

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 988**

51 Int. Cl.:

C07F 7/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2011** **E 11801467 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015** **EP 2588485**

54 Título: **Proceso de preparación de trihaluros de monoalquilestaño y dihaluros de dialquilestaño**

30 Prioridad:

01.07.2010 US 360525 P

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

09.03.2016

73 Titular/es:

**PMC ORGANOMETALLIX, INC. (100.0%)
1288 Route 73 South, Suite 401
Mt. Laurel NJ 08054, US**

72 Inventor/es:

**MERZ, GEORGE J., III;
WALASAVAGE, MICHELLE, F.;
DEELMAN, BERTH, JAN;
BOELE, MAARTEN, D., K.;
GODDARD, ANDREW, R. y
HONNICK, WILLIAM, D.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 562 988 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

Proceso de preparación de trihaluros de monoalquilestano y dihaluros de dialquilestano

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con un proceso para la preparación de trihaluros de monoalquilestano o mezclas de trihaluros de monoalquilestano y dihaluros de dialquilestano.

Antecedentes de la invención

10 Los trihaluros de monoalquilestano o mezclas de trihaluros de monoalquilestano y dihaluros de dialquilestano, tales como tricloruros monoalquilestano de la fórmula R_nSnCl_3 o dicloruros de dialquilestano de la fórmula R_2SnCl_2 (siendo R $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde $n > 1$, en particular tricloruro de metil-, butil- y octilestano), por ejemplo, son industrialmente importantes como compuestos intermedios para los estabilizadores de PVC, productos químicos de recubrimiento de vidrio, catalizadores, etc.

15 Los compuestos de trihaluros de monoalquilestano son conocidos por ser compuestos tóxicos. La toxicidad de los compuestos de estaño puede estar vinculada a la presencia de compuestos mono-, di- y tri-alquilestano, en particular cuando la toxicidad aumenta con el aumento de grupos alquilo. Por lo tanto, la toxicidad aumenta a partir de los compuestos mono-, a di- a tri-alquilestano. Por lo tanto, se desea desarrollar compuestos monoalquilestano, con bajos niveles de compuestos di- y tri-alquilestano, con el fin de evitar o minimizar los problemas de toxicidad.

20 Los métodos convencionales de producción de trihaluros de monoalquilestano adolecen de una serie de inconvenientes, tales como la exigencia de catalizadores costosos (por ejemplo, catalizadores de metales preciosos) o altas temperaturas de reacción, la consecución de bajos rendimientos de trihaluros de monoalquilestano y/o altos rendimientos de subproductos, tales como compuestos de trihaluros de monoalquilestano, o que requieren procesos de múltiples etapas, que producen trihaluro de monoalquilestano como un subproducto en lugar de como el producto primario.

25 La BASE DE DATOS WPI Week 198234 Thomson Scientific, London, GB; AN 1982-70841E XP002718263, & JP S57 106685 A (HOKKO CHEM IND CO LTD) 2 July 1982 (1982-07-02) revela la purificación de trihaluro de monoalquilestano (I) mediante (a) adición de ácido mineral diluido acuoso a una mezcla de uno o más de tetraalquilestano, monohaluro de trihaluros de monoalquilestano, dihaluro de dialquilestano y tetrahaluro de estaño con trihaluro de monoalquilestano o una mezcla de la mezcla con un solvente orgánico repelente al agua, (b) separar la capa acuosa, (c) adicionar un solvente orgánico polar que tiene par de electrones libre o su mezcla con un solvente de hidrocarburo y (d) extraer (I) a partir de capa acuosa a capa orgánica.

30 FR 2 179 552 revela un método para la preparación de haluros de organoestaño asimétricos de fórmula $\text{R}_n\text{R}'_{(3-n)}\text{SnX}$, donde R representa un radical de hidrocarburo alifático lineal monovalente que contiene hasta seis átomos de carbono, R' representa un radical de hidrocarburo monovalente, alifático o cicloalifático que contiene hasta ocho átomos de carbono siempre que la masa molecular de R' exceda la de R por al menos 42, excepto cuando R' representa un radical hidrocarburo cicloalifático; X representa cloro o bromo y n representa 1 o 2. El proceso comprende hacer reaccionar cantidades sustancialmente equimolares de un compuesto de estaño orgánico tetra $\text{R}_{(n-2)}\text{R}'_{(3-n)}\text{Sn}$ y un tetrahaluro de estaño SnX_4 , a una temperatura de aproximadamente -25 a 80°C , y en un diluyente hidrocarburo inerte, por una cantidad suficiente de tiempo para obtener la composición $\text{R}_n\text{R}'_{(3-n)}\text{SnX}$, añadiendo agua o una solución acuosa con un ácido mineral apropiado, por ejemplo ácido clorhídrico, para disolver el compuesto R_nSnX_3 formado como subproducto, y aislar $\text{R}_n\text{R}'_{(3-n)}\text{SnX}$.

40 WP Neumann et al "Die Komproportionierung von zinnalkyl zinnhalogeniden und die Darstellung von alkylzinntrihalogeniden" Liebigs Annalen der Chemie 1 de enero 1963, 11-21 (XP55091174A) revela la comproporción de compuestos de alquil estaño con haluros de estaño, seguido por cromatografía de gases. Se describen los trihaluros de alquilestano RSnX_3 (R = metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, X = Cl, Br).

Resumen de la invención

45 La presente invención proporciona un producto de trihaluro de monoalquilestano de alta pureza, de alto rendimiento y un proceso para producir el trihaluro de monoalquilestano y dihaluro de dialquilestano, tal como tricloruro de monobutilestano y dicloruro de dibutilestano, respectivamente. La presente invención proporciona un proceso que es capaz de convertir 60% a 99%, o casi todo, del estaño en tetrahaluro de estaño en trihaluro de monoalquilestano con un alto rendimiento y al mismo tiempo un dihaluro de dialquilestano con menos de 1% en moles de haluro de trihaluros de monoalquilestano. Los compuestos de monoalquilestano de alta pureza o mezclas de trihaluros de monoalquilestano y dihaluros de dialquilestano se pueden producir mediante el uso de un proceso que reutiliza o recicla parte o la totalidad del dihaluro de dialquilestano co-producido como materia prima.

De acuerdo con una realización de la presente invención, un proceso para producir trihaluro de monoalquilestano y/o una mezcla de trihaluro de monoalquilestano, dihaluro de dialquilestano y opcionalmente haluro de trialquilestano comprende:

- 5 (a) poner en contacto el dihaluro de dialquilestano con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetrahaluro de estaño, para formar una mezcla de tetraalquilestano que comprende tetraalquilestano, haluro de trialquilestano, y dihaluro de dialquilestano, que puede ser representado como:



donde R es un grupo alquilo de la fórmula C_nH_{2n+1} , $n \geq 1$, y X es un haluro;

- 10 (b) hacer reaccionar la mezcla de tetraalquilestano con tetrahaluro de estaño para formar una mezcla de trihaluro de monoalquilestano que comprende trihaluro de monoalquilestano, dihaluro de dialquilestano, y opcionalmente haluro de trialquilestano, que puede ser representado como:



donde R es un grupo alquilo de la fórmula C_nH_{2n+1} , $n \geq 1$, y X es un haluro;

- 15 (c) tratamiento de la mezcla de trihaluro de monoalquilestano para recuperar por separado el trihaluro de monoalquilestano y una corriente de dihaluro de dialquilestano que contiene dihaluro de dialquilestano y opcionalmente haluro de trialquilo; y

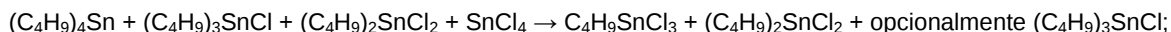
(d) reciclar al menos una porción de la corriente de dihaluro de dialquilestano recuperada en la etapa (c) a la etapa de contacto (a).

- 20 De acuerdo con otra realización de la presente invención, un proceso para producir tricloruro de monobutilestano y, opcionalmente, una mezcla de tricloruro de monobutilestano y dicloruro de dibutilestano comprende:

(a) poner en contacto dicloruro de dibutilestano con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetracloruro de estaño, para formar una mezcla de tetrabutilestano que comprende tetrabutilestano, cloruro de tributilestano, y dicloruro de dibutilestano, que puede ser representado como:



- 25 (b) hacer reaccionar la mezcla de tetrabutilestano con tetracloruro de estaño para formar una mezcla de tricloruro de monobutilestano que comprende tricloruro de monobutilestano, dicloruro de dibutilestano, y opcionalmente cloruro de tributilestano que puede ser representado como:



- 30 (c) tratamiento de la mezcla de tricloruro de monobutilestano para recuperar por separado el tricloruro de monobutilestano y una corriente de dicloruro de dibutilestano que contiene dicloruro de dibutilestano, y opcionalmente cloruro de tributilestano; y

(d) reciclar al menos una porción de la corriente de dicloruro de dibutilestano recuperada en la etapa (c) a la etapa de contacto (a).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, un trihaluro de monoalquilestano se produce por:

- 35 (a) poner en contacto dihaluro de dialquilestano con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetrahaluro de estaño, para formar una mezcla de tetraalquilestano que comprende tetraalquilestano, haluro de trialquilestano, y dihaluro de dialquilestano;

(b) hacer reaccionar la mezcla de tetraalquilestano con tetrahaluro de estaño para formar una mezcla de trihaluro de monoalquilestano que comprende trihaluro de monoalquilestano y dihaluro de dialquilestano;

- 40 (c) tratamiento de la mezcla de trihaluro de monoalquilestano para recuperar por separado el trihaluro de monoalquilestano y el dihaluro de dialquilestano; y

(d) reciclar al menos una porción del dihaluro de dialquilestano recuperado en la etapa (c) a la etapa de contacto (a).

Breve descripción de los dibujos

La presente invención adicionalmente se puede entender con referencia a las figuras en las que:

La figura 1 representa una realización de la presente invención que muestra un proceso cíclico de cuatro etapas para producir un trihaluro de monoalquilestano de alta pureza y con alto rendimiento;

5 La figura 2 representa otra realización de la presente invención que muestra un proceso cíclico de cuatro etapas para producir un tricloruro de monoalquilestano de alta pureza y con alto rendimiento;

La figura 3 muestra una realización de la presente invención que no adiciona ningún tetrahaluro de estaño en la primera etapa de alquilación; y

La figura 4 muestra una realización de la presente invención donde se adiciona tetracloruro de estaño en la primera etapa de alquilación.

10 Descripción detallada de la invención

Aspectos de la presente invención incluyen productos de trihaluro de monoalquilestano de alta pureza y procesos para la producción del mismo. Los compuestos de monoalquilestano de alta pureza o mezclas de trihaluros de monoalquilestano y dihaluros de dialquilestano se pueden producir mediante el uso de un proceso que reutiliza o recicla parte o la totalidad del dihaluro de dialquilestano co-producido como materia prima. En algunas realizaciones, la corriente que se recicla contiene el dihaluro de dialquilestano opcionalmente también puede contener haluro de trialquilestano. Aunque, en general se desea mantener la cantidad de haluro de trialquilestano en niveles bajos en esta corriente (por ejemplo, menos del 5% en moles basado en las moles totales de estaño en la corriente de dihaluro de dialquilestano), es posible que este nivel sea más alto, por ejemplo 5 a 50% en moles de haluro de trialquilestano.

