

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 933**

51 Int. Cl.:

**C01G 19/02** (2006.01)

**B01D 37/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2012 PCT/US2012/022821**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12103396**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2012 E 12739986 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2668136**

54 Título: **Método para la preparación de óxido estannoso de alta pureza**

30 Prioridad:

**27.01.2011 US 201161436695 P**

**06.09.2011 US 201161531447 P**

**26.01.2012 US 201213358561**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.07.2018**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (25.0%)**

**115 Tabor Road**

**Morris Plains, NJ 07950, US;**

**WERNER, CHRISTIAN (25.0%);**

**STEINBERG, CHRISTOPH (25.0%) y**

**MAURER, JESSICA (25.0%)**

72 Inventor/es:

**WERNER, CHRISTIAN;**

**STEINBERG, CHRISTOPH;**

**MAURER, JESSICA y**

**ZUMAQUE, HARRY**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 675 933 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

Método para la preparación de óxido estannoso de alta pureza

Referencias cruzadas a las solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud se refiere tanto al beneficio de prioridad de la solicitud provisional de patente de EE. UU. núm. 61/436,695, presentada el 27 de enero de 2011 y que reivindica como a la solicitud provisional de patente de EE. UU. núm. 61/531,447, presentada el 6 de septiembre de 2011.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar óxido de estaño (II) de alta pureza con bajas emisiones de radiación alfa.

10 Antecedentes de la invención

Para la fabricación de la siguiente generación de chips informáticos, circuitos integrados (CI), los métodos litográficos estándar no son adecuados. Reducir el tamaño de la estructura no es factible debido a los efectos cuánticos y a la interferencia entre los elementos conductores individuales. Así, la industria electrónica ha ideado los denominados chips 3-D o chips obtenidos por la tecnología Flip chip. Estos consisten en varios chips, CI, apilados. 15 La distancia reducida entre los elementos permite procesadores más rápidos, más complejos y más compactos. Se espera que el crecimiento del mercado en dichos chips sea exponencial, ya que cada vez más productos electrónicos requieren componentes más pequeños con mayor potencia de procesamiento, por ejemplo, ordenadores, teléfonos móviles y otros dispositivos electrónicos de consumo portátiles.

Estos elementos apilados tienen que unirse por soldadura, dentro de tolerancias muy exigentes y de tal manera que 20 no afecten a la función del elemento del CI. La soldadura se consigue usando compuestos de estaño (Sn) o plomo (Pb) como soldaduras. La distancia reducida entre chips CI apilados, sin embargo, constituye un riesgo considerable de que pueda producirse un error leve debido a la influencia de los rayos alfa de los materiales en los alrededores del chip CI. De acuerdo con esto, el material de soldadura y las capas funcionales adicionales depositadas en los dispositivos electrónicos antes o después de la soldadura deben ser «de bajo alfa», como se conoce en la técnica, 25 que significa que no emite radiación alfa (técnicamente, núcleos de helio cargados,  $\text{He}^{2+}$ ). Esto significa asegurar que, en el caso de Sn, deben usarse Sn y compuestos de Sn de muy alta pureza, sin contaminación con Pb puesto que el Pb tiene un isótopo que se desintegra a través de polonio, que es un emisor alfa. Otros contaminantes emisores alfa típicos son uranio y torio, que también deben reducirse a un contenido mínimo.

El óxido estannoso ( $\text{SnO}$ ) es un compuesto de estaño usado, por ejemplo, durante la fabricación de chips CI. Como 30 se describe en la patente de EE. UU. 2010/0116674 y en las patentes citadas en la misma, los dispositivos electrónicos son galvanizados con Sn o aleaciones a base de Sn. Se usan disoluciones ácidas de compuestos de estaño (II) para el procedimiento de galvanización. La cantidad de Sn depositada en las partes del componente requiere que se reponga de manera regular o continua para permitir una operación constante sin variación de la calidad. La patente de EE. UU. 2010/0116674 explica por qué el  $\text{SnO}$  es la mejor fuente de Sn (II) para esa 35 aplicación.

