseosa de una zona situada aproximadamente a 2 m de la parte superior de la columna, y se extrajo fenol en forma gaseosa desde la parte superior de la columna. Dicho componente que contenía diisocianato de hexametileno se suministró a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), con lo que se purificó el diisocianato de hexametileno. La parte inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 120°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 130 Pa.

El componente extraído de la parte superior de la columna tenía una coloración marrón y se obtuvo con una pureza de diisocianato de hexametileno del 99,9%. Además, el componente extraído del fondo de la columna tenía un componente principal de carbonato de difenilo.

#### Ejemplo comparativo 13

(Obtención de policarbonato a partir de carbonato de difenilo que comprende impurezas con tributilestaño)

Un reactor de vacío equipado con un aparato de agitación se cargó con 24,5 g de carbonato de difenilo (contenido de compuesto de tributilestaño de aproximadamente el 1,5% en peso) obtenido del mismo modo que en el ejemplo comparativo 11, y 23,2 g de bisfenol A. Mientras se purgaba con nitrógeno gaseoso, la mezcla resultante se polimerizó a 8 kPa durante 30 minutos y a 4 kPa durante 90 minutos, tras lo cual la temperatura se elevó a 270°C y la polimerización se llevó a cabo a 0,07 kPa durante 1 hora. El policarbonato aromático obtenido era marrón y tenía un peso molecular promedio en número de 9.000.

#### Ejemplo comparativo 14

(Producción de carbonato de difenilo a partir de carbonato de dimetilo)

(Preparación del catalizador)

Se calentaron tetrabutóxido de titanio (340 g (1 mol), fabricado por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd., Japón) y 1.882 g (20 moles) de fenol durante 6 horas a 180°C, y el 1-butanol generado se extrajo por destilación junto con el fenol a fin de preparar un catalizador B.

(Producción de carbonato de difenilo)

Se produjo carbonato de difenilo utilizando un aparato como el que se ilustra en la figura 13. La reacción se llevó a cabo suministrando de forma continua en forma líquida una solución de mezcla de carbonato de dimetilo, fenol y carbonato de metilfenilo a razón de 312 g/h a través de un conducto de alimentación -166-, pasando por un intercambiador de calor -167- y a través de un conducto de alimentación -168- a la parte superior -173- de una columna de destilación continua de múltiples etapas -172-, con 50 mm de diámetro interior y 2.000 mm de longitud de columna, equipada con los platos de tamiz de las placas -40-. Se utilizaron los componentes respectivos de la mezcla descrita anteriormente de tal modo que la composición del líquido en el conducto de alimentación -168- durante la operación era del 50,1% en peso de carbonato de dimetilo, el 44,6% en peso de fenol y el 5,0% en peso de carbonato de metilfenilo. Se introdujo carbonato de dimetilo por el fondo -174- de la columna de destilación continua de múltiples etapas a través del conducto de alimentación de gas -169- en el intercambiador de calor -170-, con lo que el carbonato de dimetilo que había pasado a forma gaseosa se suministró a razón de 550 g/h a través del conducto de alimentación de gas -171-. El catalizador B se suministró a través del conducto de introducción de catalizador -213- en una cantidad tal que la concentración de Ti en el conducto de transferencia -178- fue del 0,046% en peso. La temperatura del fondo de la columna de destilación continua de múltiples etapas -172- era de 203°C y la presión en la parte superior de la columna era de 0,65 MPa (G). El gas extraído por destilación de la parte superior -173- de la columna fluía a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -175- para la licuefacción en el condensador -176- y se extraían a través del conducto de recuperación de fase líquida -177- a razón de 551 g/h. La mezcla de reacción extraída del fondo -174- de la columna a razón de 311 g/h se introdujo en el evaporador -179- a través de un conducto de transferencia -178-. Aquí se formó un concentrado que contenía el catalizador y un éster carbónico aromático. Una parte de este concentrado se hizo circular hacia el evaporador -179- del conducto de transferencia -180- y el conducto de circulación -181- a través del intercambiador de calor -182- y el conducto de circulación -183-. El resto del concentrado se volvió a suministrar a la columna de destilación de múltiples etapas -172- desde el evaporador -179- y a través del conducto de transferencia -180-, el conducto de transferencia -184- y el conducto de alimentación -166- a razón de 10 g/h. Una parte del concentrado formado en el evaporador -179- se extrajo del sistema a través del conducto de extracción -185- a razón de 0,5 g/h. El catalizador B se suministró a través del conducto de introducción de catalizador -213- de modo que la concentración de Ti en el conducto de transferencia -178- se mantuvo en el 0,046% en peso. Mientras tanto, el destilado del evaporador -179- fluía a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -186- para la licuefacción en el condensador -187-. El líquido resultante fluía a través del conducto de transferencia -188- y el conducto de transferencia -189- para llevar a cabo la reacción en la columna de destilación de múltiples etapas -193-, compuesta por una columna de platos con un diámetro interior de 50 mm y una longitud