20 Tal como se utiliza en este documento, cada especie puede ser discutida de forma intercambiable con respecto a su fórmula química, nombre químico, etc. Por ejemplo, trihaluros de monoalquilestano se pueden usar de forma intercambiable con $R\text{SnX}_3$, donde R es un grupo alquilo de la fórmula C_nH_{2n+1} , $n \geq 1$, y X es un átomo de halógeno. La Tabla 1 proporciona una lista representativa.

Tabla 1

trihaluros de monoalquilestano	$R\text{SnX}_3$
dihaluro de dialquilestano	$R_2\text{SnX}_2$
haluro de trialquilestano	$R_3\text{SnX}$
tetrahaluro de estaño	SnX_4
tetraalquilestano	$R_4\text{Sn}$

25 Todos los valores proporcionados en este documento incluyen hasta e incluyendo los puntos finales dados.

En una realización de la presente invención y tal como se representa en la figura 1, un proceso para producir trihaluro de monoalquilestano o mezclas de trihaluro de monoalquilestano y dihaluro de dialquilestano comprende:

30 (a) poner en contacto dihaluro de dialquilestano con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetrahaluro de estaño, para formar una mezcla de tetraalquilestano que comprende tetraalquilestano, haluro de trialquilestano, y dihaluro de dialquilestano (etapa 1);

(b) hacer reaccionar la mezcla de tetraalquilestano con tetrahaluro de estaño para formar una mezcla de trihaluro de monoalquilestano que comprende trihaluro de monoalquilestano, dihaluro de dialquilestano y opcionalmente haluro de trialquilestano (etapa 2);

35 (c) tratamiento de la mezcla de trihaluro de monoalquilestano para recuperar por separado el trihaluro de monoalquilestano y una corriente de dihaluro de dialquilestano opcionalmente que contiene haluro de trialquilestano (etapa 3); y

(d) reciclar al menos una porción de la corriente de dihaluro de dialquilestano recuperada en la etapa (c) a la etapa de contacto (a) (etapa 4).

Se ha encontrado que el proceso cíclico de reciclar dihaluros de dialquilestaño se puede utilizar para proporcionar un tricloruro de monobutilestaño de alta pureza con cantidades mínimas del sub-producto, haluro de trialquilestaño. En el proceso cíclico, en primer lugar, un dihaluro de dialquilestaño se pone en contacto con un agente de alquilación como se muestra en la etapa 1 de las Figuras 1 y 2.

5 Para el dihaluro de dialquilestaño de la fórmula R_2SnX_2 ; R es un grupo alquilo de la fórmula C_nH_{2n+1} , donde $n \geq 1$ y X es un haluro, R se puede definir como un alquilo (lineal o ramificado) o cicloalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. De acuerdo con una realización, R se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, b-butilo, iso-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, iso-octilo, decilo, octadecilo, y eicosilo. Más preferiblemente R es un grupo metilo, n-butilo, 2-etilhexilo, n-octilo, o n-decilo. En una realización preferida, R es n-butilo o n-octilo. El grupo X es un haluro. El
10 haluro se puede seleccionar del grupo que consiste en fluoruro (F), cloruro (Cl), bromuro (Br), yoduro (I), y astatido (At), preferiblemente cloruro (Cl), bromuro (Br), o yoduro (I). De acuerdo con una realización preferida, el haluro es cloruro. Cualquier dihaluro de dialquilestaño apropiado se puede utilizar desde cualquier fuente apropiada. De acuerdo con la invención, la fuente de al menos algo, si no todo el dihaluro de dialquilestaño es como una alimentación reciclada de la corriente de producto.

15 El dihaluro de dialquilestaño se pone en contacto y se hace reaccionar con un agente de alquilación. El agente de alquilación se utiliza en una reacción de alquilación parcial o completa para transferir al menos un grupo alquilo. Cualquier agente de alquilación apropiado conocido para un experto en el arte se puede seleccionar, tal como compuestos de alquilaluminio, compuestos de alquilmagnesio, compuestos de dialquilmagnesio, compuestos de alquillitio, compuestos de zinc de alquilo, etc. Por ejemplo, el agente de alquilación puede ser un reactivo de Grignard (por ejemplo, un compuesto orgánico de magnesio).

En una realización de la presente invención, el agente de alquilación es un compuesto de alquilaluminio, preferiblemente un compuesto de alquilaluminio $C_1 - C_{20}$, más preferiblemente un compuesto alquil-aluminio $C_4 - C_{18}$. El grupo alquilo de la fórmula general C_nH_{2n+1} , donde $n \geq 1$ puede ser lineal, ramificado o cíclico. En una realización preferida, el agente de alquilación es un compuesto de trialquilaluminio. Los compuestos de trialquilaluminio apropiados pueden incluir, por
25 ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propil aluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri (2,4,4-trimetilpentil)-aluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, trihexadecilaluminio, trioctadecilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, dicloruro de metilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dibromuro de etilaluminio, etc. En una realización preferida, el compuesto de trialquilaluminio es tri-n-butilaluminio o tri-n-octilaluminio. Adicionalmente, el compuesto de alquilaluminio se puede emplear en forma de un aducto de éter. Por ejemplo, el
30 compuesto de trialquilaluminio se puede formar en complejo con un donante de éter, tal como dibutil éter.

En otra realización de la presente invención, el agente de alquilación es un compuesto de alquilmagnesio, preferiblemente un compuesto de alquilmagnesio $C_1 - C_{20}$. Más específicamente, el agente de alquilación puede ser un compuesto haluro de alquilmagnesio, preferiblemente un compuesto de haluro de alquilmagnesio $C_4 - C_{18}$. El haluro se puede seleccionar del grupo que consiste en fluoruro (F), cloruro (Cl), bromuro (Br), yoduro (I), y astatido (At), preferiblemente cloruro (Cl), bromuro (Br), o yoduro (I). En una realización preferida, el haluro es cloruro. Por ejemplo, el
35 compuesto haluro de alquilmagnesio puede ser cloruro de n-butilmagnesio o cloruro de n-octilmagnesio.

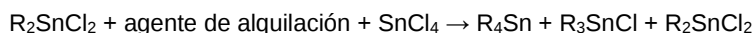
El dihaluro de dialquilestaño y el agente de alquilación se pueden poner en contacto de cualquier manera apropiada utilizando cualquier método apropiado conocido en la técnica para causar una reacción parcial o completa de los reactivos para formar un producto de tetraalquilestaño. Por ejemplo, cada uno de los reactivos se puede cargar en un reactor y se agitan para formar una mezcla homogénea o los reactivos se pueden adicionar gota a gota en cualquier
40 orden apropiado. Como sería reconocido por un experto en el arte, reactivos sin reaccionar pueden estar presentes y/o también se pueden formar otros productos o subproductos. En una realización, el dihaluro de dialquilestaño se puede hacer reaccionar únicamente con un agente de alquilación para formar el compuesto de tetraalquilestaño. Por ejemplo, como se muestra en la figura 3, el dicloruro de dialquilestaño se puede hacer reaccionar con un agente de alquilación, tal como cloruro de alquil-magnesio, para formar un compuesto de tetraalquilestaño.

Alternativamente, el dihaluro de dialquilestaño y el agente de alquilación también se puede poner en contacto y hacer reaccionar con un tetrahaluro de estaño para formar el producto tetraalquilestaño. El haluro en el tetrahaluro de estaño puede ser fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, o astatido. Por ejemplo, el tetrahaluro de estaño puede ser tetracloruro de estaño, también conocido como cloruro estánnico, con la fórmula $SnCl_4$ o yoduro de estaño (IV), también conocido como yoduro estánnico, con la fórmula SnI_4 . En una realización preferida, el tetrahaluro de estaño es tetracloruro de estaño.

Los reactivos o ingredientes adicionales también pueden ser incluidos con el dihaluro de dialquilestaño, agente de alquilación, y/o tetrahaluro de estaño, tal como un solvente o mezcla de solventes. El solvente puede ser un solvente orgánico inerte, tal como hexano, isooctano, benceno, tolueno, queroseno, ciclohexano, clorobenceno, etc. Un solvente de Grignard apropiado, por ejemplo, un éter, tal como tetrahidrofurano, éter dietílico, o dibutil éter, también se puede
55 utilizar. Un catalizador puede o no puede ser incluido en la reacción. En una realización preferida, sin catalizadores, tales como un catalizador de metal precioso, se incluyen en el medio de reacción. La temperatura de reacción puede ser

la misma que la utilizada en los procesos de alquilación convencionales de tetrahaluros de estaño. En otras palabras, la temperatura de reacción preferida para la etapa de alquilación puede depender del agente de alquilación utilizado. Por ejemplo, no es necesario realizar la reacción a altas temperaturas. En particular, la temperatura de reacción en la primera etapa de alquilación se puede controlar de tal manera que la temperatura se mantiene a o por debajo de 70 °C, por ejemplo, para los compuestos de alquilaluminio.

El dihaluro de dialquilestaño, agente de alquilación, y tetrahaluro de estaño se pueden poner en contacto y hacer reaccionar de cualquier manera u orden apropiado utilizando cualquiera de los métodos apropiados conocidos en la técnica para causar una reacción parcial o completa de los reactivos para formar el producto de tetraalquilestaño, otros productos o subproductos, tales como haluro de trialquilestaño o dihaluro de dialquilestaño, y cualquiera de los reactivos sin reaccionar. Por ejemplo, el dihaluro de dialquilestaño puede reaccionar con el agente de alquilación y el tetrahaluro de estaño puede reaccionar con el agente de alquilación para formar el compuesto tetraalquilestaño. En el caso de cloruro como el haluro, la reacción se puede representar de la siguiente manera:



donde R es C_nH_{2n+1} , y $n \geq 1$.

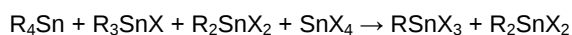
El producto de reacción es una mezcla de tetraalquilestaño que comprende al menos tetraalquilestaño, y puede contener haluro de trialquilestaño, y dihaluro de dialquilestaño como productos menores. Por ejemplo, como se muestra en la figura 4, dicloruro de dialquilestaño y tetracloruro de estaño se pueden hacer reaccionar con un agente de alquilación, tal como cloruro de alquil-magnesio, para formar el compuesto tetraalquilestaño. El producto de reacción se puede tratar para eliminar cualquier subproducto no deseado y/o solvente, por ejemplo, como resultado del agente de alquilación (por ejemplo, compuestos de Al o Mg).

En segundo lugar, la mezcla de tetraalquilestaño se hace reaccionar con tetrahaluro de estaño para formar una mezcla de trihaluro de monoalquilestaño que comprende al menos trihaluro de monoalquilestaño y dihaluro de dialquilestaño como se muestra en la etapa 2 en las figuras 1 y 2. Esta mezcla de trihaluro de monoalquilestaño también puede contener opcionalmente haluro de trialquilestaño. En algunas realizaciones la cantidad de haluro de trialquilestaño está presente en cantidad de traza. En otras realizaciones, la cantidad de haluro de trialquilestaño está presente en cantidades mayores, por ejemplo, superior a 1% en moles, superior a 5% en moles o desde 0.5 a 25% en moles basado en los moles totales de estaño en la mezcla de trihaluro de monoalquilestaño.