Un método indicado previamente para preparar óxido estannoso comprende hacer reaccionar una disolución acuosa 40 ácida de sal estannosa y una disolución de hidróxido alcalino a un pH de 11-12.5. Después se añade un carbonato alcalino a la mezcla para proporcionar óxido estannoso. Véase la patente japonesa JP 3223112 A. Sin embargo, llevar a cabo la reacción del hidróxido alcalino con el medio ácido de sal estannosa en el agua da como resultado impurezas, tales como los aniones de la sal estannosa, que residen en el producto final. Además, los altos niveles de pH producen óxido estannoso de baja pureza, como ocurre con la adición del carbonato alcalino, que introduce contaminación por cationes extraños.

La preparación solvotérmica de polvos de óxido estannoso la describen Zhaohui Han et al., en Materials Letters 48 (2001) 99-103.

45 De acuerdo con esto, para ciertas aplicaciones tales como en galvanización de chips CI apilados, el  $\text{SnO}$  debe ser altamente puro, que incluye que esté esencialmente exento de aniones corrosivos, tales como haluro, esencialmente exento de impurezas de metales traza y esencialmente exentos de emisores de radiación alfa, como se comentó anteriormente. Además, es esencial tener una baja concentración en óxido estannoso ( $\text{SnO}_2$ ), puesto que el  $\text{SnO}_2$  no se disuelve en la mayoría de los ácidos usados en los baños de galvanización. En su lugar, todo óxido estannoso 50 presente forma sedimento en el baño, que requiere un medio mecánico potencialmente problemático para su eliminación. La presente invención trata estas necesidades, entre otras.

Sumario de la invención

Se proporciona en la presente memoria un método según la reivindicación 1 para la preparación de óxido estannoso

de alta pureza que comprende: (a) hacer reaccionar una sal de estaño con un ácido dicarboxílico  $C_{2-12}$  en fase acuosa para formar una suspensión que comprenda un complejo de dicarboxilato de estaño; (b) lavar el complejo de dicarboxilato de estaño con agua para obtener una disolución de lavado que comprenda un complejo de dicarboxilato de estaño lavado esencialmente exento del anión de la sal de estaño y (c) hacer reaccionar el complejo de dicarboxilato de estaño lavado con una base para formar SnO de alta pureza, en donde el SnO de alta pureza presenta un recuento de la radiación alfa menor que aproximadamente  $0.002 \text{ cph/cm}^2$ .

En algunas realizaciones, la sal de estaño se prepara disolviendo metal de estaño de alta pureza en un ácido no oxidante de alta pureza. En algunas otras realizaciones, el método comprende además la etapa de aislar el complejo de dicarboxilato de estaño por filtración previa a la etapa de lavado del complejo de dicarboxilato de estaño. En algunas realizaciones, el método comprende además la etapa de aislar el SnO de alta pureza por filtración y secar opcionalmente el SnO de alta pureza a vacío a una temperatura de desde aproximadamente  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En algunas realizaciones preferidas, el SnO de alta pureza comprende SnO en una cantidad de desde aproximadamente 99.85 % en peso, excluyendo  $\text{SnO}_2$ . Preferiblemente, el SnO de alta pureza comprende  $\text{SnO}_2$  en una cantidad menor que aproximadamente 1 % en peso.

#### Descripción detallada de realizaciones preferidas

Los solicitantes han descubierto sorprendentemente un método para la preparación de SnO de alta pureza con bajas emisiones alfa. Más en particular, los solicitantes han descubierto un método para preparar SnO de alta pureza sin la necesidad de ajustar la disolución de reacción a un pH alto, que afecta negativamente a la calidad del producto de SnO. Aunque no se desea estar ligados a la teoría, los solicitantes creen que la formación de un complejo de dicarboxilato de estaño produce una suspensión, que permite la eliminación de impurezas no deseadas encontradas en los materiales de partida, en particular aquellas que son emisoras alfa, por precipitación o cristalización. Puesto que esta etapa evita altos niveles de pH, se evita la reacción secundaria no deseada a  $\text{SnO}_2$ . Además, esta etapa elimina en gran parte cualquier anión extraño.