de columna de 1.000 mm equipada con los platos de tamiz de las placas -20-. La composición del líquido del conducto de transferencia -189- era del 42,1% en peso de carbonato de dimetilo, el 24,5% en peso de fenol, el 28,1% en peso de carbonato de metilfenilo y el 4,5% en peso de carbonato de difenilo. El catalizador se suministró a través del conducto de introducción de catalizador -212- de tal modo que la concentración de Ti en el conducto de transferencia -201- fue del 0,046% en peso. La temperatura del fondo de la columna de destilación continua de múltiples etapas -193- era de 198°C y la presión en la parte superior de la columna era de 38 kPa. El gas extraído por destilación en la parte superior -194- de la columna fluía a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -196- para la licuefacción en el condensador -197-. Una parte del concentrado resultante se retornó a la parte superior -194- de la columna a través del conducto de transferencia -199-. El resto del concentrado se recirculó hacia la columna de destilación de múltiples etapas -173- a través del conducto de transferencia -198- y el conducto de transferencia -200-, pasando por intercambiador de calor -167- y el conducto de alimentación -168-. Tras iniciarse esta operación de recirculación, el fenol se suministró de nuevo a través del conducto de alimentación -166-, de modo que la composición en el conducto de alimentación -168- era la misma. Una parte de la mezcla de reacción del fondo -195- de la columna de destilación de múltiples etapas se recirculó hacia el fondo -195- de la columna a través del conducto de circulación -190-, pasando por un rehervidor -191- y un conducto de circulación -192-. El resto de la mezcla de reacción se suministró al evaporador -202- a través del conducto de transferencia -201- a razón de 690 g/h. En el evaporador -202- se formó un concentrado que contenía el catalizador y un éster carbónico aromático. Una parte de este concentrado se hizo circular hacia el evaporador -202- a través del conducto de transferencia -203- y el conducto de circulación -204-, pasando por el intercambiador de calor -205- y el conducto de circulación -206-. El resto del concentrado se volvió a suministrar a la columna de destilación de múltiples etapas -193- desde el evaporador -202- y a través del conducto de transferencia -203-, el conducto de transferencia -207- y el conducto de alimentación -189- a razón de 20 g/h. Una parte del concentrado de vapor formado en el evaporador -202- se extrajo del sistema a través del conducto de extracción -208- a razón de 1 g/h. El catalizador B se suministró a través del conducto de introducción de catalizador -212- de modo que la concentración de Ti en el conducto de transferencia -201- se mantuvo en el 0,046% en peso. El gas extraído por destilación desde el evaporador -202- se extrajo a razón de 682 g/h a través del conducto de recuperación de fase líquida -211-, pasando por el conducto de recuperación de constituyentes con un punto de ebullición bajo -209- y el condensador -210-. La composición del líquido recuperado fue del 98% de carbonato de difenilo. El análisis de RMN de <sup>1</sup>H puso de manifiesto que las impurezas de grupo metilo representaban 90 ppm.

#### Ejemplo comparativo 15

(Obtención de diisocianato de hexametileno a partir de carbonato de difenilo que contiene impurezas de grupo metilo)

Se cargó un matraz de 500 ml equipado con un aparato de agitación, un termómetro y un embudo de goteo con 161 g (0,75 moles) del carbonato de difenilo obtenido en el ejemplo comparativo 14 (contenido de carbonato de dimetilfenilo de 90 ppm) y 142 g (1,5 moles) de fenol (fabricado por Aldrich Chemical Co., EE. UU., predestilado). Tras purgar con nitrógeno seco, el matraz se sumergió en un baño de agua a 50°C y se inició la agitación.

Una vez que se confirmó que el contenido sólido del matraz se había disuelto, se ajustó la temperatura del baño de agua a 45°C. El embudo de goteo contenía 35 g (0,3 moles) de 1,6-hexametilendiamina (fabricada por Aldrich Chemical Co., predestilado), que se mantuvieron a una temperatura comprendida entre 45°C y 50°C. Se inició el goteo en el matraz a través de este embudo de goteo. Mientras se ajustaba la velocidad de goteo para que la temperatura del líquido del matraz se mantuviera entre 50°C y 60°C, se llevó a cabo el goteo durante aproximadamente 20 minutos. Una vez terminado el goteo, la temperatura del baño de agua se ajustó de modo que la temperatura del líquido del matraz fuera de 50°C y se prosiguió la agitación durante 1 hora.

Los resultados de la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía de permeación sobre gel mostraron que la proporción de reacción de la 1,6-hexametilendiamina fue del 99%, generándose dicarbamato de 1,6-hexametilfenilo con un rendimiento del 99% y una selectividad del 99,6%. Los compuestos de urea tuvieron un rendimiento de aproximadamente el 0,5%.

La solución de reacción producida de este modo se suministró a través de un calentador de calor de escape a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena con empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), extrayéndose el exceso de fenol en forma gaseosa desde la parte superior de la columna de destilación, y los componentes con un punto de ebullición elevado se extrajeron de forma continua desde la parte inferior de la columna de destilación. La parte inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 130°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 20 kPa. La descomposición térmica se llevó a cabo suministrando el líquido extraído del fondo de la columna a través de un conducto de transferencia y una bomba a una zona situada aproximadamente a 1 m del fondo de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior). La parte inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 220°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 2,6 kPa.

Un componente que contenía diisocianato de hexametileno se extrajo en forma gaseosa de una zona situada aproximadamente a 2 m de la parte superior de la columna, y se extrajo fenol en forma gaseosa desde la parte superior de la columna. Dicho componente que contenía diisocianato de hexametileno se suministró a la etapa media de una columna de destilación continua de múltiples etapas, con un diámetro de 2 pulgadas y 4 m de longitud de columna, rellena de empaquetamiento Dickson (6 mm de diámetro interior), con lo que se purificó el diisocianato de hexametileno. La parte inferior de la columna se sometió a calentamiento de circulación a 120°C mediante un rehervidor, y la presión de la parte superior de la columna se ajustó a aproximadamente 130 Pa.

El componente extraído de la parte superior de la columna tenía una coloración marrón y se obtuvo con una pureza de diisocianato de hexametileno del 98%. Además, el componente extraído del fondo de la columna tenía un componente principal de carbonato de difenilo.