El compuesto de estaño inicial, tetrahaluro de estaño, se utiliza como material inicial, que se transforma en los compuestos de haluro de alquilestaño. Cualquier tipo apropiado y la cantidad de compuesto de tetrahaluro de estaño se pueden utilizar de cualquier fuente apropiada. El tetrahaluro de estaño se puede utilizar puro o pre-disuelto en un solvente, por ejemplo, alcanos, tales como hexanos, o aromáticos, tales como tolueno. Cualquier haluro descrito en este documento se puede seleccionar, pero se prefieren Cl, Br, y I. En una realización más preferida, el tetrahaluro de estaño es tetracloruro de estaño.

Los reactivos o ingredientes adicionales también pueden ser incluidos con la mezcla de tetraalquilestaño y tetrahaluro de estaño, tal como un solvente o mezcla de solventes. Cualquiera de los solventes enumerados en la etapa 1 puede ser apropiado, aunque los éteres son menos preferidos. Un catalizador puede o no puede ser incluido en la reacción. En una realización preferida, sin catalizadores, tales como un catalizador de metal precioso, se incluyen en el medio de reacción. La reacción se puede llevar a cabo a cualquier temperatura apropiada. En particular, se prefiere que la temperatura de reacción en la segunda etapa de desproporción se controla de tal manera que la temperatura se mantiene en o por debajo de 150 °C con el fin de alcanzar altos rendimientos. Más preferiblemente, la velocidad de adición de tetrahaluro de estaño se puede controlar de tal manera que la exotérmica producida no exceda de 135 °C.

Como se muestra en la figura 1, el producto de la primera etapa, por ejemplo, $R_4Sn + R_3SnX + R_2SnX_2$, se hace reaccionar con el tetrahaluro de estaño para formar el trihaluro de monoalquilestaño. También se forma el dihaluro de dialquilestaño. Opcionalmente, haluro de trialquilestaño puede estar presente en esta mezcla de trihaluro de monoalquilestaño como se mencionó anteriormente. La reacción se puede representar de la siguiente manera:



siendo R C_nH_{2n+1} , $n \geq 1$, y X es un haluro. Como sería reconocido por un experto en el arte, también pueden estar presentes los reactivos sin reaccionar y/u otros productos o subproductos en el producto de reacción obtenido de ese modo. Se prevé que la primera etapa (a) y la segunda etapa (b) se pueden llevar a cabo secuencial o simultáneamente mediante la elección apropiada de las condiciones de reacción. Si se realiza de forma simultánea, los reactivos suficientes se pueden proporcionar para permitir al menos la finalización parcial de ambas reacciones. Se prefiere, sin embargo, que las etapas (a) y (b) se lleven a cabo secuencialmente, donde la etapa (a) se lleva a cabo primero y los

productos de la etapa (a) se introducen en la etapa (b). El proceso de dos etapas es más eficiente y proporciona la producción de niveles más bajos de haluro de trialkilestano y dihaluro de dialkilestano.

Una mezcla de un haluro de tetra-alkilestano/trialkilestano se puede producir primero utilizando la química de Grignard o alquilaluminio que, después de la elaboración apropiada, a continuación, se hace reaccionar además en una reacción de desproporción con haluro estánico para llegar a la mezcla deseada de dihaluro de dialkilestano/trihaluro de mono-alkilestano. Usando este método, sin reciclar, el dihaluro de dialkilestano resulta en una cantidad máxima de trihaluro de monoalkilestano que se puede obtener en la corriente del producto que van desde aproximadamente 60 a 67% en moles en función del contenido de tetra-alkilestano que se obtuvo en la primera etapa.

Se encontró que mediante el reciclado del dihaluro de dialkilestano, sin embargo, trihaluro de monoalkilestano se produce directamente en esta etapa con poco o ningún haluro de trialquilestano si se desea. En otras palabras, sólo pequeñas cantidades de haluro de trialquilestano, como una impureza, se puede producir y recuperar con el dihaluro de dialquilestano. Por lo tanto, la porción de dihaluro de dialquilestano producido que no se necesita como materia prima es re-alkilado en la primera etapa, ya sea solo o, en el caso de un reciclado parcial, por la co-alimentación con tetrahaluro de estaño. Este proceso permite un alto rendimiento de al menos 60 a 99% de estaño en el material inicial tetrahaluro para ser convertido en trihaluro de monoalkilestano y, en un caso de reciclado al menos parcial, produce simultáneamente dihaluro de dialquilestano con menos de 1 % en moles de haluro de trialquilestano. En una realización, 60 a 99% en moles del tetrahaluro de estaño en la etapa (b) se convierte en trihaluro de monoalkilestano. En otra realización, 60 al 99% en moles del tetrahaluro de estaño introducido tanto en la etapa (a) como la etapa (b) se convierte en trihaluro de monoalkilestano.

En tercer lugar, la mezcla de trihaluro de monoalkilestano se procesa para recuperar por separado el trihaluro de monoalkilestano y una corriente de dihaluro de dialkilestano que contiene el dihaluro de dialkilestano como se muestra en la etapa 3 en las figuras 1 y 2. Todo tratamiento apropiado se puede emplear para separar y recuperar el trihaluro de monoalkilestano y el dihaluro de dialkilestano, respectivamente. Por ejemplo, un proceso de separación apropiado puede incluir una etapa de destilación, tal como un proceso de destilación continua o por lotes o una extracción acuosa. Cualquier haluro de trialquilestano se puede recuperar con el dihaluro de dialquilestano o adicionalmente se puede procesar y recuperar por separado. En algunas realizaciones, el dihaluro de dialquilestano recuperado en la etapa (c) contiene menos del 5% en moles de haluro de trialquilestano o en otras realizaciones menos del 1% en moles como una impureza basado en los moles totales de estaño en la corriente de dihaluro de dialquilestano. En otras realizaciones, es posible tener niveles más altos de haluro de trialquilestano en la corriente de dihaluro de dialquilestano, tales como por ejemplo 5 a 90% en moles o 5 a 50 % en moles de haluro de trialquilestano basado en los moles totales de estaño en la corriente de dihaluro de dialquilestano. El dihaluro de dialquilestano se puede aislar ya sea completa o parcialmente del medio de reacción y reutilizar en el comienzo de un nuevo ciclo de reacción para producir de nuevo trihaluros de monoalkilestano o mezclas de trihaluros de monoalkilestano y dihaluros de dialquilestano.

Por lo tanto, en la etapa final, al menos una porción de la corriente de dihaluro de dialkilestano recuperada en la tercera etapa (c) se recicla a la primera etapa de contacto como se muestra que en la etapa 4 en las figuras 1 y 2. Como se utiliza en este documento, procesos de reciclado, reutilización y/o cíclicos se pueden utilizar para constituir que la totalidad o una parte de los productos obtenidos en el proceso se volverá a introducir en una etapa anterior del mismo proceso pero en un ciclo posterior.

Algo o todo del dihaluro de dialkilestano reciclado puede ser re-alkilado en la primera etapa con el agente de alquilación ya sea solo o, en el caso de un reciclado parcial, por la co-alimentación con el tetrahaluro de estaño. Cualquier cantidad de dihaluro de dialkilestano se puede reciclar como sea necesario para lograr la conversión óptima de tetrahaluro de estaño a trihaluro de monoalkilestano. La corriente de reciclado puede incluir un reciclado "único" del dihaluro de dialkilestano, por ejemplo, en un proceso por lotes, donde se recicla sólo una única cantidad de dihaluro de dialkilestano producido en el lote. La corriente de reciclado también puede incluir reciclado "múltiple" o "continuo" del dihaluro de dialkilestano, por ejemplo, el reciclado continuo se puede producir en un proceso continuo. En una realización, más de un ciclo se produce en el reciclado del dihaluro de dialkilestano recuperado en la etapa (c) a la etapa de contacto (a). En otra realización de la presente invención, todo el dihaluro de dialkilestano producido se recicla a la primera etapa de contacto (a). La cantidad apropiada para ser reciclada se puede determinar en base a la demanda comercial para los productos elaborados a partir de dihaluro dialkilestano o una mezcla de trihaluro de monoalkilestano y dihaluro dialkilestano. La presente invención es ventajosa en que la cantidad reciclada no depende de una cantidad fija de dicloruro de dialkilestano reciclado y permite la porción de dihaluro de dialkilestano producido en la etapa (b) que no se necesita para producir productos finales para ser reciclados.

Con respecto al rendimiento global de trihaluro mono alkilestano, sólo es limitado por la eficiencia de la separación entre trihaluro mono alkilestano y dihaluro dialkilestano después de la etapa (b) y el rendimiento de la etapa (a) de alquilación. Son posibles los rendimientos de casi el 100% si las eficiencias de ambas etapas (a) y (b) se aproximan al 100%. La eficiencia de separación de la etapa de separación, la cantidad de trihaluro de monoalkilestano sale en la

corriente rica en dihaluro de dialquilestaño de la etapa de separación, y la concentración del dihaluro de dialquilestaño en la corriente de producto rico en dihaluro de dialquilestaño determinan la cantidad máxima de la fracción rica en dihaluro de dialquilestaño que puede ser reciclada. El trihaluro de mono-alquilestaño también se alquila a tetraalquilestaño, por ejemplo, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



5

10

Si las cantidades de dicloruro de dialquilestaño y tricloruro de mono-alquilestaño que están siendo recicladas a tetraalquilestaño no son suficientes para mantener una condición de estado estable, por ejemplo, porque se necesita la corriente de dicloruro de di-alquilestaño para otros productos intermedios o porque el rendimiento de la etapa de alquilación es bajo, entonces se puede adicionar tetracloruro de estaño adicional en la etapa de alquilación para compensar la pérdida de Sn. Por la elección cuidadosa de la eficiencia de separación entre trihaluro de mono-alquilestaño y dihaluro de dialquilestaño y la proporción de dihaluro de dialquilestaño que se recicla, se puede obtener trihaluro de monoalquilestaño en un rendimiento de 60 a casi 100% y dihaluro de dialquilestaño en casi 0 a un 40% de rendimiento de Sn.

15

20

En ciclos de reacción posteriores, el tetrahaluro de estaño en la etapa (a) se puede reemplazar total o parcialmente por dihaluro de dialquilestaño que se recicla desde el ciclo de reacción anterior con el fin de obtener un compuesto tetraalquilestaño para la etapa (b). Se prevé que la alquilación durante la etapa (a) no puede ser completa y una mezcla de tetraalquilestaño y haluro triquilestaño se puede producir. Este puede ser especialmente el caso si se utiliza alquil aluminio como el agente de alquilación. Puede ser deseable llevar a cabo una alquilación incompleta, por ejemplo, por la deficiencia en reactivo de Grignard, con el fin de mejorar el rendimiento del agente de alquilación. Esto puede ser beneficioso, por ejemplo, para los costes de las materias primas y la eficiencia y emisiones decrecientes.