Como se entiende normalmente en las técnicas químicas, el término «óxido estannoso» se refiere a óxido de estaño (II), SnO; «óxido estánico» se refiere a óxido de estaño (IV),  $\text{SnO}_2$ . Para el fin de la presente invención, los términos «alta pureza» y «altamente puro» incluyen una pureza de al menos aproximadamente un 99 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente un 99.5 %, más preferiblemente al menos aproximadamente un 99.85 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente un 99.9 % en peso, incluso más preferiblemente al menos un 99.99 % e incluso más preferiblemente al menos un 99.999 % en peso, excluyendo cualquier  $\text{SnO}_2$  presente. Para el fin de la invención, el término «esencialmente exento» significa que contiene menos de un 1 % en peso, preferiblemente menos de un 0.1 %, más preferiblemente menos de un 0.5 %, aún más preferiblemente menos de un 0.01 % e incluso más preferiblemente menos de un 0.001 % en peso, excluyendo  $\text{SnO}_2$ . El contenido de  $\text{SnO}_2$  es menor que un 10 % en peso, preferiblemente menor que un 5 %, más preferiblemente menor que un 1 %, aún más preferiblemente menor que un 0.1 % y lo más preferiblemente menor que un 0.01 % en peso. En una realización preferida de la invención, el contenido de  $\text{SnO}_2$  es menor que aproximadamente un 1 % en peso. Con respecto a contaminación por emisores alfa, el óxido estannoso de alta pureza de la presente invención preferiblemente presenta un recuento de radiación menor que 0.002 cuentas por hora por  $\text{cm}^2$ .

De acuerdo con esto, se proporciona en la presente memoria un método para la preparación de SnO de alta pureza que comprende: (a) hacer reaccionar una sal de estaño con un ácido dicarboxílico  $C_{2-12}$  en la fase acuosa para formar una suspensión que comprende un complejo de dicarboxilato de estaño; (b) lavar el complejo de dicarboxilato de estaño con agua para obtener una disolución de lavado que comprende un complejo de dicarboxilato de estaño lavado esencialmente exento del anión de la sal de estaño y (c) hacer reaccionar el complejo de dicarboxilato de estaño lavado con una base para formar un SnO de alta pureza emisor de alfa bajo. Preferiblemente, el SnO de alta pureza emite radiación alfa en una cantidad menor que aproximadamente  $0.02 \text{ cph/cm}^2$ , preferiblemente menor que aproximadamente  $0.01 \text{ cph/cm}^2$ , más preferiblemente menor que aproximadamente 0.005, aún más preferiblemente menor que aproximadamente  $0.002 \text{ cph/cm}^2$  e incluso más preferiblemente menor que  $0.001 \text{ cph/cm}^2$ .

La sal de estaño es soluble en disolución. En algunas realizaciones preferidas, la sal de estaño se selecciona del grupo que consiste en  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$  y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de sales de estaño adecuadas son fácilmente evidentes y conocidas para los expertos en la materia.

Los ácidos dicarboxílicos de la presente invención comprenden ácidos dicarboxílicos que contienen de 2 a 12 átomos de carbono y preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono. En algunas realizaciones preferidas, el ácido dicarboxílico puede ser un ácido hidroxidicarboxílico, tal como ácido tartárico y ácido málico. En algunas realizaciones preferidas, los ácidos dicarboxílicos de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico y mezclas de los mismos. Aunque no se desea estar ligados a la teoría, los solicitantes creen que a medida que disminuye la solubilidad del ácido dicarboxílico, también disminuye el rendimiento de producto específico. A su vez, se cree que los ácidos dicarboxílicos de cadena corta (es decir,  $C_{2-12}$ ) serán más aptos para formar un compuesto cristalino con Sn (II), que permite una purificación menos

engorrosa del complejo Sn-ácido dicarboxílico.