#### Ejemplo comparativo 16

(Obtención de policarbonato a partir de carbonato de difenilo que contiene impurezas de grupo metilo)

Un reactor de vacío equipado con un aparato de agitación se cargó con 23,5 g del carbonato de difenilo (contenido de carbonato de metilfenilo de 90 ppm) y 22,8 g de bisfenol A. Mientras se purgaba con nitrógeno gaseoso, la mezcla resultante se polimerizó a 8 kPa durante 30 minutos y a 4 kPa durante 90 minutos, tras lo cual la temperatura se elevó a 270°C y la polimerización se llevó a cabo a 0,07 kPa durante 1 hora. El policarbonato aromático obtenido era incoloro y transparente, de buena calidad, y tenía un peso molecular promedio en número de 9.500.

#### Ejemplo comparativo 17

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un equipo de destilación de película fina horizontal)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un aparato de destilación de película fina horizontal (fabricado por Nitinan Engineering Co., Ltd., Japón, PFD1), tal como se ilustra en la figura 9. Un aparato de destilación de película fina horizontal -113- hecho con SUS 316, con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 1.100 mm, se equipó con un conducto de alimentación -110- de alcóxido de estaño, un conducto de alimentación -111- de alcohol, un intercambiador de calor -112-, un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -116-, un condensador -117-, un tanque de almacenamiento de componentes con un punto de ebullición bajo -118-, un conducto de ventilación -119- y un conducto de recuperación de fase líquida -120- en la parte superior -114- del reactor, y un conducto de extracción -121- del producto generado en la parte inferior -115- del reactor. La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador ajustado a 120°C y la presión interna se ajustó a 54 kPa utilizando una bomba de vacío y un controlador de vacío.

Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -110- a razón de 4.600 g/h, y del reactante 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, grado deshidratado, contenido de agua 50 ppm) a través del conducto de alimentación -111- de alcohol a razón de 22.000 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 10 minutos. La temperatura del líquido en el interior del reactor se ajustó a 100°C. El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 1 hora, tras lo cual la presión del sistema alcanzó un estado estacionario. Los componentes con un punto de ebullición bajo se recuperaron de la parte superior -114- del reactor a razón de 21.000 g/h. Además, desde la parte inferior -115- del reactor, se recuperó un componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a razón de 5.600 g/h. El análisis del líquido recuperado a través del conducto de extracción -121- puso de manifiesto que el líquido no contenía dibutil-di(butiloxi)estaño, y que todo el 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano sin reaccionar se había recuperado. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de fase líquida -120- era transparente y contenía 50 ppm de humedad. No se había producido ninguna reacción de deshidratación.

#### Ejemplo 24

(Obtención de dialcóxido de dibutilestaño utilizando un reactor de columna)

Se produjo alcóxido de dibutilestaño en un reactor de columna -219- como el que se ilustra en la figura 14. Un reactor de columna -219- con un diámetro interior de 50 mm y una longitud total de 4.000 mm hecho con SUS 316, que se equipó con un conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -223-, un condensador -224-, un separador -225-, una válvula de contrapresión -226-, un conducto de ventilación -227-, un conducto de circulación de capa orgánica -228- y un conducto de recuperación de capa acuosa -229- en la parte superior -221- del reactor, un conducto de alimentación -214-, un conducto de alimentación -215- y un intercambiador de calor -216- en una parte media -220- del reactor, y un conducto de circulación -217- para la circulación de la solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor, un rehervidor -218- y un conducto de extracción -230- en la parte inferior -222- del reactor, se rellenó con Mellapak 750Y (Sulzer Chemtech Ltd., Suiza). La temperatura del reactor se ajustó mediante un calentador fijado a 140°C.

Se utilizó una bomba de alimentación para iniciar el suministro del material de partida 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano, preparado del mismo modo que en el ejemplo 12, a través del conducto de alimentación -214- a razón de 280 g/h, y del reactante 1-butanol (fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón, producto industrial) a través del conducto de alimentación -215- a razón de 1.330 g/h. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 6 minutos. La solución de reacción acumulada en la parte inferior del reactor se hizo circular a 6.000 g/h por el conducto de circulación -217- y el rehervidor -218- mientras se calentaba a una temperatura de aproximadamente 141°C. Los componentes con un punto de ebullición bajo fluían desde la parte superior -221- del reactor y a través del conducto de recuperación de componentes con un punto de ebullición bajo -223- para la licuefacción en el condensador -224-, y se recuperaban a razón de 2.000 g/h. La capa orgánica y la capa acuosa se separaron lentamente en el separador -225-. La capa orgánica del separador -225-, es decir el 1-butanol, se devolvió a la parte superior -221- del reactor a razón de 1.994 g/h a través del conducto de circulación de la capa orgánica -228-, y la capa inferior, que contenía una elevada concentración de agua, se recuperó a razón de 6 g/h a través del conducto de recuperación de la capa acuosa -229-. Desde la parte inferior -222- del reactor, se recuperó el componente que contenía alcóxido de dibutilestaño a razón de 1.604 g/h a través del conducto de extracción -230-. La temperatura del líquido en el interior del reactor era de 140°C y la presión de la válvula de contrapresión -226- se ajustó a 0,096 MPa (G). El suministro continuo se prosiguió en este estado durante 10 horas, tras lo cual el sistema alcanzó un estado estacionario. El análisis del líquido recuperado a través del conducto de extracción -230- mostró que, utilizando óxido de dibutilestaño como referencia, el líquido contenía un alcóxido de dibutilestaño que comprendía aproximadamente un 74,2% de dibutil-di(butiloxi)estaño y un 25,7% de 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-di(butiloxi)-diestannoxano. El butóxido de tributilestaño tuvo un rendimiento del 0,015%. El líquido recuperado a través del conducto de recuperación de la capa acuosa -229- era transparente y tenía un contenido de humedad del 90% en peso. La velocidad de deshidratación en el reactor de columna fue de 0,33 mol/h, que era mayor que el valor de 0,00037 mol/h calculado a partir de la expresión (16).