25

30

35

En contraste con los procesos convencionales para producir haluros de alquilestaño, se puede obtener un trihaluro de monoalquilestaño de alta pureza, con alto rendimiento. Los procesos convencionales producen una cantidad máxima teórica de haluro de monoalquilestaño de 67% en moles, pero en la práctica este se limita por lo general a 60% en moles o menos. Por lo tanto, utilizando el reciclado total o parcial del dihaluro de dialquilestaño obtenido en el proceso cíclico, la cantidad máxima de trihaluro de monoalquilestaño que se puede obtener en la corriente del producto oscila entre 60 a casi 100% en moles, más específicamente de 70 a 99% en moles. Por ejemplo, una relación molar 60:40 (60% en moles de haluro de monoalquilestaño y 40% en moles de dihaluro de dialquilestaño) pueden ser el objetivo para la etapa (b) debido a que la relación se optimiza para la reacción para reducir al mínimo simultáneamente las cantidades de haluro de triquilestaño y las impurezas de tetrahaluro de estaño sin reaccionar, por ejemplo, SnCl_4 , al final de la reacción. Es deseable minimizar las cantidades de tetrahaluro de estaño para reducir cualquier efecto perjudicial sobre el proceso adicional en la producción de productos finales derivados de trihaluros de monoalquilestaño, dihaluros de dialquilestaño, y sus mezclas y el rendimiento de los productos finales en uso. Por otra parte, la cantidad de haluro de triquilestaño producido se puede minimizar, si se desea, que disminuya la toxicidad. Si el dihaluro de dialquilestaño está destinado a ser utilizado como materia prima en procesos de fabricación posteriores (en lugar de ser reciclado), se desea tener poco o ningún haluro de triquilestaño porque los haluros de triquilestaño son generalmente significativamente más tóxicos que los dihaluros de dialquilestaño. En consecuencia, la cantidad de haluro de triquilestaño preferiblemente es menor que 1% en moles en la corriente de dihaluro de dialquilestaño para tales aplicaciones.

40

45

En una realización de la presente invención, en primer lugar, un trihaluro de monoalquilestaño se puede producir poniendo en contacto el dihaluro de dialquilestaño con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetrahaluro de estaño, para formar una mezcla de tetraalquilestaño que comprende tetraalquilestaño, haluro de triquilestaño, y dihaluro de dialquilestaño. En segundo lugar, hacer reaccionar la mezcla de tetraalquilestaño con tetrahaluro de estaño para formar una mezcla de trihaluro de monoalquilestaño que comprende trihaluro de monoalquilestaño, dihaluro de dialquilestaño y opcionalmente haluro de triquilestaño. En tercer lugar, tratamiento de la mezcla de trihaluro de monoalquilestaño para recuperar por separado el trihaluro de monoalquilestaño y una corriente de dihaluro de dialquilestaño que contiene el dihaluro de dialquilestaño, y, por último, reciclar al menos una porción de la corriente de dihaluro de dialquilestaño recuperada en la tercera etapa a la primera etapa de contacto.

50

En el caso donde R = butilo y X es cloruro, se puede producir el siguiente proceso. Tricloruro de monobutilestaño o mezclas de tricloruro de monobutilestaño y dicloruro de dibutilestaño se pueden formar poniendo en contacto dicloruro de dibutilestaño con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetracloruro de estaño, para formar una mezcla de tetrabutyl que comprende al menos tetrabutilestaño y cloruro de tributilestaño y dicloruro de dibutilestaño como posibles productos de menor importancia. A continuación, la mezcla de tetrabutilestaño se hace reaccionar con tetracloruro de

estaño para formar una mezcla de tricloruro de monobutilestaño que comprende tricloruro de monobutilestaño, dicloruro de dibutilestaño y opcionalmente cloruro de tributilestaño. Posteriormente, la mezcla de tricloruro de monobutilestaño se procesa para recuperar por separado el tricloruro de monobutilestaño y una corriente que contiene el dicloruro de dibutilestaño y opcionalmente cloruro de tributilestaño. Por último, al menos una porción de la corriente de dicloruro de dibutilestaño recuperada se recicla a la etapa de contacto donde se pone en contacto el dicloruro de dibutilestaño con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetracloruro de estaño.

En el caso donde R = octilo y X es cloruro, se puede producir el siguiente proceso. Tricloruro de monoocilestaño o mezclas de tricloruro de monoocilestaño y dicloruro de dioctilestaño se pueden formar poniendo en contacto dicloruro de dioctilestaño con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetracloruro de estaño, para formar una mezcla de tetraoctilestaño que comprende al menos tetraoctilestaño y cloruro de trioctilestaño y dicloruro de dioctilestaño como posibles productos de menor importancia. A continuación, la mezcla de tetraoctilestaño se hace reaccionar con tetracloruro de estaño para formar una mezcla de tricloruro de monoocilestaño que comprende tricloruro de monoocilestaño, dicloruro de dioctilestaño y opcionalmente cloruro de trioctilestaño. Posteriormente, la mezcla de tricloruro de monoocilestaño se procesa para recuperar por separado el tricloruro de monoocilestaño y una corriente que contiene el dicloruro de dioctilestaño y opcionalmente cloruro de trioctilestaño. Por último, al menos una porción de la corriente de dicloruro de dioctilestaño recuperada se recicla a la etapa de contacto donde el dicloruro de dioctilestaño se pone en contacto con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetracloruro de estaño.

Los trihaluros de monoalquilestaño, dihaluros de dialquilestaño, y mezclas de los trihaluros de monoalquilestaño y dihaluros de dialquilestaño hechas de acuerdo con los procesos descritos en este documento se pueden utilizar como productos intermedios para los estabilizadores de PVC, productos químicos de recubrimiento de vidrio, catalizadores o precursores de catalizadores, por ejemplo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis del tricloruro de monobutilestaño y dicloruro de dibutilestaño utilizando tri-n-butilaluminio como agente de alquilación.

En primer lugar, el dibutil éter se carga en un matraz de reacción y es inertizado con nitrógeno. Basándose en las cantidades de dicloruro de dibutilestaño y tetracloruro de estaño, la cantidad de tri-n-butilaluminio requerida para producir una mezcla 85:15 de tetrabutilestaño y cloruro de tributilestaño se carga en el matraz de reacción y se agita para dar una mezcla homogénea. A continuación, se adicionan tetracloruro de estaño y dicloruro de dibutilestaño a una velocidad para mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 70 °C. Después del final de la adición, la mezcla se agita durante 2 horas y se enfría a aproximadamente 20 °C. Se adiciona agua en una cantidad para dar una solución casi saturada de tricloruro de aluminio, y la mezcla se agita durante 30 minutos. La agitación se detiene y las fases se dejan separar durante 1 hora. La fase acuosa se retira y la fase orgánica se separa con vacío para eliminar el agua residual y el solvente de dibutil éter, dejando una mezcla de tetrabutilestaño y cloruro de tributilestaño.

En segundo lugar, la mezcla de tetrabutilestaño y cloruro de tributilestaño se inertiza con nitrógeno. El tetracloruro de estaño en una cantidad requerida para producir una mezcla 60:40 de tricloruro de monobutilestaño y dicloruro de dibutilestaño, se adiciona al matraz de reacción a una velocidad tal que la reacción exotérmica no exceda de 135 °C. Después de que se adiciona todo el tetracloruro de estaño, la mezcla se agita a 135 °C, durante 2 horas, luego se enfría a <40 °C.

En tercer lugar, el tricloruro de monobutilestaño se retira a continuación a través de destilación al vacío a 80 °C y 666 Pa (5 torr). Después de que se ha retirado el tricloruro de monobutilestaño, se destila el dicloruro de dibutilestaño a 135 °C y 666 Pa (5 torr). El matraz de reacción se enfría a <40 °C y el vacío se rompe con nitrógeno.

En cuarto lugar, la totalidad o una porción de dicloruro de dibutilestaño producida, se utiliza como la alimentación de materia prima en la etapa 1.

Ejemplo 2: Síntesis de tricloruro de monobutilestaño y dicloruro de dibutilestaño utilizando cloruro de n-butilmagnesio como agente de alquilación.

En primer lugar, dicloruro de dibutilestaño, y opcionalmente tetracloruro de estaño, se disuelve en heptano en una atmósfera de dinitrógeno. Una solución de cloruro de n-butyl magnesio (nBuMgCl) en tetrahidrofurano (THF) (1 equiv molar a Sn-Cl), se adiciona bajo agitación a una velocidad para mantener la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 70 °C. Después del final de la adición, la mezcla se diluye con hexano y se agita durante 2 horas a reflujo. Aprox. 25% del THF se separa por destilación a presión atmosférica. La mezcla se enfría a aproximadamente 20 °C y se adiciona con agitación a una solución de 2.4% en peso de ácido clorhídrico (HCl) en agua en una cantidad para dar una solución casi saturada de MgCl₂. Después de agitar durante 15 min y enfriar a aproximadamente 20 °C, la agitación se detiene y se dejan separar las fases. La fase acuosa se retira y la fase orgánica se separa con vacío para eliminar el

agua residual y los solventes dejando una mezcla que es principalmente tetrabutilestano con un poco de cloruro de tributilestano.

En segundo lugar, la mezcla de tetrabutilestano y cloruro de tributilestano se inertiza con dinitrógeno. Tetracloruro de estaño, en una cantidad requerida para producir una mezcla 60:40 de tricloruro de monobutilestano y dicloruro de dibutilestano, se adiciona al matraz de reacción a una velocidad tal que la reacción exotérmica no exceda de 135 °C. Después de que se adiciona todo el tetracloruro de estaño, la mezcla se agita a 135 °C, durante 2 horas y después se enfría a <40 °C.

En tercer lugar, a continuación, el tricloruro de monobutilestano se retira a través de destilación al vacío a 138-141 °C y 6,66 a 9,33 kPa (50-70 torr). Después de que se ha retirado el tricloruro de monobutilestano, se destila el dicloruro de dibutilestano a 168-169 °C y 3.33 a 4.66 kPa (25-35 torr). El matraz de reacción se enfría a <40 °C y el vacío se rompe con dinitrógeno.

En cuarto lugar, la totalidad o una porción de la dicloruro de dibutilestano obtenido se utiliza como la alimentación de materia prima en la primera etapa.

Ejemplo 3. Tricloruro de monooctilestano y dicloruro de dioctilestano con reciclado de dicloruro de dioctilestano a tetraoctilestano utilizando cloruro de n-octilmagnesio como agente de alquilación.

Desproporcionamiento

Un matraz de tres bocas de 1L se cargó con un producto de reacción nOct_4Sn (400 g obtenido de un ciclo anterior, Oct_4Sn , 87.8% en peso; Oct_3SnCl , 2.5% en peso; $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$, 1.6% en peso), inertizado y se calienta a 75 °C. Se adiciona lentamente SnCl_4 (325 g, 1.25 mol, correspondientes a dos equiv. en Oct_4Sn y un equiv. en Oct_3SnCl) y la suspensión oscura resultante se calentó adicionalmente hasta 130 °C y se agitó durante dos horas a esta temperatura. Se tomó una muestra de la mezcla, se butiló y se analizó por cromatografía de gases. Parte del $\text{Oct}_3\text{SnCl}_3$ se destiló fraccionadamente de la mezcla a 15-18 mbar, 157 a 158 °C. La pureza y la composición del destilado y el residuo destilado se determinaron por análisis de cromatografía de gases después de la alquilación con BuMgCl . Los resultados se enumeran en las Tablas 3 y 4 (ciclo 3).

Cloruro de n-octilmagnesio

Un matraz de tres bocas de 2L se equipó con un embudo de goteo y el refrigerador, se inertizó y cargó con 46.2 g de virutas de magnesio frescas (1.90 mol) y aprox. 2 g de virutas de magnesio que se originan a partir de una síntesis de Grignard-octilo anterior. Una solución de 265 g (1.78 moles) de 1-clorooctano y 475 g de THF se preparó y se cargó en el embudo de goteo. A continuación, se adicionan 125 g de THF al matraz, seguido por 17.0 g (0.11 % en moles) de 1-clorooctano. La mezcla resultante se calentó suavemente hasta que la reacción comenzó (a aproximadamente 40 °C). La temperatura del recipiente se incrementó a 67 °C. A continuación, se inició la adición de la solución cloruro de octilo restante a una velocidad para mantener un reflujo suave. Después de aprox. 45 minutos se completó la adición, y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante otros 60 minutos. La suspensión resultante se deja reposar durante la noche y se decanta el sobrenadante y se almacena para su uso posterior. El título de la solución de Grignard se analizó mediante titulación ácido-base: esperado, 2.05 mol/kg; encontrado, 1.95 mol/kg.