5 En algunas realizaciones, la etapa de hacer reaccionar la sal de estaño con un ácido dicarboxílico se lleva a cabo a un pH bajo, preferiblemente a un pH bajo que sea menor que aproximadamente 5, más preferiblemente a un pH que sea menor que aproximadamente 3 e incluso más preferiblemente a un pH que sea menor que o a un pH de aproximadamente 1. La reacción de la sal de estaño con un ácido dicarboxílico también puede llevarse a cabo con agitación continua durante aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas con calor, a una temperatura de desde aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C, preferiblemente de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 80 °C e incluso más preferiblemente a aproximadamente 60 °C.

10 En algunas realizaciones, el complejo de dicarboxilato de estaño se lava y se decanta para obtener el complejo de dicarboxilato de estaño lavado. En algunas realizaciones, el complejo de dicarboxilato de estaño se aísla previamente a la etapa de lavado. Preferiblemente, el aislamiento del complejo de dicarboxilato de estaño se consigue por filtración o centrifugación. Otros métodos de aislamiento son conocidos para los expertos en la materia.

15 El complejo de dicarboxilato de estaño lavado está esencialmente exento del anión de la sal de estaño. Para los fines de la presente invención, "esencialmente exento" significa que el complejo de dicarboxilato de estaño lavado contiene menos de aproximadamente un 1 % en peso del anión. Preferiblemente, el complejo de dicarboxilato de estaño contiene menos de aproximadamente un 0.1 % en peso, más preferiblemente menos de aproximadamente un 0.5 % en peso e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente un 0.01 % en peso del anión. La etapa de lavar el dicarboxilato de estaño continúa hasta que la disolución de lavado tiene un pH neutro.

20 En algunas realizaciones, la base usada para reaccionar con el complejo de dicarboxilato de estaño lavado es cualquier compuesto que aumente la mezcla que comprenda el complejo de dicarboxilato de estaño lavado a un pH bajo de al menos 5. Preferiblemente, la base es soluble en agua en la forma neutra y protonada y es de alta pureza y baja toxicidad. En algunas realizaciones preferidas, la base se selecciona del grupo que consiste en amoníaco acuoso, carbonato de amonio y urea. Otros ejemplos de bases adecuadas serán conocidos para los expertos la materia. Preferiblemente, la base no es una base alcalina. Aunque no se desea estar ligados a la teoría, los solicitantes creen que el uso de una base alcalina introducirá contaminación por cationes extraños. En algunas realizaciones, la etapa de hacer reaccionar el complejo de dicarboxilato de estaño lavado con una base se lleva a cabo a un pH que es próximo a neutro, preferiblemente en un intervalo de pH de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 8 y más preferiblemente en un intervalo de pH de desde aproximadamente 6 a aproximadamente 7. La etapa de hacer reaccionar el complejo de dicarboxilato de estaño lavado con una base también puede llevarse a cabo con agitación continua a una temperatura de desde aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C, preferiblemente de desde aproximadamente 40 °C a aproximadamente 65 °C.

35 En algunas realizaciones, la sal de estaño se prepara disolviendo metal de estaño de alta pureza en un ácido no oxidante de alta pureza. Un ácido no oxidante es cualquier compuesto o ion que disuelva metal de estaño, con generación de hidrógeno o con ayuda de un oxidante, como oxígeno. En algunas realizaciones preferidas, los ácidos adecuados son ácidos de Brønsted-Lowry suficientemente fuertes para disolver estaño con ayuda de un oxidante y/o temperatura elevada y formará una sal de estaño soluble. En algunas realizaciones preferidas, el anión del ácido no oxidante es el mismo que el anión de la sal de estaño. Por ejemplo, si  $\text{SnCl}_2$  es la sal de estaño de partida deseada, un ácido no oxidante adecuado puede ser HCl. Preferiblemente, el ácido no oxidante se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido fluorobórico y ácido metanosulfónico.

40 En algunas realizaciones, el SnO de alta pureza se aísla y se seca. El aislamiento del SnO de alta pureza puede conseguirse, por ejemplo, por filtración o centrifugación. Otros métodos de aislamiento son conocidos para los expertos en la materia. El secado del SnO de alta pureza puede conseguirse, por ejemplo, por calentamiento del SnO de alta pureza a una temperatura de desde aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 48 horas. Preferiblemente, el secado se llevará a cabo a vacío o en una atmósfera de gas inerte.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para el fin de ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma.