[Descripción breve de los dibujos]

La figura 1 es una vista que muestra la producción de tributil-(2-etilhexiloxi)-estaño cuando se calienta (a 180°C) 1,1,3,3-tetrabutyl-1,3-bis(2-etilhexiloxi)-diestannoxano;

la figura 2 es una vista esquemática de un ejemplo de reactor de columna, según la presente invención;

la figura 3 es una vista esquemática de un ejemplo de reactor combinado de tanque y columna, según la presente invención;

la figura 4 es una vista esquemática de otro ejemplo de reactor de columna, según la presente invención;

la figura 5 es una vista esquemática de otro ejemplo más de reactor de columna, según la presente invención;

la figura 6 es una vista esquemática de otro ejemplo más de reactor de columna, según la presente invención;

la figura 7 es una vista esquemática de otro ejemplo de reactor de columna, según la presente invención;

la figura 8 es una vista esquemática de otro ejemplo más de reactor de columna, según la presente invención;

la figura 9 es una vista esquemática de un ejemplo de equipo de destilación de película fina horizontal, según la presente invención;

la figura 10 es una vista esquemática de un ejemplo de columna de destilación continua de múltiples etapas, según la presente invención;

la figura 11 es una vista esquemática de otro ejemplo de columna de destilación continua de múltiples etapas, según la presente invención;

la figura 12 es una vista esquemática de otro ejemplo más de columna de destilación continua de múltiples etapas, según la presente invención;

la figura 13 es una vista esquemática de otro ejemplo más de columna de destilación continua de múltiples etapas, según la presente invención; y

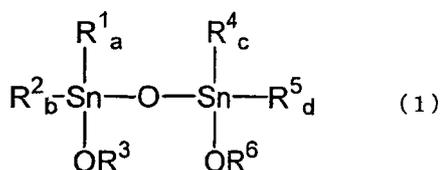
la figura 14 es una vista esquemática de otro ejemplo de reactor de columna, según la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de alcóxidos de alquilestaño, que comprende someter, como mínimo, un compuesto de alquilestaño como material de partida, que se selecciona entre el grupo que comprende compuestos organoestánnicos, cada uno con un enlace estaño-oxígeno-estaño, y un compuesto hidroxílico como reactante, a una reacción de deshidratación, a fin de obtener un alcóxido de alquilestaño correspondiente al material de partida y al reactante, en el que el material de partida y el reactante se suministran de forma continua a un reactor; los componentes con un punto de ebullición bajo que contienen agua se extraen del reactor; y una solución de reacción, como componente situado en la parte inferior del reactor, que contiene el alcóxido de alquilestaño, se extrae de forma continua del reactor, y en el que el reactor es un reactor de tanque o un reactor de columna.

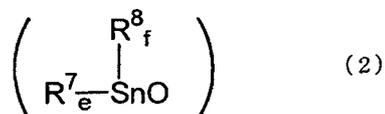
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el, como mínimo, un compuesto de alquilestaño, como material de partida, es un tetraalquil-dialcoxi-1,3-diestannoxano y/o un óxido de dialquilestaño, que generalmente existe en forma de polímero resultante de una polimerización a través de un enlace estaño-oxígeno-estaño.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el tetraalquil-dialcoxi-1,3-diestannoxano es un tetraalquil-dialcoxi-1,3-diestannoxano representado por la siguiente fórmula química (1):



en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^5$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo;  $R^3$  y  $R^6$  representan cada uno un grupo alquilo o un grupo aralquilo; a y b son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo a + b igual a 2, y c y d son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo c + d igual a 2.

4. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el óxido de dialquilestaño es un polímero de un óxido de dialquilestaño representado por la siguiente fórmula química (2):



en la que  $R^7$  y  $R^8$  representan cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo; y e y f son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo e + f igual a 2.

5. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el material de partida es uno cualquiera seleccionado de entre un monómero, un dímero (agregado del mismo monómero o agregado de monómeros diferentes), un oligómero o un polímero.

6. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el compuesto hidroxílico es un alcohol representado por la siguiente fórmula química (3):



en la que  $R^9$  representa un grupo n-butilo, un grupo 2-metilpropilo, un grupo alquilo lineal o ramificado con entre 5 y 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con entre 5 y 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado con entre 2 y 12 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o no sustituido con entre 6 y 19 átomos de carbono, o un grupo aralquilo con entre 7 y 20 átomos de carbono, que contiene un alquilo seleccionado dentro del grupo que comprende un alquilo lineal o ramificado con entre 1 y 14 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo con entre 5 y 14 átomos de carbono.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el alcohol se selecciona entre el grupo que comprende 1-butanol, 2-metil-1-propanol y un alcohol alquílico con entre 5 y 8 átomos de carbono.

8. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende suministrar de forma continua el material de partida y el reactante a un reactor para someterlos a una reacción de deshidratación en fase líquida o en fase gas-líquido en dicho reactor; y, al mismo tiempo, extraer una mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado, en forma de líquido, que contiene el alcóxido de alquilestaño o la mezcla de alcóxidos de alquilestaño producidos en la parte inferior del reactor, a la vez que se extrae de forma continua del reactor, mediante destilación, la mezcla de reacción producida con un punto de ebullición bajo, que contiene agua en forma de gas.

9. Procedimiento, según la reivindicación 1 u 8, en el que el reactor comprende: conductos para suministrar el material de partida y el reactante, respectivamente, o un conducto para suministrar la solución de mezcla del material de partida y el reactante; un conducto de extracción de la mezcla de reacción con un punto de ebullición bajo, que contiene agua; y un conducto de extracción de la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado.