Tetra (n-octil) estaño

Una mezcla de cloruro de dioctilestano (DOTC)/cloruro de monooctilestano (MOTC) (51.6 g, 153 mmol de MOTC y 246 g, 591 mmol de DOTC, 744 mmol de Sn) se cargó en un matraz de 2 L de tres bocas, equipado con embudo de goteo, agitador mecánico, y refrigerador. El embudo de goteo se cargó con 840 g de solución de cloruro de n-octilmagnesio (1.95 mol/kg en THF; 1.64 mmol). La mezcla de octilestano se fundió por calentamiento a 50 °C, se adiciona heptano (86 g) y se inició la adición de la solución de Grignard. La velocidad de adición se ajustó para mantener una temperatura del recipiente por debajo de 70 °C (tiempo de adición total aprox. 90 min.). Después de completar la adición, el embudo de goteo se enjuagó con 150 g de heptano y la suspensión espesa resultante se sometió a reflujo durante otras 2 h. ($T = 76$ °C). A continuación, 190 g del solvente se separaron por destilación a presión atmosférica ($T_{\text{vap}} = 64$ °C). El residuo resultante se enfrió por debajo de 30 °C y luego se adicionó lentamente a un vaso de precipitados de 2 L que contiene 350 g de agua y 25,5 g de ácido clorhídrico al 36% bajo agitación vigorosa. El sistema bifásico resultante se agita durante 15 minutos y después se deja sedimentar. La fase acuosa se retiró y la fase orgánica restante se concentró *in vacuo* para dar 439 g de líquido de color marrón que se analizó por cromatografía de gases después de la alquilación con BuMgCl . Los resultados se recogen en la Tabla 2 (ciclo 3).

Se completó un total de 4 ciclos siguiendo procesos similares. El primer ciclo se inició utilizando Oct_4Sn obtenidos a partir de una fuente comercial. La serie de ciclos que se completó con un quinto ciclo parcial para convertir el residuo rico en $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$ del ciclo 4 de nuevo a Oct_4Sn . Los resultados se recogen en las Tablas 2-4.

Tabla 2. Composición del tetraoctilestano utilizado como material inicial en cada ciclo y su preparación a partir de las fracciones ricas en dicloruro de dioctilestano obtenidos en los ciclos 1-3 (alquilación utilizando RMgCl).

Ciclo (n)	Rendimiento en Sn (%)	Composición de la mezcla de producto (% en peso)			
		Oct ₄ Sn	Oct ₃ SnCl	Oct ₂ SnCl ₂	Otros ^b
1 ^a	-	95.0	-	-	-
2	96.4	96.0	1.6	0.0	2.4
3	98.6	87.8	2.5	1.6	8.1
4	97.9	93.8	1.8	1.2	3.2
5 ^c	98.6	91.7	2.3	3.8	2.1

^a como material inicial se utilizó un grado comercial de Oct₄Sn para el primer ciclo. ^b volátiles no contienen estaño. Sólo se realizó la reacción con tetraoctilestano.

Tabla 3. Resultados de la desproporción de tetraoctilestano con tetracloruro de estaño.

Ciclo (n)	Composición de la mezcla de producto (% en peso)			
	Oct ₃ SnCl	Oct ₂ SnCl ₂	OctSnCl ₃	SnCl ₄
1	0.7	38.3	60.3	0.7
2	0.2	37.8	61.1	0.9
3	0.7	38.8	59.9	0.6
4	< 0.1	38.8	59.1	2.1

5

Tabla 4. Destilación de OctSnCl₃ a partir de la mezcla OctSnCl₃/Oct₂SnCl₂ después de desproporción

Ciclo (n)	Destilado (% en peso)		Composición del residuo (% en peso)		
	Pureza de OctSnCl ₃	Cantidad de OctSnCl ₃ destilado	Oct ₂ SnCl ₂	OctSnCl ₃	Oct ₃ SnCl
1	94.1	82	82.2	17.3	< 0.1
2	98.3	75	73.3	25.9	< 0.1
3	98.0	83	82.0	17.2	< 0.3
4	96.7	75	77.1	21.8	< 0.1

A partir de los datos obtenidos a lo largo de los 4 ciclos se hizo posible calcular un balance molar acumulado y comparar los rendimientos de Sn con las predicciones teóricas para el rendimiento de RSnCl₃ (Y_m (n)) y R₂SnCl₂ (Y_d (n)) como una función del número de ciclos (n) (Tablas 5 y 6). Se utilizan las siguientes definiciones:

10

Rendimiento acumulado de R_2SnCl_2 ($Y_m(n)$) = (cantidad acumulada de OctSnCl_3 destilado)/(cantidad acumulada de SnCl_4 utilizada como material inicial + cantidad acumulada de R_4Sn utilizada como material inicial), todos los valores en moles

destilado)/(cantidad acumulada de R_2SnCl_2 presente en la mezcla de reacción después de la reacción de desproporción), todos los valores en moles

$$\text{Rendimiento teórico de } \text{R}_2\text{SnCl}_2 (Y_{m, \text{teor.}}(n)) = ((\Sigma Y_{\text{dest}}(n) \times 2)/n)/(2+1/n)$$

Rendimiento acumulado de R_2SnCl_2 ($Y_d(n)$) = (cantidad acumulada de $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$ en la parte del residuo de destilación que no se recicla a R_4Sn)/(cantidad acumulada de SnCl_4 utilizada como material inicial + cantidad acumulada de R_4Sn utilizada como material inicial), todos los valores en moles.

$$\text{Rendimiento teórico de } \text{R}_2\text{SnCl}_2 (Y_{d, \text{teor.}}(n)) = ((\Sigma 1 - 1/(1 + 2 \times (1 - Y_{\text{dest}}(n))))/n)/(2+1/n).$$

Σ significa la suma sobre todos los ciclos de reacción n.

A partir de la Tabla 4 y 6 se puede concluir que el nuevo proceso puede proveer R_2SnCl_2 en hasta el 69% de rendimiento de Sn con 94-98% de pureza, mientras que sólo el 55% del rendimiento de Sn habría sido alcanzable si R_2SnCl_2 no se hubiera reciclado.

De acuerdo con lo anterior, se obtuvo R_2SnCl_2 con un rendimiento del 12% en Sn después de 4 ciclos en 73% -82% de pureza con la concentración de R_3SnCl en relación con R_2SnCl_2 muy por debajo de 1% en moles. Un 33% de rendimiento de R_2SnCl_2 en Sn se habría obtenido si R_2SnCl_2 no se hubiera reciclado.

Bajo condiciones de estado estable, la cantidad máxima de R_2SnCl_2 que se puede reciclar a R_4Sn está limitada por la cantidad de R_2SnCl_3 que permanece en el residuo de destilación. Esto se debe a que R_2SnCl_3 también se alquila a R_4Sn .

Existe una estrecha correlación entre $Y_m(n)$ y $Y_{m, \text{teor.}}(n)$. El $Y_m(n)$ máximo alcanzable, predicho por $Y_{m, \text{teor.}}(n)$, es estipulado por el rendimiento de destilación $Y_{\text{dest}}(n)$. Esto puede ser fácilmente concebido por la comparación de $Y_{m, \text{teor.}}(n)$, que se hace igual a $Y_{\text{dest}}(n)$ a valores altos de n (Tabla 6, columna 4). A valores altos de n ($n > 50$) $Y_m(n) \geq 78\%$ se hace posible con un valor máximo de 78.7%.

Existe una relación inversa pero no proporcional entre $Y_a(n)$ y $Y_{\text{dest}}(n)$ que se puede aproximar a valores altos de n por $Y_d(n) = (1 - 1/(1 + 2 \times (1 - Y_{\text{dest}}(n))))/2$ (Tabla 6, columna 6). En el $\langle Y_{\text{dest}} \rangle = 78.7\%$ demostrado se espera que el rendimiento R_2SnCl_2 en Sn estabilice en 15% para valores altos de n ($n > 25$). Esto es significativamente menor que el 33% del rendimiento de R_2SnCl_2 que se obtendría si no se recicló R_2SnCl_2 .

Tabla 5. Balance molar ($R = {}^n\text{Oct}$, alquilación utilizando RMgCl)

Ciclo (n)	En (moles)			Parte de la Fracción de R_2SnCl_2 reciclada a R_4Sn
	R_4Sn	SnCl_4	Sn Total	
1	0.772 ^a	1.547	2.319	69.5%
2	0.667 ^b	1.359	2.026	66.1%
3	0.657 ^b	1.248	1.905	80.3%
4	0.681 ^b	1.317	1.998	80.5%

Tabla 5 (continuación)

Ciclo (n)	Fuera (moles)					
	R ₄ SnCl ₃ en destilado	Fracción de R ₂ SnCl ₂ no utilizado para reciclar a Oct ₄ Sn				
	R ₄ SnCl ₃	R ₂ SnCl ₂	R ₄ SnCl ₃	SnCl ₄	R ₃ SnCl	Sn Total
1	1.269	0.244	0.063	0.002	-	2.245
2	1.017	0.236	0.103	0.003	-	2.015
3	1.061	0.135	0.035	0.001	0.0004	1.913
4	0.976	0.137	0.048	0.003	-	1.927

^a Obtenido de una fuente comercial. ^b Obtenido por alquilación del residuo de destilación del ciclo previo

Tabla 6. Cálculos de rendimiento (R = ⁿOct, alquilación utilizando RMgCl)

Ciclo (n)	Destilado		Residuo de destilación		
	Rendimiento acumulado de R ₄ SnCl ₃ en Sn (Y _m (n)) ^a	Proporción de R ₄ SnCl ₃ destilado (Y _{dest} (n)) ^b	Rendimiento acumulado teórico de R ₄ SnCl ₃ en Sn (Y _{m, teor} (n)) ^c	Rendimiento acumulado de R ₂ SnCl ₂ en Sn (Y _d (n)) ^d	Rendimiento acumulado teórico de R ₂ SnCl ₂ en Sn (Y _{d, teor} (n)) ^e
1	54.7%	81.8%	54.5%	10.5%	8.9%
2	62.2%	75.0%	62.7%	13.0%	12.0%
3	67.9%	82.6%	68.4%	12.5%	12.3%
4	69.2%	75.4%	70.0%	12.0%	13.2%
10			75.0%		13.5%
100			78.4%		14.8%
∞			78.7% ^f		14.9% ^f

^aY_m(n) = (cantidad acumulada de R₄SnCl₃ destilado)/(cantidad acumulada de SnCl₄ utilizada como material inicial + cantidad acumulada de R₄Sn utilizada como material inicial), todos los valores en moles.

^bY_{dest}(n) = (cantidad acumulada de R₄SnCl₃ destilado)/(cantidad acumulada de R₄SnCl₃ presente en la mezcla de reacción después de la reacción de desproporción), todos los valores en moles.