Ejemplo 1. Producción de oxalato de estaño (II) por reacción de ácido oxálico y cloruro de estaño (II)

50 En un vaso de precipitados de 600 mL, se disolvieron aproximadamente 63 g de ácido oxálico dihidratado de alta pureza en aproximadamente 150 g de agua destilada, calentando a aproximadamente 60 °C, proporcionando una disolución incolora clara. Se añadieron gota a gota con agitación aproximadamente 211.5 g de una disolución acuosa de cloruro de estaño (II) de alta pureza (aproximadamente 44.8 % de  $\text{SnCl}_2$ ; máximo de acidez de libre del 10 %) a una temperatura de aproximadamente 60 °C durante un periodo de aproximadamente 1 hora. La disolución resultante era muy ácida (pH aproximadamente 1). Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (aproximadamente 26 °C) durante aproximadamente 60 minutos y se retiraron por filtración los cristales blancos groseros de oxalato de

estaño (II). Se enjuagó el sólido con un total de aproximadamente 500 mL de agua destilada en pequeñas porciones, hasta que quedó esencialmente exento de ion cloruro. Del líquido filtrado se aislaron unos 3.5 g de producto adicionales. El rendimiento total después de secado al vacío fue aproximadamente 77.4 g.

#### Análisis de Sn total

- 5 Se midió el contenido de Sn total por valoración complexométrica. Se añadieron aproximadamente 0.25 g del producto secado al vacío en un matraz Erlenmeyer de 300 mL. Se añadieron aproximadamente 25 mL de IDRANAL III, 0.1 M, y se calentó la mezcla a ebullición hasta que se formó una disolución clara. Se diluyó la disolución con 150 ml de agua y se enfrió a temperatura ambiente. Se ajustó el pH a aproximadamente 5-6 con hexametilentetramina y se valoró por retroceso la disolución con una disolución patrón de sulfato de zinc 0.1 M a un punto final de naranja de xilenol. Se determinó que el contenido de Sn total era aproximadamente un 55.4 % en peso.

#### Análisis de estaño (II)

- 15 Se realizó análisis de estaño (II) por valoración yodométrica. Se añadieron aproximadamente 50 ml de disolución patrón de yodo (aproximadamente 0.05 M) a aproximadamente 0.25 g del producto secado a vacío en un matraz cónico de 300 mL. Se añadieron aproximadamente 2 mL de ácido clorhídrico aproximadamente al 25 % y se selló inmediatamente el matraz con un tapón. Se disolvió la mezcla usando ultrasonidos en 1 minuto. Después se valoró el yodo residual con disolución patrón de tiosulfato de sodio 0.1 M. Se determinó que el contenido de estaño (II) era aproximadamente un 54.9 % en peso.

#### Ejemplo 2. Producción de oxalato de estaño (II) por reacción de ácido oxálico y tetrafluoroborato de estaño (II)

- 20 En un vaso de precipitados de 600 mL se disolvieron aproximadamente 63 g de ácido oxálico dihidratado de alta pureza en aproximadamente 150 g de agua destilada, calentando a aproximadamente 60 °C, proporcionando una disolución incolora clara. Se añadieron gota a gota aproximadamente 329.1 g de una disolución acuosa de tetrafluoroborato de estaño (II) de alta pureza (aproximadamente un 44.4 % de  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ ) con agitación a la disolución a una temperatura de aproximadamente 60 °C durante un periodo de aproximadamente 1 hora. La disolución resultante era muy ácida (pH aproximadamente 1). Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se agitó a esa temperatura durante aproximadamente 60 minutos. Se retiraron por filtración los cristales blancos de oxalato de estaño (II). Se enjuagó el sólido con un total de aproximadamente 500 mL de agua destilada en pequeñas porciones, hasta que fue neutro. El rendimiento total de oxalato de estaño (II), después de secado a vacío, fue aproximadamente 108.9 g. Se determinó que los contenidos de Sn total y estaño (II) eran aproximadamente un 52.3 % y aproximadamente un 52.0 %, respectivamente. Como anteriormente, se midió el contenido de Sn total por valoración complexométrica y se determinó el contenido de estaño (II) por valoración yodométrica.