10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que el conducto de extracción de la mezcla de reacción con un punto de ebullición bajo, que contiene agua, se encuentra en una posición en la que se extraen los componentes en fase gaseosa, mientras que el conducto de extracción de la mezcla de reacción con un punto de ebullición elevado se encuentra en una posición más baja, en la que se extrae el componente en fase líquida.

11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el reactor es de un tipo que comprende un tanque de agitación, un tanque de agitación de múltiples etapas, una columna de destilación, una columna de destilación de múltiples etapas, una columna de destilación continua de múltiples etapas, una columna de relleno, un evaporador de película fina, un reactor con un soporte en su interior, un reactor de circulación forzada, un evaporador de película descendente, un evaporador de goteo, un reactor de lecho de goteo o una columna de burbujeo.

12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se suministran al reactor un gas inerte y/o un reactante gaseoso y/o un compuesto orgánico inerte gaseoso y/o un disolvente orgánico que forma una mezcla azeotrópica con el agua.

13. Procedimiento, según la reivindicación 12, en el que el gas inerte se selecciona entre nitrógeno, dióxido de carbono y argón.

14. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la reacción de deshidratación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60°C y 160°C.

15. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la relación entre el número total de moles de átomos de estaño contenidos en el material de partida y el número de moles de reactante, que representa la relación entre el material de partida y el reactante, está comprendida entre 3 y 100.

16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la reacción de deshidratación se lleva a cabo a una velocidad de deshidratación representada por la siguiente expresión (4):

$$\text{Velocidad de deshidratación} > \frac{60X + 10Y}{A^{-1} \cdot \exp\left(\frac{B}{R \cdot T}\right)} \quad (4)$$

en la que la velocidad de deshidratación se refiere a la cantidad de agua formada por la reacción de deshidratación y se extrae del sistema por unidad de tiempo [mol·h<sup>-1</sup>]; X representa el número total de moles [mol] de átomos de estaño contenidos en el compuesto de alquilestaño representado por la fórmula general (2), que está contenido en el material de partida; Y representa el número total de moles [mol] de átomos de estaño contenidos en el compuesto de alquilestaño representado por la fórmula general (1), que está contenido en el material de partida; T representa la temperatura [K] a la que se lleva a cabo la reacción de deshidratación; R representa la constante universal de los gases = 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; y A y B son coeficientes que dependen del tipo de compuesto de alquilestaño, en el que dichos coeficientes A y B de la expresión (4) dependen del tipo de compuesto de alquilestaño que se utiliza como material de partida y se obtienen sobre la base de la sustancia de patrón primario que se establece; cuando el material de partida contiene un compuesto de alquilestaño representado por la fórmula química (1), los coeficientes A y B representan un factor de frecuencia y una energía de activación de una reacción de pirólisis de la sustancia de patrón primario, que es un compuesto de alquilestaño seleccionado arbitrariamente de entre los compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (1) y contenido en el material de partida, y se obtienen a partir de la siguiente ecuación (5); y cuando el material de partida no contiene un compuesto de alquilestaño representado por la fórmula química (1), pero contiene un compuesto de alquilestaño representado por la fórmula química (2), los coeficientes A y B representan un factor de frecuencia y una energía de activación de una reacción de pirólisis de la sustancia de patrón primario, que es un alcóxido de alquilestaño seleccionado arbitrariamente de entre los alcóxidos de alquilestaño representados por la siguiente fórmula química (7), formados a partir de los compuestos de alquilestaño representados por la fórmula química (2), contenidos en el material de partida, y el reactante, y se obtienen a partir de la siguiente ecuación (5):

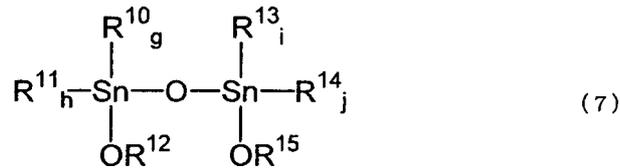
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

en la que k representa la constante de velocidad de primer orden [h<sup>-1</sup>]; A representa el factor de frecuencia [h<sup>-1</sup>]; B representa la energía de activación [J·mol<sup>-1</sup>]; R representa la constante universal de los gases = 8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; T

representa la temperatura [K] a la que se lleva a cabo la reacción de pirólisis, y k representa la constante de velocidad de primer orden de dicha reacción de pirólisis, que se obtiene mediante la siguiente ecuación (6):

$$k \cdot t = -\ln(1 - P) \quad (6)$$

5 en la que k representa la constante de velocidad de primer orden [ $h^{-1}$ ]; t representa el tiempo de calentamiento [h]; y P representa la relación de reducción [mol/mol] con respecto a la concentración inicial de una sustancia de patrón primario,



10 en la que  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  corresponden al  $R^7$  o el  $R^8$  del material de partida; g, h, i y j corresponden a la e o la f del material de partida; como mínimo uno de entre  $R^{12}$  y  $R^{15}$  corresponde al  $R^9$  del reactante; g y h son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo  $g + h = 2$ , e i y j son números enteros comprendidos entre 0 y 2, siendo  $i + j = 2$ .

15 17. Procedimiento para la producción de un éster de carbonato, caracterizado por la utilización de un alcóxido de dialquilestaño, como catalizador, producido mediante el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

20 18. Éster de carbonato producido utilizando, como catalizador, un alcóxido de dialquilestaño producido mediante el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

25 19. Isocianato producido utilizando el éster de carbonato según la reivindicación 18.