^cY_{m, teor}(n) = ((ΣY_{dest}(n) × 2)/n)/(2 + 1/n), se utilizaron los valores determinados experimentalmente para Y_{dest}(n).

^dY_{d, teor}(n) = (cantidad acumulada de R₂SnCl₂ en la parte del residuo de destilación que no se recicla a R₄Sn)/(cantidad acumulada de SnCl₄ utilizado como material inicial + cantidad acumulada de Oct₄Sn utilizado como material inicial), todos los valores en moles.

^eY_{d, teor}(n) = (Σ (1 - 1/(1 + 2 × (1 - Y_{dest}(n))))/n)/(2 + 1/n), los valores determinados experimentalmente para Y_{dest}(n) fueron utilizados.

^f Se utilizó la media de Y_{dest}(n) en los 4 ciclos (Y_{dest}(n) = 78.7%).

5 **Ejemplo 4. Tricloruro de monoocilestano y dicloruro de dioctilestano a partir de tetraocilestano seguido de alquilación de la fracción que contiene dioctilestano a tetraocilestano utilizando Tri (n-octil) aluminio.**

Desproporcionamiento

Un matraz de fondo redondo se cargó con 451 g de $^{10}\text{Oct}_4\text{Sn}$ (426 g, 746 mmol) y se calienta a 75 °C. Se adicionó SnCl_4 (393 g, 1.509 mol) en 10 min durante el cual la temperatura aumentó a 125 °C. La suspensión oscura resultante se agita durante 3 horas a 130 °C. Una muestra del líquido se butiló utilizando un exceso de BuMgCl en THF seguido por hidrólisis con H_2SO_4 (acuoso) y la composición determinada por cromatografía de gases. SnCl_4 : 2.4 % en peso, $^{10}\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$: 38.8 % en peso, $^{10}\text{Oct}_3\text{SnCl}$: < 0.1 % en peso, Oct_4Sn : < 0.1 % en peso. Se adicionaron otros 5.0 g del $^{10}\text{Oct}_4\text{Sn}$ (4.7 g, 8.3 mmol) a la mezcla que luego se agitó a 130°C por otras 1.5 hrs. La destilación fraccionada (160 °C, 18 mbar) proporciona $^{10}\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$ (376 g) y un residuo (432 g) que se solidificó en enfriamiento a temperatura ambiente. Los resultados se recogen en la Tabla 7.

10 Tetra (n-octil) estaño

$^{10}\text{Oct}_3\text{Al}$ (93.0 g, 254 mmol, 1.01 equiv de Oct-Al por Sn-Cl) se colocó en un matraz de fondo redondo que se enfría en un baño de agua. se adiciona $^{10}\text{Bu}_2\text{O}$ (35.0 g, 269 mmol, 1.06 equiv. por Al) gota a gota en aprox.5 min., durante el cual la temperatura se elevó a 40 °C. La mezcla de $^{10}\text{Oct}_2\text{SnCl}_2/^{10}\text{Oct}_3\text{SnCl}$ (129 g) se colocó en un matraz de fondo redondo que se enfría en un baño de agua. Después, la solución de $^{10}\text{Oct}_3\text{Al}/^{10}\text{Bu}_2\text{O}$ se adiciona a la mezcla de $^{10}\text{Oct}_2\text{SnCl}_2/^{10}\text{Oct}_3\text{SnCl}$ en aprox. 40 min mientras que la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C. La suspensión gris resultante se agita a 80 °C, durante otros 60 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente la mezcla se adiciona lentamente a un matraz agitado que contiene 82 g de agua (la temperatura aumentó a 55 °C). Después de enfriar a temperatura ambiente, se adicionaron hexano (20 g) y agua (10 g) y la fase orgánica se separó. Los volátiles se retiraron *in vacuo* proporcionando 152 g de un líquido turbio de color amarillo claro. Una muestra del líquido se butiló utilizando un exceso de BuMgCl en THF seguido por hidrólisis con H_2SO_4 (acuoso) y la composición se determinó por cromatografía de gases. Los resultados se recogen en la Tabla 8.

Tabla 7. Composición del tetra-octilestaño utilizado como material inicial en el primer ciclo y la preparación de las fracciones ricas en dicloruro di-octilestaño obtenidas en el ciclo 1 (alquilación utilizando R_3Al).

Ciclo (n)	Rendimiento de Sn (%)	Composición de la mezcla de producto (% en peso)			
		Oct_4Sn	Oct_3SnCl	$\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$	Otros ^b
1 ^a	-	94.5	-	-	-
2 _c	80.7	84.4	10.9	1.5	3.2

^a Un grado comercial de Oct_4Sn se usó como material inicial para el primer ciclo. ^b volátiles no contiene estaño. ^c Sólo se realizó la reacción para tetraoctilestaño.

25 Tabla 8. Destilación de $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$ de las mezclas $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2/\text{Oct}_3\text{SnCl}$ después de desproporción

Ciclo (n)	Destilado (% en peso)		Composición del residuo (% en peso)		
	Pureza de $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$	Cantidad de $\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$ destilado	$\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$	Oct_3SnCl	Oct_4Sn
1	98	72.2	72.7	25.0	< 0.1%

De los datos obtenidos, se hizo posible calcular un equilibrio mol y para comparar los rendimientos de Sn con las predicciones teóricas para el rendimiento de R_2SnCl_2 ($Y_m(n)$) y R_3SnCl ($Y_d(n)$) como una función del número de ciclos (n) (Tablas 9 y 10). Al lado de los parámetros previamente definidos n, $Y_m(n)$, $Y_{dest}(n)$, $Y_{m, teor}(n)$, $Y_d(n)$ (véase el ejemplo 3) los siguientes parámetros son se definen para representar la menor eficiencia de la alquilación por R_3Al en comparación con RMgCl :

$$Y_{d, teor}(n) = (\Sigma(1 - 1/(1 + 2[\text{R}_4\text{Sn}]_0 + [\text{R}_3\text{SnCl}]_0 + [\text{R}_2\text{SnCl}_2]_0) - 2([\text{R}_4\text{Sn}]_0 + [\text{R}_3\text{SnCl}]_0)Y_{dest}(n))/Y_{tetra})/(2[\text{R}_4\text{Sn}]_0 + [\text{R}_3\text{SnCl}]_0 + [\text{R}_2\text{SnCl}_2]_0 + 1/n)$$

$[R_4Sn]_0$, $[R_3SnCl]_0$ y $[R_2SnCl_2]_0$ son la respectiva concentración molar de cada compuesto en la corriente de reciclado de R_4Sn que se obtuvo después de la alquilación utilizando R_3Al .

Y_{tetra} = rendimiento de Sn de la síntesis de R_4Sn .

- 5 A partir de las Tablas 8 y 10, se puede concluir que el nuevo proceso puede proveer $RSnCl_3$ en el 48% hasta el 72% de rendimiento de Sn en el 98% de pureza, mientras que el rendimiento sólo el 44% de Sn habría sido alcanzable si R_2SnCl_2 no se hubiera reciclado.

De acuerdo con lo anterior, R_2SnCl_2 se puede obtener en menos de 11% de rendimiento de Sn y en 74% de pureza con la concentración de R_3SnCl en relación con R_2SnCl_2 muy por debajo de 1% en moles. Un 33% de rendimiento de R_2SnCl_2 en Sn se habría obtenido si R_2SnCl_2 no se hubiera reciclado.

- 10 En condiciones de estado estable, la cantidad máxima de R_2SnCl_2 que se puede reciclar a R_4Sn está limitada por la cantidad de $RSnCl_3$ que permanece en el residuo de destilación. Esto se debe también a que $RSnCl_3$ se alquila a R_4Sn .

El $Y_m(n)$ máximo alcanzable, predicho por $Y_{m, teor}(n)$, está dictada por el rendimiento de destilación $Y_{dest}(n)$. Esto puede ser fácilmente concebido por la comparación de $Y_{m, teor}(n)$, que se hace igual a $Y_{dest}(n)$ a valores altos de n (Tabla 9, columna 4). A altos valores de n ($n > 50$) $Y_m(n) \geq 72\%$ se hace posible con un valor máximo de 72.2%.

- 15 Existe una relación inversa pero no proporcional entre $Y_d(n)$ y $Y_{dest}(n)$. En el demostrado $<Y_{dest}> = 72.2\%$, se espera que el rendimiento de R_2SnCl_2 en Sn se estabilice en 10% para valores altos de n ($n > 10$). Este valor se ve afectado por el rendimiento relativamente bajo de Sn de la etapa de alquilación ($Y_{tetra} = 80.7\%$). Se espera que $Y_d(n)$ aumente a un valor máximo de 19% si Y_{tetra} aumentaría a 100%. Este sigue siendo significativamente menor que el 33% de rendimiento de R_2SnCl_2 que se esperaría si R_2SnCl_2 no se recicla.

- 20 Tabla 9. Balance molar ($R = {}^nOct$, alquilación utilizando R_3Al)

Ciclo (n)	En (moles)			Parte de la fracción de R_2SnCl_2 reciclada a R_4Sn
	R_4Sn	$SnCl_4$	Sn Total	
1	0.754 ^a	1.509	2.263	87.0%

Tabla 9 (continuación)

Ciclo (n)	Fuera (moles)					
	$RSnCl_3$ en destilado	Fracción de R_2SnCl_2 no utilizado para reciclar a Oct_4Sn				
	$RSnCl_3$	R_2SnCl_2	$RSnCl_3$	$SnCl_4$	R_3SnCl	Sn Total
1	1.089	0.098	0.041	0.0008	<0.0001	1.988

^a Obtenido de una fuente comercial.

Tabla 10. cálculos de rendimiento ($R = {}^nOct$, alquilación utilizando R_3AL)

Ciclo (n)	Destilado			Residuo de destilación	
	Rendimiento de $RSnCl_3$ en Sn ($Y_m(n)$) ^a	Proporción de $RSnCl_3$ destilado ($Y_{dest}(n)$) ^b	Rendimiento acumulado teórico de $RSnCl_3$ en Sn ($Y_{m, teor}(n)$) ^c	Rendimiento de R_2SnCl_2 en Sn ($Y_d(n)$) ^d	Rendimiento acumulado teórico de R_2SnCl_2 en Sn ($Y_{d, teor}(n)$) ^e
1	48.1%	72.2%	48.2%	4.3%	6.8%
5			65.2%		9.2%

Ciclo (n)	Destilado			Residuo de destilación	
	Rendimiento de RSnCl_3 en $\text{Sn}(Y_m)$ (n) ^a	Proporción de RSnCl_3 destilado ($Y_{\text{dest}}(n)$) ^b	Rendimiento acumulado teórico de RSnCl_3 en $\text{Sn}(Y_m, \text{teor}(n))$ ^c	Rendimiento de R_2SnCl_2 en $\text{Sn}(Y_d)$ (n) ^d	Rendimiento acumulado teórico de R_2SnCl_2 en $\text{Sn}(Y_{d, \text{teor}}(n))$ ^e
10			68.5%		9.7%
100			71.9%		10.2%
∞			72.2% ^f		10.2% ^f

^a $Y_m(n) = (\text{cantidad acumulada de } \text{OctSnCl}_3 \text{ destilado}) / (\text{cantidad de } \text{SnCl}_4 \text{ utilizada como material inicial} + \text{cantidad de } \text{Oct}_4\text{Sn} \text{ utilizada como material inicial})$, todos los valores en moles.