#### Ejemplo 3. Producción de óxido de estaño (II) por reacción de oxalato de estaño con amoníaco acuoso.

- 35 En un vaso de precipitados de 500 mL se mezclaron aproximadamente 95 g de oxalato de estaño (II) como se produjeron en el ejemplo 1 o 2 con aproximadamente 300 g de agua destilada para formar una suspensión blanca. Se añadieron aproximadamente 58.5 g de amoníaco acuoso ( $\text{NH}_3$  al 25 %) durante aproximadamente 15 minutos. Se elevó la temperatura a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 20 minutos y se mantuvo a esa temperatura durante unos 30 minutos adicionales. Se dejó sedimentar el precipitado negro de  $\text{SnO}$  y se separó por decantación la mayor parte del líquido. Se añadieron unos 150 g adicionales de agua destilada caliente a la suspensión de  $\text{SnO}$  y se separó por decantación. Se retiró por filtración el  $\text{SnO}$  y se lavó con 500 mL de agua destilada. El rendimiento total después de secado fue 55.4 g. Se determinó que los contenidos de Sn total y estaño (II), como anteriormente, eran 88.05 % y 86.5 %, respectivamente.

#### Ejemplo 4. Producción de oxalato de estaño (II) por reacción de oxalato de amonio y cloruro de estaño (II)

- 45 En un vaso de precipitados de 1000 mL se preparó una disolución de oxalato de amonio adicionando 63 g de ácido oxálico y 68 g de disolución de amoníaco ( $\text{NH}_3$  al 25 %) a 450 g agua destilada a 60 °C. A esto se añadieron gota a gota con agitación 225,6 g de una disolución acuosa de cloruro de estaño (II) de alta pureza ( $\text{SnCl}_2$  al 42.1 %; 8.5 % de ácido libre), a aproximadamente 60 °C, durante un periodo de aproximadamente 45 minutos. La disolución resultante era ácida (pH 1 - 2). Se enfrió la mezcla a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) durante aproximadamente 60 min y se retiraron por filtración los cristales blancos groseros de oxalato de estaño (II). Se enjuagó el sólido con un total de aproximadamente 800 mL de agua destilada en pequeñas porciones, hasta que estuvo esencialmente exento de ion cloruro. El rendimiento total después de secado a vacío fue aproximadamente 96.9 g. Se determinó que los contenidos de Sn total y estaño (II) fueron 54.0 % y 53.7 %, respectivamente.

#### Ejemplo 5. Producción de óxido de estaño (II) por reacción de oxalato de estaño con amoníaco acuoso.

Se mezcló una suspensión de aproximadamente 9.31 kg de ácido oxálico dihidratado en aproximadamente 66 kg de agua (desionizada) con aproximadamente 10.06 kg de disolución de amoníaco (25 %) durante aproximadamente 60 minutos. Se elevó la temperatura a aproximadamente 60 °C. Se añadieron gradualmente aproximadamente 40.70 kg

de disolución de cloruro de estaño (contenido de aproximadamente un 34.4 %) a la disolución durante 50 minutos con agitación continua. Fue visible un precipitado blanco después de que se añadiera un cuarto de la disolución de cloruro de estaño. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 30 minutos a 65 °C, seguido por enfriamiento a aproximadamente 22 °C en aproximadamente 14 horas. Se separó oxalato de estaño del líquido por filtración a vacío. Se lavó con 176 kg de agua desionizada. Se recuperaron aproximadamente 17 kg de oxalato de estaño y se suspendieron en aproximadamente 47.8 kg de agua. Se añadieron aproximadamente 9.34 kg de disolución de amoníaco (25 %) durante un periodo de aproximadamente 15 minutos. Se elevó la temperatura a aproximadamente 45 °C y la suspensión se volvió de color negro. Después de agitar durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 58 °C, se separó SnO en un filtro de presión. Se lavó el SnO sólido dos veces con aproximadamente 33 kg de agua caliente y una vez con aproximadamente 110 kg de agua fría. Se secó el óxido de estaño a vacío a 80 °C. El rendimiento fue 12.7 kg de SnO. La analítica reveló una pureza química de >99,99 % y un valor  $\alpha$  de <0.002 cts/cm<sup>2</sup>/h.