20. Policarbonato producido utilizando el éster de carbonato según la reivindicación 18.

FIG.1

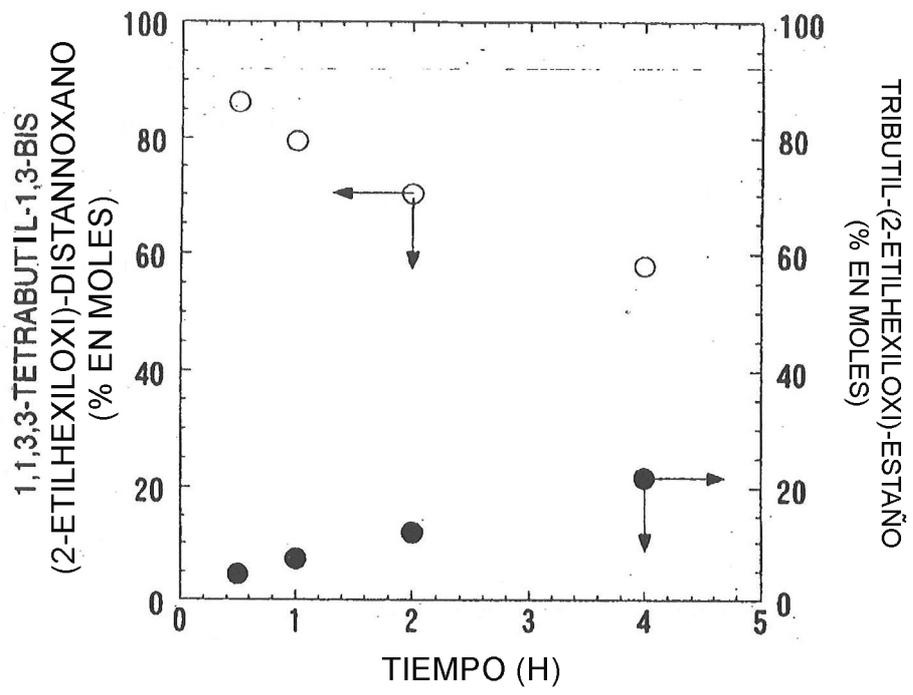


FIG.2

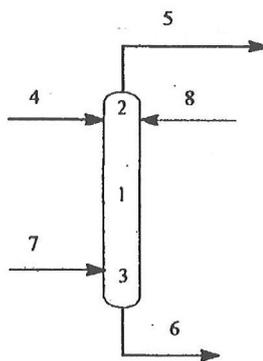


FIG.3

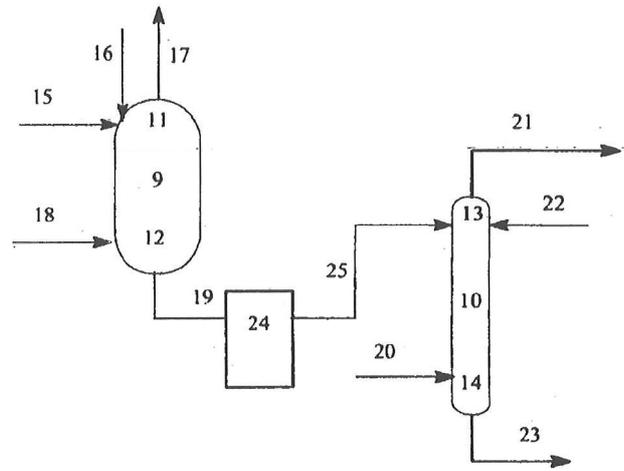


FIG.4