^b $Y_{\text{dest}}(n) = (\text{cantidad acumulada de } \text{RSnCl}_3 \text{ destilado}) / (\text{cantidad acumulada de } \text{RSnCl}_3 \text{ presente en la mezcla de reacción después de la reacción de desproporción})$, todos los valores en moles.

^c $Y_{m, \text{teor}}(n) = ((\sum Y_{\text{dest}}(n) \times 2) / n) / (2 + 1/n)$, se utilizó el valor determinado experimentalmente para $Y_{\text{dest}}(n)$.

^d $Y_d(n) = (\text{cantidad acumulada de } \text{R}_2\text{SnCl}_2 \text{ en la parte del residuo de destilación que no se recicla a } \text{R}_4\text{Sn}) / (\text{cantidad de } \text{SnCl}_4 \text{ utilizado como material inicial} + \text{cantidad de } \text{R}_4\text{Sn} \text{ utilizado como material inicial})$, todos los valores en moles.

^e $Y_{d, \text{teor}}(n) = (\sum (1 - 1/(1 + 2[\text{R}_4\text{Sn}]_0 + [\text{R}_3\text{SnCl}]_0 + [\text{R}_2\text{SnCl}_2]_0 - 2([\text{R}_4\text{Sn}]_0 + [\text{R}_3\text{SnCl}]_0)Y_{\text{dest}}(n)) / Y_{\text{tetra}}) / (2[\text{R}_4\text{Sn}]_0 + [\text{R}_3\text{SnCl}]_0 + [\text{R}_2\text{SnCl}_2]_0 + 1/n)$, Y_{tetra} = rendimiento de Sn de la síntesis de R_4Sn , se utilizó el valor determinado experimentalmente para $Y_{\text{dest}}(1)$.

^f $Y_{\text{dest}}(n) = 72.2\%$ se utilizó.

Aunque se han mostrado y descrito en este documento las realizaciones preferidas de la invención, se entenderá que tales realizaciones se proporcionan solamente a modo de ejemplo. Numerosas variaciones, cambios y sustituciones se ocurrirán a los expertos en la técnica. De acuerdo con lo anterior, se pretende que las reivindicaciones adjuntas cubran todas las variaciones que caigan dentro y alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir trihaluro de monoalquilestano que comprende:
 - (a) poner en contacto el dihaluro de dialquilestano con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetrahaluro de estaño, para formar una mezcla de tetraalquilestano que comprende tetraalquilestano, haluro de trialquilestano, y dihaluro de dialquilestano;
 - (b) hacer reaccionar la mezcla de tetraalquilestano con tetrahaluro de estaño para formar una mezcla de trihaluro de monoalquilestano que comprende trihaluro de monoalquilestano, dihaluro de dialquilestano y opcionalmente haluro de trialquilestano;
 - (c) tratamiento de la mezcla de trihaluro de monoalquilestano para recuperar por separado el trihaluro de monoalquilestano y una corriente de dihaluro de dialquilestano que comprende el dihaluro de dialquilestano y opcionalmente haluro de trialquilestano; y
 - (d) reciclar al menos una porción de la corriente de dihaluro de dialquilestano recuperada en la etapa (c) a la etapa de contacto (a),en donde el dihaluro de dialquilestano es re-alquilado en la etapa (a) ya sea solo o con el tetrahaluro de estaño opcional; y
en donde el alquilo es un alquilo lineal, un alquilo ramificado, o un cicloalquilo.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde 60 a 99% en moles del tetrahaluro de estaño en las etapas (a) y (b) se convierte en trihaluro de monoalquilestano.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde uno o más de los siguientes aplica:
 - (a) la corriente de dicloruro de dialquilestano recuperada en la etapa (c) contiene menos del 5% en moles de cloruro de trialquilestano; y
 - (b) la corriente de dicloruro de dialquilestano recuperada en la etapa (c) contiene menos del 1 % en moles de cloruro de trialquilestano.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el haluro se selecciona del grupo que consiste en fluoruro (F), cloruro (Cl), bromuro (Br), yoduro (I), y astatido (At).
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el haluro es cloruro.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el alquilo comprende de 1 a 20 átomos de carbono.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente de alquilación es un compuesto de trialquilaluminio, en donde opcionalmente uno de los siguientes aplica,
 - (i) el compuesto de trialquilaluminio es tri-n-butilaluminio; o
 - (ii) el compuesto de trialquilaluminio es tri-n-octilaluminio;
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente de alquilación es un compuesto de alquilaluminio C₁ - C₂₀; y
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente de alquilación es un compuesto haluro de alquilmagnesio; en donde opcionalmente, el compuesto de haluro de alquilmagnesio es un compuesto de haluro de alquilmagnesio C₄ - C₁₈; en donde más opcionalmente
 - (i) el compuesto haluro de alquilmagnesio es cloruro de n-butilmagnesio; o
 - (ii) el compuesto haluro de alquilmagnesio es cloruro de n-octilmagnesio.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tetrahaluro de estaño se adiciona en la etapa (b) de tal manera que la reacción exotérmica producida no exceda de 135 °C.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde todo el dihaluro de dialquilestaño en la etapa (d) se recicla a la etapa de contacto (a).
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el haluro es cloruro, el alquilo es butilo, y el proceso es para la producción de tricloruro de monobutilestaño, comprendiendo el proceso:
- 5 (a) poner en contacto dicloruro de dibutilestaño con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetracloruro de estaño, para formar una mezcla de tetrabutilestaño que comprende tetrabutilestaño, cloruro de tributilestaño, y dicloruro de dibutilestaño;
- 10 (b) hacer reaccionar la mezcla de tetrabutilestaño con tetracloruro de estaño para formar una mezcla de tricloruro de monobutilestaño que comprende tricloruro de monobutilestaño, dicloruro de dibutilestaño y opcionalmente cloruro de tributilestaño;
- (c) tratamiento de la mezcla de tricloruro de monobutilestaño para recuperar por separado el tricloruro de monobutilestaño y una corriente de dicloruro de dibutilestaño que comprende el dicloruro de dibutilestaño y opcionalmente cloruro de tributilestaño; y
- 15 (d) reciclar al menos una porción de la corriente de dicloruro de dibutilestaño recuperada en la etapa (c) a la etapa de contacto (a).
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde uno o más de los siguientes aplica,
- (a) el dicloruro de dibutilestaño recuperado en la etapa (c) contiene menos del 5% en moles de cloruro de tributilestaño; y
- (b) el dicloruro de dibutilestaño recuperado en la etapa (c) contiene menos del 1 % en moles de cloruro de tributilestaño.
- 20 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el haluro es cloruro, el alquilo es octilo, y el proceso es para la producción de tricloruro de monooctilestaño, comprendiendo el proceso:
- (a) poner en contacto dicloruro de dioctilestaño con un agente de alquilación y, opcionalmente, tetracloruro de estaño, para formar una mezcla de tetraoctilestaño que comprende tetraoctilestaño, cloruro de trioctilestaño, y dicloruro de dioctilestaño;
- 25 (b) hacer reaccionar la mezcla de tetraoctilestaño con tetracloruro de estaño para formar una mezcla de tricloruro de monooctilestaño que comprende tricloruro de monooctilestaño, dicloruro de dioctilestaño y opcionalmente cloruro de trioctilestaño;
- (c) tratamiento de la mezcla de tricloruro de monooctilestaño, para recuperar por separado el tricloruro de monooctilestaño y una corriente de dicloruro de dioctilestaño que comprende el dicloruro de dioctilestaño y
- 30 opcionalmente cloruro de trioctilestaño; y
- (d) reciclar al menos una porción de la corriente de dicloruro de dioctilestaño recuperada en la etapa (c) a la etapa de contacto (a).
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el dicloruro de dioctilestaño recuperado en la etapa (c) contiene menos del 1 % en moles de cloruro de trioctilestaño.