#### Ejemplo 6. Producción de óxido de estaño (II) por reacción de oxalato de estaño con amoníaco acuoso

Se mezcló una suspensión de aproximadamente 390 kg de ácido oxálico dihidratado en aproximadamente 1300 kg de agua (desionizada) con aproximadamente 408 kg de disolución de amoníaco (25 %) durante aproximadamente 60 minutos. La temperatura se elevó a aproximadamente 65 °C. Se añadieron gradualmente aproximadamente 1200 kg de disolución de cloruro de estaño (contenido del 43.9 %) a la disolución durante 3 horas con agitación continua. Un precipitado blanco fue visible después de que se añadiera un cuarto de la disolución. Se agitó la suspensión durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 60 °C, seguido por enfriamiento a aproximadamente 25 °C. Se purificó oxalato de estaño por decantación 4 veces. Se diluyó la suspensión de oxalato de estaño purificada con agua adicional a aproximadamente 2000 kg. En 1,5 horas, se añadieron aproximadamente 348 kg de disolución de amoníaco (25 %). Se elevó la temperatura a aproximadamente 40 °C. La suspensión se volvió una suspensión negra. Después de agitar durante aproximadamente 1.5 horas a 65 °C, se dejó sedimentar el SnO. La disolución de oxalato de amonio se separó por decantación y se lavó el sólido tres veces con agua caliente. Se separó por centrifugación el óxido de estaño lavado a 42 rad/s (400 rpm) y se lavó además durante centrifugación durante aproximadamente 30 minutos. Después de presecado en la centrifuga, se secó el óxido de estaño a vacío a aproximadamente 100 °C durante 12 horas. Se recuperaron aproximadamente 320 kg de óxido de estaño. La analítica reveló una pureza química de >99,99 % y un valor  $\alpha$  de <0.002 cts/cm<sup>2</sup>/h.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la preparación de SnO que comprende:
- (a) hacer reaccionar una sal de estaño con un ácido dicarboxílico  $C_{2-12}$  en fase acuosa para formar una suspensión que comprende un complejo de dicarboxilato de estaño;
- 5 (b) lavar el complejo de dicarboxilato de estaño con agua para obtener una disolución de lavado y un complejo de dicarboxilato de estaño lavado en donde una concentración del anión de la sal de estaño en el complejo de dicarboxilato de estaño lavado es menor que un 1 % en peso, en donde el lavado del complejo de dicarboxilato de estaño continúa hasta que la disolución de lavado presenta un pH neutro y
- (c) hacer reaccionar el complejo de dicarboxilato de estaño lavado con una base para formar SnO,
- 10 en donde el SnO presenta un recuento de radiación alfa menor que  $0.002 \text{ cph/cm}^2$  y en donde el SnO presenta una pureza de al menos un 99 % en peso, excluyendo cualquier SnO<sub>2</sub> presente.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la sal de estaño se selecciona del grupo que consiste en SnCl<sub>2</sub>, Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y mezclas de los mismos.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el ácido dicarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico y mezclas de los mismos.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en donde la base se selecciona del grupo que consiste en amoníaco acuoso, carbonato de amonio y urea.
5. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de lavar el dicarboxilato de estaño continúa hasta que la concentración del anión de la sal de estaño en el complejo de dicarboxilato de estaño lavado es menor que un 0.1 % en peso.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de aislar el complejo de dicarboxilato de estaño por filtración previa a la etapa de lavado del complejo de dicarboxilato de estaño.
7. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de aislar el SnO por filtración.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el SnO comprende SnO<sub>2</sub> en una cantidad menor que un 1 % en peso.
- 25 9. El método de la reivindicación 1, en donde el SnO comprende SnO en una cantidad de un 99.85 % en peso, excluyendo SnO<sub>2</sub> y en donde el SnO comprende SnO<sub>2</sub> en una cantidad menor que un 1 % en peso.