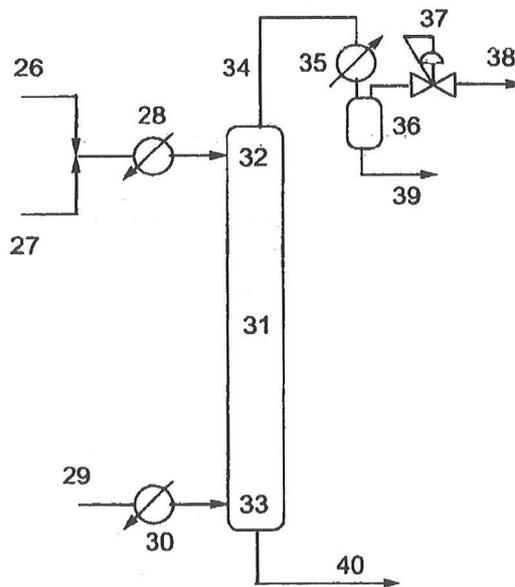


FIG.5

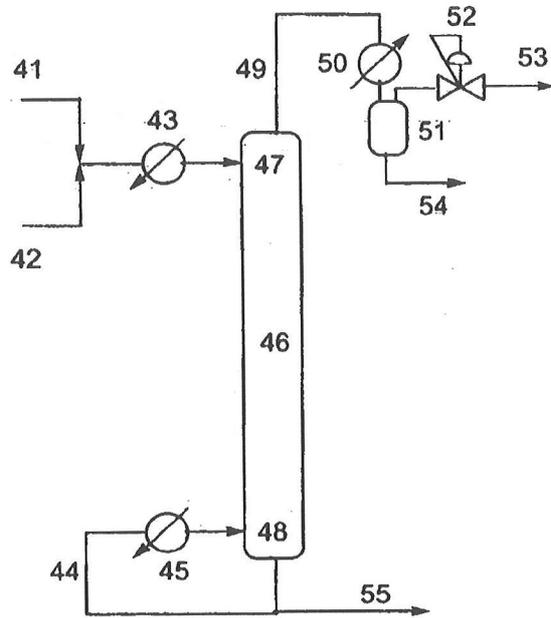


FIG.6

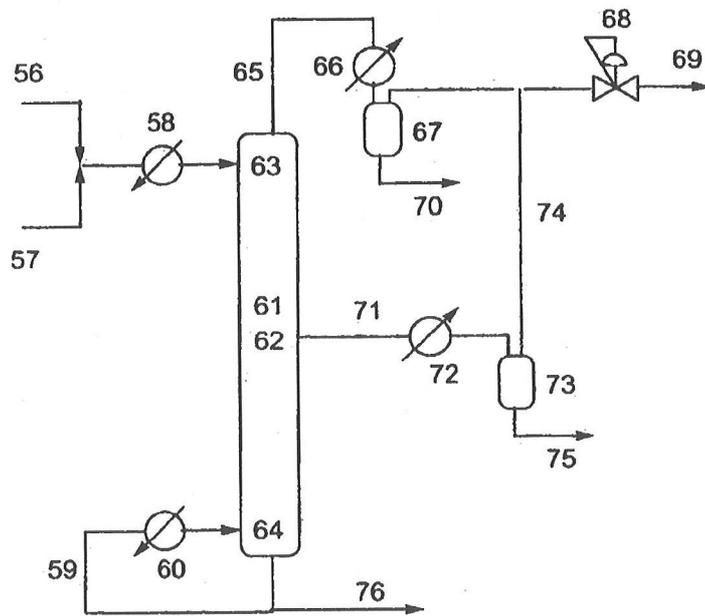


FIG.7

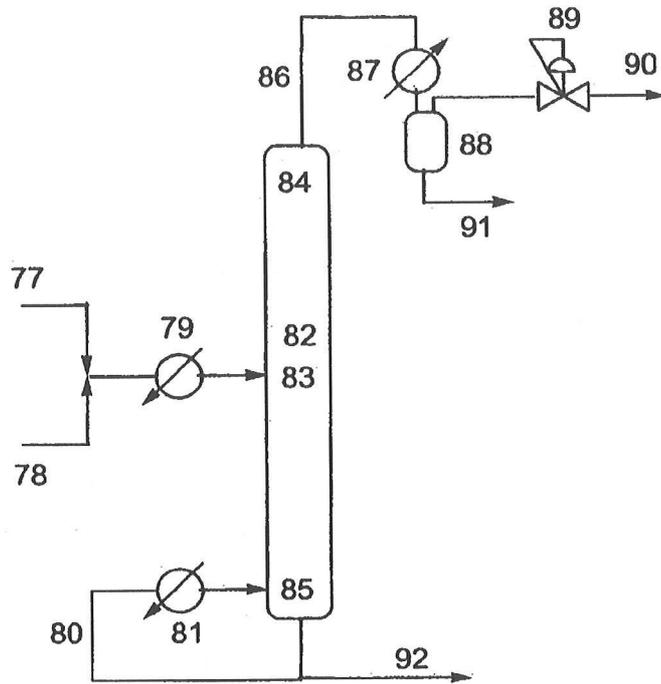


FIG.8

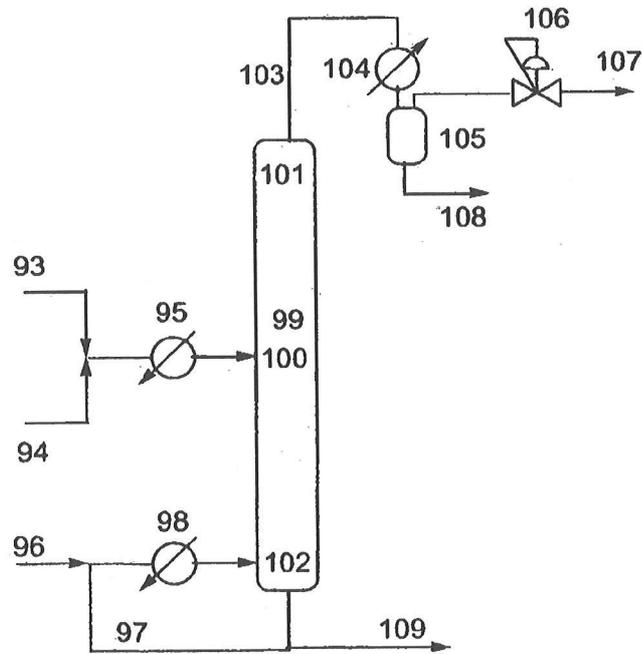


FIG.9