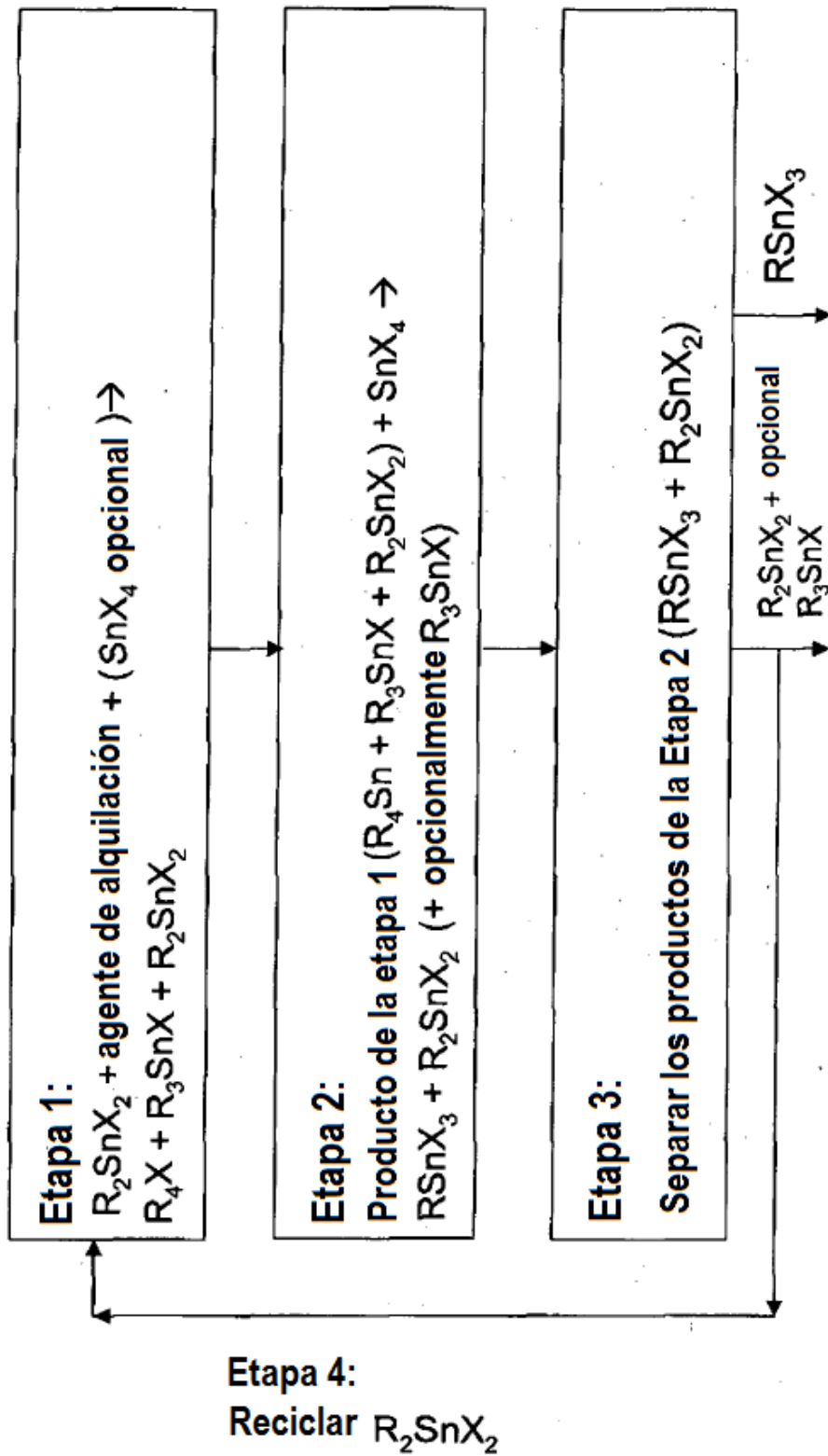


Figura 1

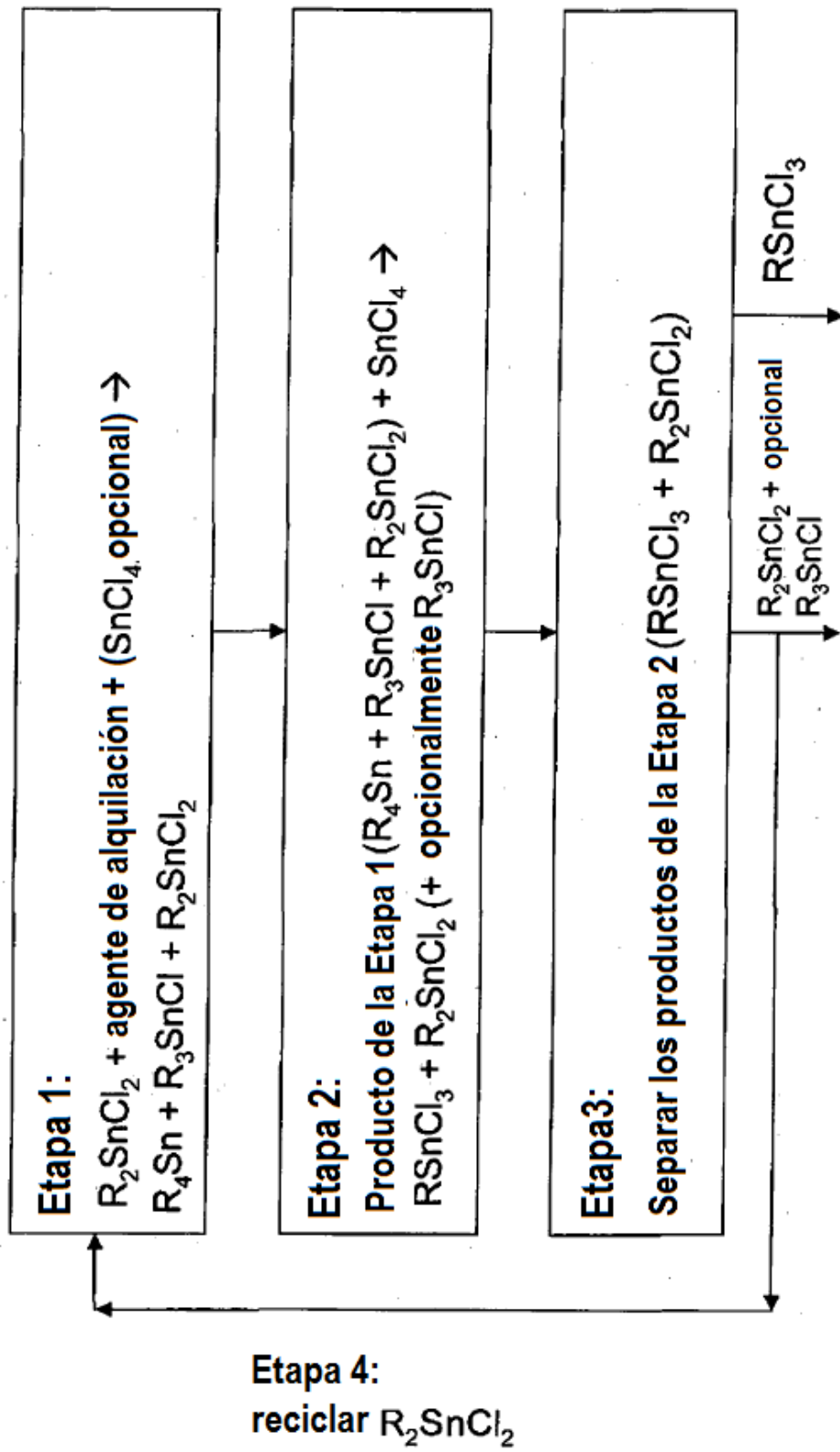


Figura 2

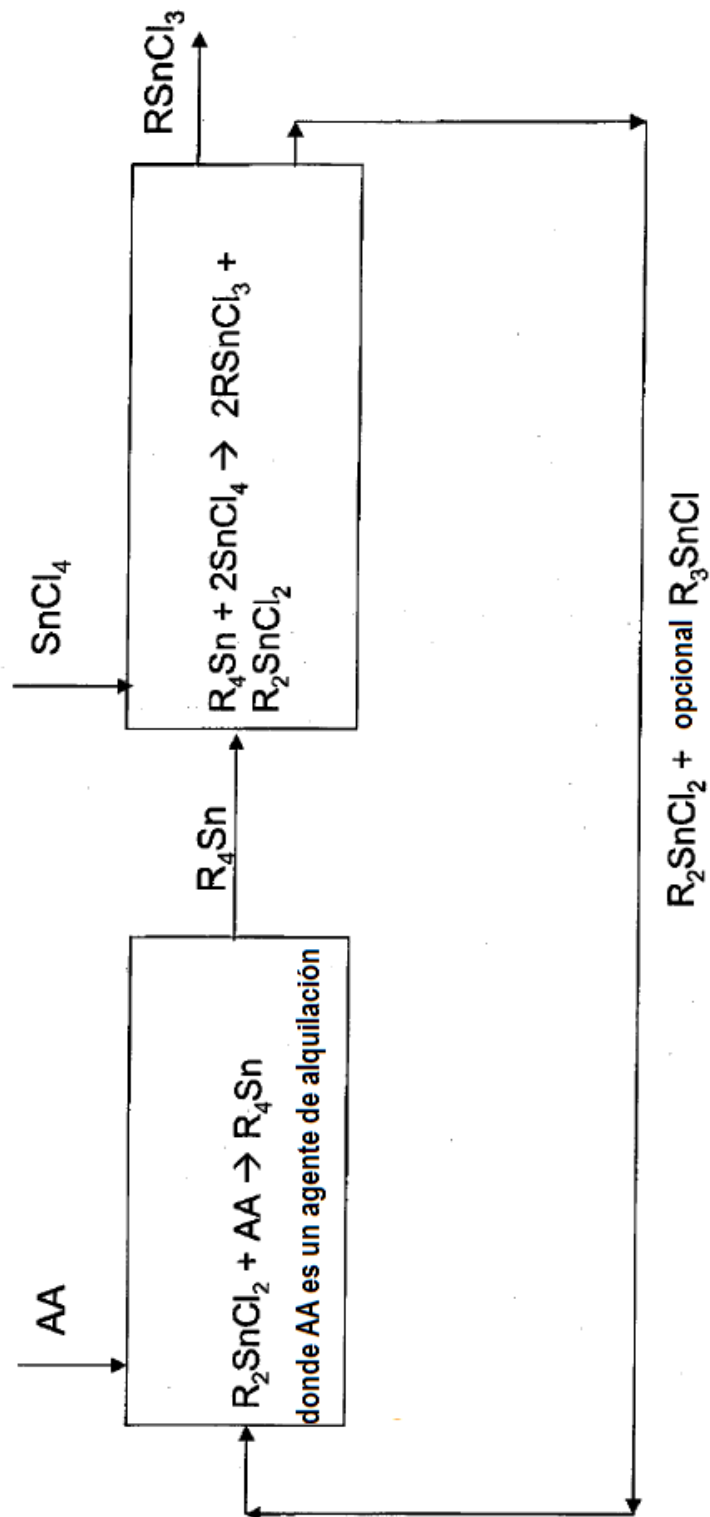


Figura 3

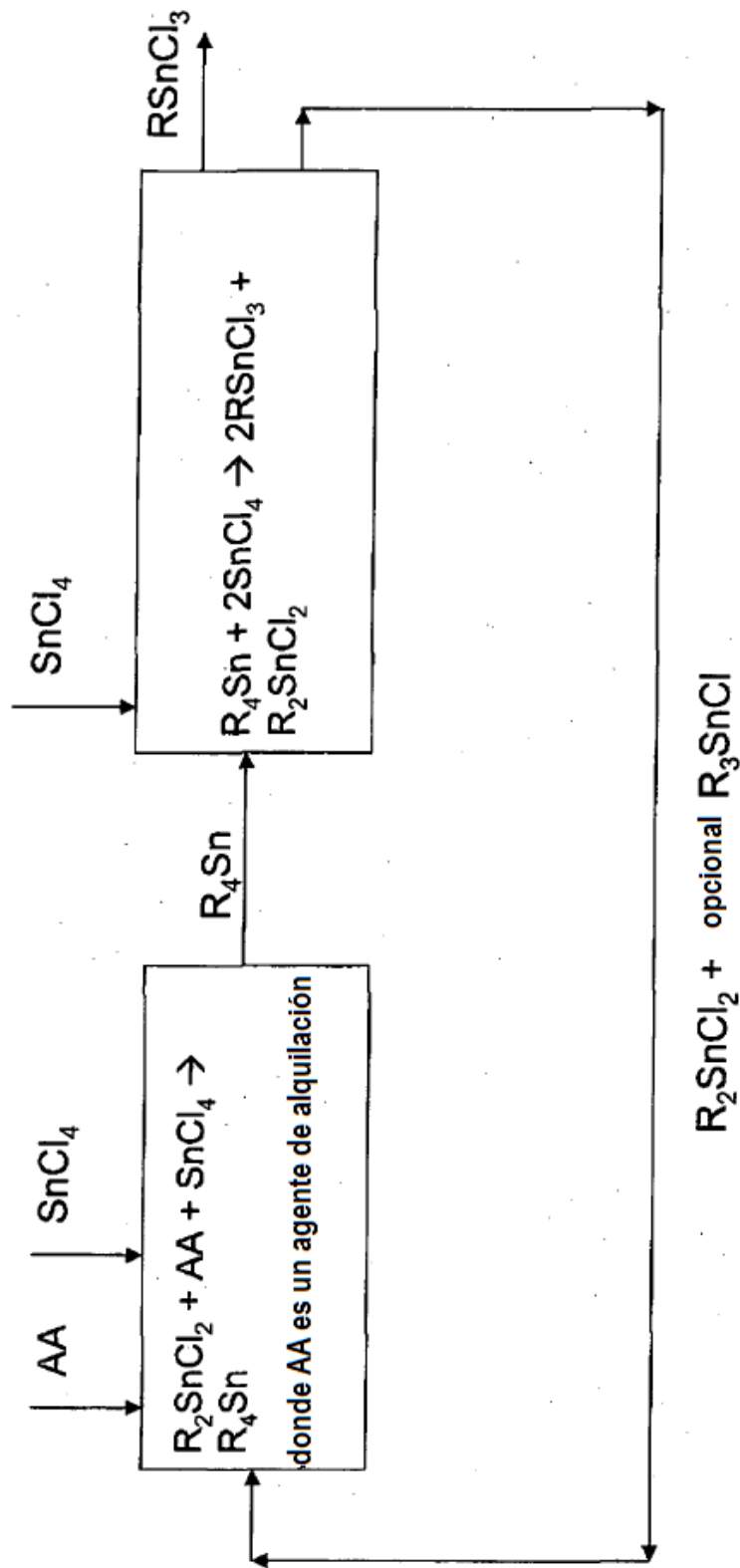


Figura 4