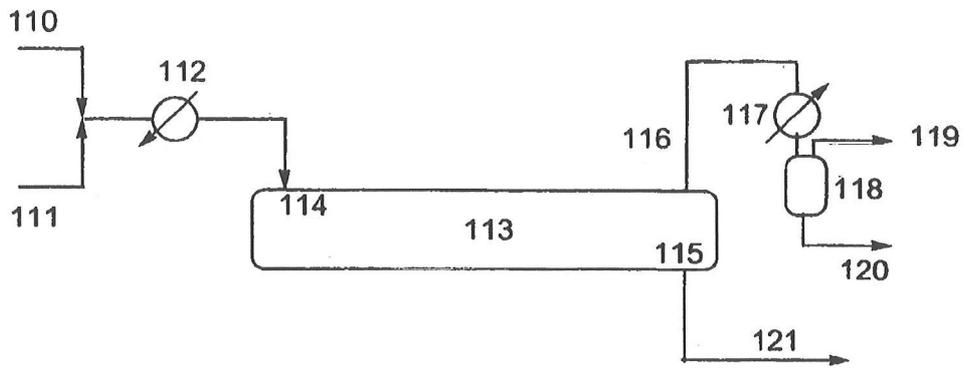


FIG.10

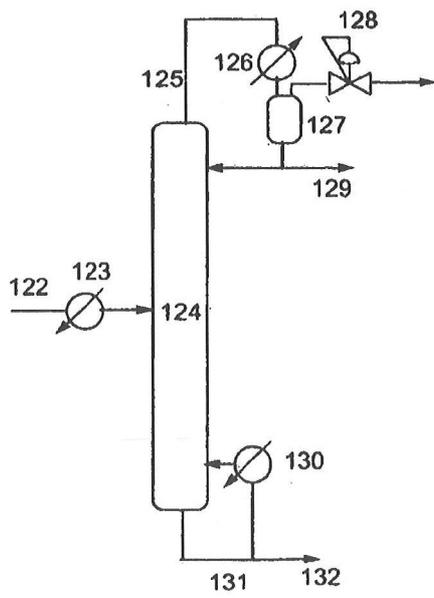


FIG.11

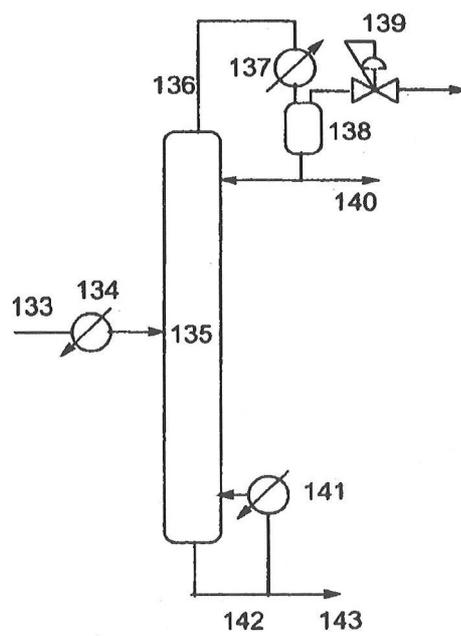


FIG.12

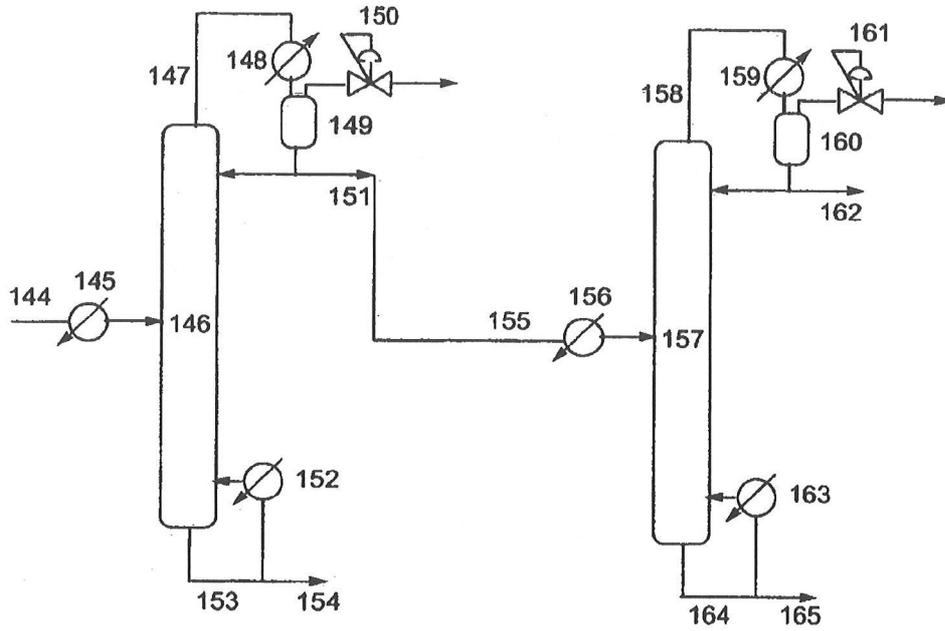


FIG.13

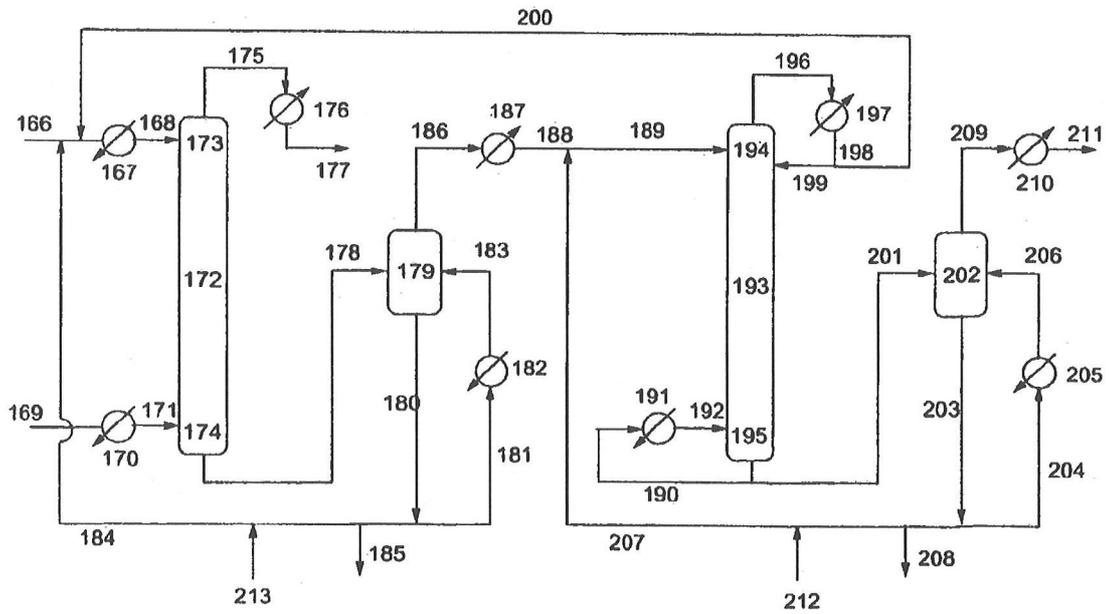


FIG.14

